

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO ARGILAS ANIÔNICAS TIPO
HIDROTALCITA

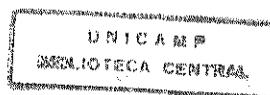
Autora: Rita de Cássia dos Santos Andrade

Orientador: Prof. Dr. Renato Sprung

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Março de 1997

Campinas - SP



03 8/4 7 2020

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	An 24r
V. Es.	
TOMBO B.º	34425
PRDC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	06/07/98
N.º CPD	

CM-00112852-1

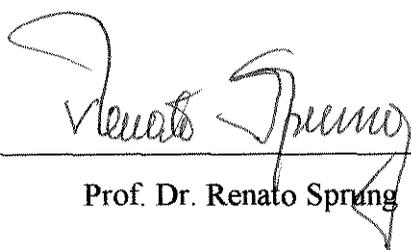
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

An24r Andrade, Rita de Cássia dos Santos
Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita / Rita de Cássia dos Santos
Andrade.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Renato Sprung.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

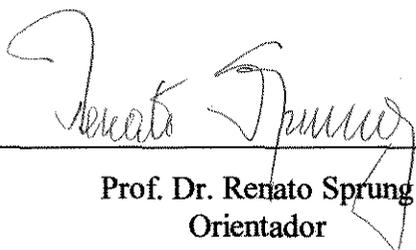
1. Argila. 2. Cromo-compostos. 3. Troca iônica. I. Renato Sprung. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado apresentada por Rita de Cássia dos Santos Andrade e aprovada pela banca examinadora em 12 de março de 1997.

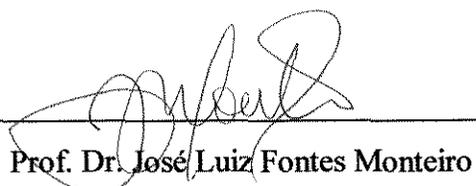


Prof. Dr. Renato Sprung

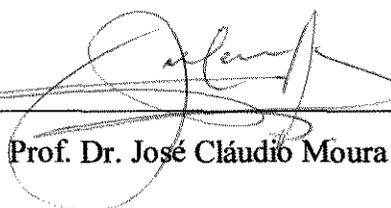
Dissertação de mestrado apresentada e aprovada, em 12 de março de 1997, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Renato Sprung
Orientador



Prof. Dr. José Luiz Fontes Monteiro



Prof. Dr. José Cláudio Moura

Aos meus pais, Ataíde e Marlene.
Aos meus sobrinhos, Robson, Neto e Carol.
Ao Silas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato Sprung, pela orientação e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, à Prof^a. Dra. Elizabete Jordão e a Sandro Pioli do Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos pela realização das análises termogravimétricas e de infravermelho.

Ao Prof. Dr. Lisandro Cardoso do Instituto de Física da UNICAMP, pela realização das análises de difração de raio X.

Ao Prof. Dr. Celso Davanzo do Instituto de Química da UNICAMP, pelas valiosas discussões sobre as análises de infravermelho.

A Rosana Kioko Yoem pela colaboração na realização dos experimentos, pelo seu companheirismo e amizade.

Aos meus pais, Ataíde e Marlene, pelo apoio, carinho, incentivo e amor que me dedicaram, mesmo à distância, e que me foram imprescindíveis ao longo desse tempo.

Ao meu esposo, Silas, pela sua compreensão, carinho e presença constante, nos momentos mais difíceis deste período.

Aos amigos Ana Claudia, Sandra, Ana Rosa, Roberto, Uirajara, Capistrano, Alexandre e Luciana pelo companheirismo e incentivo para a conclusão deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho reporta a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas, utilizando como adsorventes as argilas aniônicas tipo hidrotalcita, nas formas carbonato, calcinada, cloreto e nitrato. A síntese da hidrotalcita na forma carbonato foi realizada segundo o método da coprecipitação dos cátions presentes no $Mg(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ sobre uma solução básica de NaOH e Na_2CO_3 . O produto obtido foi caracterizado por meio de análises químicas, difração de raio X, análises termogravimétricas e de infravermelho. As análises químicas e termogravimétricas nos indicam a composição da hidrotalcita obtida como $Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(CO_3)_{0.135} \cdot 0.55H_2O$. A hidrotalcita caracterizada foi testada como um adsorvente na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Foi usado um reator isotérmico tipo batelada com agitação constante de 200 rpm, com o objetivo de avaliar os efeitos do pH inicial da solução (2 e 4.5-5), tamanho da partícula (30 a 400 mesh), concentração inicial de cromo (50 e 500 ppm), temperatura de remoção (5, 25, 40 e 50°C), influência de outros íons que não o cromato (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}). Foi verificado ainda, o efeito memória, ou seja, a capacidade de reconstrução da estrutura de uma hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 e 800°C) através do Cr(VI) presente em solução. A obtenção das formas cloreto e nitrato se deram pela reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C com cloreto e nitrato, respectivamente. Nos testes de remoção de Cr(VI) foram acompanhados a variação do teor de Cr(VI) e do pH da solução com o tempo, e posteriormente determinadas as isotermas. Os resultados da adsorção a valores de pH abaixo de 5,0, indicam que a remoção do Cr(VI) da solução é facilitada, mas a hidrotalcita torna-se solúvel, impossibilitando a sua utilização nessa condição. O tamanho da partícula provoca uma variação na taxa de remoção do cromo no início da adsorção, embora não exerça influência sobre o equilíbrio da adsorção. A presença de outros íons em solução podem dificultar ou facilitar a remoção de Cr(VI), dependendo da sua carga, tamanho e afinidade pelo sítio. Os íons cloreto e nitrato não alteram a quantidade final de cromo removida, mas os íons sulfato diminuem essa quantidade, o que é resultante da competição entre os íons sulfato e os íons formados pelo Cr(VI). Tanto a hidrotalcita na forma calcinada como as formas cloreto e nitrato apresentam uma elevada capacidade na remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas se comparada com a forma original (carbonato), sendo a forma calcinada a 500°C a que apresentou maior eficiência na troca, mesmo com cinética mais lenta que as formas cloreto e nitrato. Uma elevação na temperatura de calcinação reduz a quantidade final removida e torna a taxa de remoção mais lenta. A elevação na temperatura de adsorção provoca uma aceleração na taxa de remoção de Cr(VI), efeito mais pronunciado na forma calcinada que nas formas cloreto e nitrato.

ABSTRACT

The present work reports Cr(VI) removal from aqueous solutions using calcined and uncalcined hydrotalcite type anionic clay. The synthesis of the hydrotalcite was done by coprecipitation of the cations Mg^{2+} and Al^{3+} in a basic solution of NaOH and Na_2CO_3 . The product was characterized by chemical, thermogravimetric and infrared analysis as well as by X-Ray diffraction. The chemical and thermogravimetric analysis showed the composition of the obtained hydrotalcite to be $Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(CO_3)_{0.135} \cdot 0.55H_2O$. An isothermic batch reactor was used for evaluating the effect of initial pH of the solution, particle size, initial chromium concentration, adsorption temperature, and the presence of ions other than chromate on chromium removal. The capacity of reconstruction of the structure of the calcined hydrotalcite at different temperatures by chromium in solution was studied. The Cl^- and NO_3^- forms were synthesized by reconstruction of the calcinated hydrotalcite at $500^\circ C$ using NaCl or $NaNO_3$ solutions, respectively. In the tests of chromium removal, the variation of the chromium concentration and the pH of the solution was followed in time, and then isotherms were obtained. Results of the adsorption of chromium at pH under 5.0 showed that the chromium removal from the solution is better than at higher values of pH, but the hydrotalcite becomes soluble at that condition. Reduction of the particle size caused a decrease in the rate of chromium removal in the beginning of the experiment, but had no effect on the equilibrium state. The presence of ions in solution other than Cr(VI) increased or decreased the chromium removal, depending on the charge, size and affinity by the site. Monovalent ions as Cl^- and NO_3^- did not change the amount of chromium removal, but the divalent SO_4^{2-} ions did compete with the Cr(VI) ions. The hydrotalcite in the calcined form as well as the chloride and nitrate forms showed a high capacity for Cr(VI) removal from aqueous solution if compared with the original carbonate form. The form calcined at $500^\circ C$ showed the highest efficiency, but had a lower Cr removal rate than the chloride and nitrate forms. An increase in the temperature of calcination decreased the final quantity removed and yielded a lower kinetic of adsorption. Higher temperatures of adsorption resulted in better rates of chromium removal. This effect was larger for the calcined forms than for the chloride and nitrate forms.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
NOMENCLATURA	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 - Introdução	4
2.2 - Resinas de troca iônica	4
2.3 - Argila	5
2.4 - Hidrotalcitas	6
2.4.1 - Estrutura da hidrotalcita	6
2.4.2 - Composição da hidrotalcita	8
2.4.2.1 - Natureza dos cátions	8
2.4.2.2 - Valor de x	9
2.4.2.3 - Natureza do ânion	11
2.4.2.4 - Teor de água interlamelar	12
2.4.3 - Síntese da hidrotalcita	13
2.4.4 - Características físico-químicas	14
2.5 - Troca iônica	26
2.6 - Química do Carbonato	30
2.7 - Química do Cr(VI)	33
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 - Síntese da hidrotalcita	35
3.2 - Calcinação da hidrotalcita	37

3.3 - Síntese das formas cloreto e nitrato	37
3.4 - Caracterização da hidrotalcita	38
3.5 - Ensaio de remoção de cromo	40
3.5.1 - Sistemática de coleta de dados experimentais	40
3.5.2 - Determinação quantitativa de Cr(VI)	43
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 - Síntese, tratamento térmico e reconstrução	47
4.2 - Caracterização físico-química	49
4.2.1 - Difração de Raio X	49
4.2.2 - Análises químicas	55
4.2.3 - Análises termogravimétricas	56
4.2.4 - Infravermelho	63
4.3 - Remoção de Cr(VI)	67
4.3.1 - Testes com a hidrotalcita na forma carbonato	67
4.3.1.1 - Forma carbonato original	67
4.3.1.2 - Influência dos íons cloreto e nitrato	72
4.3.1.3 - Influência da concentração inicial da solução	73
4.3.1.4 - Forma carbonato reconstruída	75
4.3.1.5 - Adsorção a pH ácido	79
4.3.2 - Remoção de cromo usando a hidrotalcita calcinada	88
4.3.3 - Remoção de cromo usando as formas cloreto e nitrato	97
4.3.4 - Isotermas a diferentes temperaturas	106
4.3.4.1 - Forma calcinada	106
4.3.4.2 - Formas cloreto e nitrato	113
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

APÊNDICES -	128
APÊNDICES 1	129
APÊNDICES 2	130
APÊNDICES 3	133
APÊNDICES 4	134
APÊNDICES 5	139

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Compostos tipo hidrotalcita	9
Tabela 2.2 - Efeito do ânion sobre o espaçamento interlamelar de materiais tipo Hidrotalcita.	12
Tabela 2.3 - Espaçamentos interlamelares para a hidrotalcita na forma carbonato	17
Tabela 3.1 - Condições utilizadas nos testes de adsorção	41
Tabela 3.2 - Tabela de diluições das análises	45
Tabela 4.1 - Dados de difração de Raio X para a amostra sintetizada e a hidrotalcita	51
Tabela 4.2 - Dados de difração de Raio X da hidrotalcita e calcinada a diferentes temp.	52
Tabela 4.3 - Dados de difração de Raio X da HT clorada em labo. e a clorada (literatura)	53
Tabela 4.4 - Dados de difração de Raio X da HT reconstruída com cromato	55
Tabela 4.5 - Resultados de análises químicas	56
Tabela 4.6 - Hidrotalcitas obtidas com suas respectivas capacidades teóricas	62
Tabela 4.7 - Tabela dos valores de adsorção obtidos usando a hidrotalcita calcinada a 500°C corrigidos em relação à hidrotalcita original	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura da brucita (a), da hidrotalcita (b) e a posição dos átomos ©	8
Figura 2.2 - Fases produzidas para diferentes valores da razão Mg/(Mg+Al)	10
Figura 2.3 - TEM da hidrotalcita cujo envelhecimento ocorreu a 65°C/18 horas (a) e 200°C/ 18 horas (b)	15
Figura 2.4 - Solubilidade da hidrotalcita em função do pH	16
Figura 2.5 - Difratoograma de raio X da hidrotalcita a diferentes temperaturas de cristalização (a) 65°C/18 horas e (b) 200°C/18 horas	18
Figura 2.6 - Difratoograma de raio X de uma hidrotalcita na forma cromato, obtida pela reconstrução de uma forma calcinada a 500°C	18
Figura 2.7 - Raio X de uma hidrotalcita sintetizada a pH 10 (a), sintetizado a pH 13 (b), e do produto sintetizado a pH 13 e calcinado ©	19
Figura 2.8 - Raio X da hidrotalcita calcinada a 500 e 1000°C	22
Figura 2.9 - Variações nas propriedades durante a decomposição térmica da hidrotalcita	22
Figura 2.10 - TEM de uma hidrotalcita com tratamento de envelhecimento a 200°C/18 horas e calcinada a 450°C	23
Figura 2.11 - TG - DTA de uma hidrotalcita sintética	24
Figura 2.12 - Esquema de troca iônica	28
Figura 2.13 - Estrutura dos íons carbonato e bicarbonato	31
Figura 2.14 - Espécies iônicas do carbono em função do pH	32
Figura 2.15 - Diagrama de predominância do Cr(VI)	34
Figura 2.16 - Estrutura do cromato (a) e dicromato (b)	34
Figura 3.1 - Síntese da hidrotalcita	36
Figura 3.2 - Mini-filtro	43
Figura 4.1 - Difratoograma de raio X da hidrotalcita na forma carbonato, calcinada a 600, 700 e 800°C	50
Figura 4.2 - Difratoograma de raio X da hidrotalcita na forma carbonato, cloreto e cromato	54
Figura 4.3 - ATG da hidrotalcita original e reconstruída com o íon carbonato	57
Figura 4.4 - ATG da hidrotalcita calcinada a 600°C	59
Figura 4.5 - ATG da hidrotalcita nas formas cloreto, nitrato e cromato	60

Figura 4.6 - Infravermelho das hidrotalcitas na forma carbonato, calcinada e reconstruída com o íon carbonato	64
Figura 4.7 - Infravermelho das hidrotalcitas nas formas cloreto, nitrato e cromato	66
Figura 4.8 - Variações do pH (a) e do teor de cromo (b) de soluções de concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI) com o tempo, após contato com HT-CO ₃ original Conc inicial de 50 ppm, granulometria -200+400 Mesh	68
Figura 4.9 - Variações do pH (a) e do teor de cromo (b) de soluções de concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI) com o tempo, após contato com HT-CO ₃ original Conc inicial de 50 ppm, granulometria -30+50 mesh	70
Figura 4.10 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C e conc. inicial de 50 ppm e diferentes tamanhos de partículas	72
Figura 4.11 - Remoção de Cr(VI) usando hidrotalcita na forma carbonato, em presença do íon cloreto, e na ausência do mesmo	73
Figura 4.12 - Remoção de Cr(VI) usando hidrotalcita na forma carbonato, em presença do íon nitrato, e na ausência do mesmo	74
Figura 4.13 - Remoção de Cr(VI) usando hidrotalcita na forma carbonato. Concentração inicial de cromo de 500, granulometria de -50+100 Mesh	75
Figura 4.14 - Variação do teor de Cr(VI) e pH da solução usando a hidrotalcita reconstruída na forma carbonato. Conc inicial de 50 ppm, granulometria - 50+100 mesh	76
Figura 4.15 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C e conc. inicial de 50 ppm e usando a hidrotalcita reconstruída com carbonato e na forma original	77
Figura 4.16 - Variação do teor de Cr(VI) e pH da solução usando hidrotalcita na forma carbonato reconstruída. Concentração inicial de cromo de 500 ppm, granulometria de -50+100 mesh	78
Figura 4.17 - Variação do teor de Cr(VI) e do pH de uma solução de 50 ppm com pH inicial 2, ajustado usando HCl	80
Figura 4.18 - Variação do teor de Cr(VI) de uma solução de 50 ppm com pH 2, ajustado usando HNO ₃	81
Figura 4.19 Variação do teor de Cr(VI) de uma solução de 50 ppm com pH 2, ajustado usando H ₂ SO ₄	83
Figura 4.20- Variação do teor de Cr(VI) e pH da solução, usando a hidrotalcita na forma carbonato. Conc inicial de 50 ppm, pH inicial 2 usando HCl como acidificante, e granulometria -200+400 mesh	86

- Figura 4.21 - Isoterma obtida a concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI), pH inicial de 2.0, usando HCl como acidificante, granulometria de 200-400 mesh 87
- Figura 4.22 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 400°C, adsorção a 25°C, granulometria de 200-400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI). 90
- Figura 4.23 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 500°C, adsorção a 25°C, granulometria de 200-400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI). 91
- Figura 4.24 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 600°C, adsorção a 25°C, granulometria de 200-400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI). 92
- Figura 4.25 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 700°C, adsorção a 25°C, granulometria de 200-400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI). 93
- Figura 4.26 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 800°C, adsorção a 25°C granulometria de 200-400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI). 94
- Figura 4.27 - Isotermas de reconstrução da hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas. Temperatura de adsorção de 25°C, granulometria -200+400 mesh 95
- Figura 4.28 - Variação da concentração de Cr(VI) e pH com o tempo, usando hidrotalcita clorada uma vez, concentração inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de -50+100 mesh 99
- Figura 4.29 - Variação da concentração de Cr(VI) e pH com o tempo usando hidrotalcita nitrada em um estágio de nitração, concentração inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de -50+100 mesh 100
- Figura 4.30 - Variação da conc. de Cr(VI) e do pH da solução com o tempo, usando hidrotalcita clorada em três estágios, conc. inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de -50+100 mesh. 101
- Figura 4.31 - Variação da conc. de Cr(VI) e do pH da solução com o tempo, usando hidrotalcita nitrada em três estágios, conc. inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de -50+100 mesh. 102
- Figura 4.32 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C usando a hidrotalcita clorada segundo um e três estágios de cloração, e nitrada segundo um e três tratamentos de nitração 104
- Figura 4.33 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C para as formas cloreto, nitrato, calcinada a 500°C e calcinada corrigida para a hidrotalcita original 106
- Figura 4.34 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 5°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C 108

Figura 4.35 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 25°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C	109
Figura 4.36 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 40°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C	110
Figura 4.37 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 50°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C	111
Figura 4.38 - Remoção de Cr(VI) de uma solução, a usando hidrotalcita calcinada a 500°C, a diferentes temperaturas de adsorção	112
Figura 4.39 - Isotermas de adsorção de Cr(VI), a usando hidrotalcita calcinada a 500°C, a 5, 25, 40 e 50°C	112
Figura 4.40 - Variação da conc. de cromo do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 5°C, usando uma hidrotalcita na forma cloreto	114
Figura 4.41 - Variação da conc. de cromo do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 50°C, usando uma hidrotalcita na forma cloreto	115
Figura 4.42 - Variação da conc. de cromo do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 5°C, usando uma hidrotalcita na forma nitrato	116
Figura 4.43 - Variação da conc. de cromo do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 50°C, usando uma hidrotalcita na forma nitrato	117
Figura 4.44 - Remoção de Cr(VI) a 5°C usando a hidrotalcita clorada a diferentes tamanhos de partícula	118
Figura 4.45 - Remoção de Cr(VI) a 50°C usando a hidrotalcita clorada a diferentes tamanhos de partícula	118
Figura 4.46 - Isotermas de remoção de Cr(VI) usando a forma cloreto, a 5 e 50°C, granulometria -100+200 Mesh e conc. inicial da solução de 500 ppm	119
Figura 4.47 - Isotermas de remoção de Cr(VI) usando a forma nitrato, a 5 e 50°C, granulometria -100+200 Mesh e conc. inicial da solução de 500 ppm	120
Figura 4.48 - Isotermas da hidrotalcita na forma cloreto a 50°C e 5°C, forma nitrato a 50°C e 5°C, e forma calcinada e corrigida a 5°C e 50°C	121

NOMENCLATURA

M^{2+}	Metal divalente
M^{3+}	Metal trivalente
x	Fração molar dos cátions
Y	Conc. de Cr(VI) na fase sólida, mg Cr(VI)/g de argila
X	Conc. de Cr(VI) na fase líquida, mg Cr(VI)/l de solução
m	teor de água molecular
A	Absorbância
C	Concentração de Cr(VI) na solução, mg Cr(VI)/l de solução
K	Constante de proporcionalidade da lei de Beer
λ	Comprimento de onda da radiação incidente, cm^{-1}
d	Espaçamento entre planos do cristal
θ	Ângulo de incidência da radiação de raio X
T	Temperatura, °C

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem se tornado um sério problema de ordem ecológica, que repercute nos campos econômico e social, especialmente em países subdesenvolvidos. Universidades e empresas privadas estão continuamente desenvolvendo novas tecnologias a fim de controlar e/ou minimizar esses problemas de poluição, dos quais a presença de metais pesados em resíduos aquosos se torna um dos mais difíceis e complexos de ser eliminado. Dentre esses metais pesados poluentes, encontra-se o cromo hexavalente, que torna a água imprópria para o consumo humano, se constitui um elemento tóxico para a vida aquática, promovendo inibição aos processos biológicos de tratamento. Além disso, a presença de Cr(VI) em resíduos aquosos implica em perdas valiosas deste metal. A legislação brasileira (ABNT, 1987) limita o teor de cromo hexavalente em resíduos aquosos em 0,5 mg/l e o teor de cromo total em 5 mg/l para descarga; o teor de cromo hexavalente normalmente encontrado em resíduos industriais é da ordem de 50 mg/l (50 ppm). Além do Cr(VI) são encontrados ainda em águas residuais, outros íons, tais como: sulfato, cloreto, nitrato, fosfato, silicato, dentre outros.

Diante da necessidade de remoção desse Cr(VI) de uma maneira mais econômica e eficiente possível, muitos pesquisadores tem estudado diferentes técnicas para reduzir o teor de cromo nos efluentes industriais. Abaixo serão citados alguns trabalhos relacionados à remoção desse metal e os diversos materiais investigados neste propósito.

LINSTEDT (1971), HUANG, WU (1975, 1977) estudaram a remoção de Cr(VI) por meio de adsorção usando carvão ativado como sólido adsorvente, e este apresentou alta eficiência na remoção de Cr(VI) sendo a adsorção muito dependente da concentração total de Cr(VI) e do pH, atingindo a máxima adsorção na faixa de pH entre 5 e 6.

ZOTLER, LICSKÓ (1992), NEMEROW (1971) sugeriram como técnica de remoção de cromo hexavalente, a redução do Cr(VI) a Cr(III) usando o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em meio alcalino ou neutro, seguido de precipitação ou floculação através da adição de um agente floculante e posterior separação pelos processos convencionais de separação sólido líquido. Este processo permite obter concentrações finais de até 50 $\mu\text{g/l}$ de solução.

LECOURS, KALLAGUINE, RAMALHO (1992) apresentaram como material adsorvente alternativo e mais barato a turfa. Eles verificaram que o resíduo da hidrólise da turfa atua como adsorvente mais eficiente que esta antes da hidrólise. Segundo D'AVILA, MATOS, CAVALCANTE (1992), a turfa ativada apresenta uma eficiência da remoção maior em até 5 vezes, quando comparada com a sua forma natural.

SHARMA, FOSTER (1993) sugeriram o musgo da turfa como adsorvente na remoção do Cr(VI) de soluções aquosas, pois apresenta elevada capacidade de adsorção numa faixa ótima de pH para essa adsorção de 1,5 a 3.

Os processos de troca iônica tem sido bastante estudados para remoção de Cr(VI).

Segundo KUNIN (1985) e BOLTO, PAWLOWSKI (1987), as resinas são materiais utilizados como trocadores iônicos, especialmente em indústrias de eletrodeposição, no tratamento de água, na remoção de cromo. NEWMAN, REED (1980) e YAMAMOTO et al. (1975) verificaram a alta seletividade das resinas de troca aniônica pelos íons cromato, em pH ácido, frente a outros íons como cloreto e sulfato. SENGUPTA, CLIFFORD (1986) apresentaram mecanismos de troca iônica do cromato usando resinas operando em pH ácido. As resinas se apresentam muito eficientes na remoção de Cr(VI) e possuem capacidade teórica de troca iônica entre 2,5 - 4 meq/g segundo HELFFERICH (1961).

Outro material que tem sido muito estudado atualmente como trocador iônico são as argilas. SPRUNG e MOURA (1994) estudaram as argilas tipo Montmorilonita e Bentonita, mas essas apresentaram baixa eficiência na remoção de Cr(VI).

REICHLE (1986) apresentou as argilas aniônicas tipo hidrotalcita como materiais possíveis de serem utilizados na remoção de Cr(VI). A capacidade teórica de troca de uma hidrotalcita é função da sua composição e está compreendida entre 3,3 e 4,2 meq/g de argila.

As hidrotalcitas ou hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio possuem estrutura lamelar semelhante à brucita ($Mg(OH)_2$) carregada positivamente pela substituição de átomos de Mg^{2+} por Al^{3+} . Essas cargas positivas são compensadas pela presença de ânions na região interlamelar. Além dos ânions, nesta região ainda existe água molecular. A fórmula da hidrotalcita mineral é $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, quando calcinada a $200^\circ C$ perde a água interlamelar e entre $200-500^\circ C$ perde simultaneamente os ânions (CO_3^{2-}) e as hidroxilas da estrutura sob forma de dióxido de carbono e água, respectivamente, resultando num óxido básico de fórmula $Mg_6Al_2(OH)O_8$. Em contato com ânions e água, esse óxido reconstrói a estrutura lamelar original capturando os ânions da solução. Esta capacidade de regeneração da estrutura chama-se efeito memória, e é reduzido para

temperaturas de calcinação superiores a 600°C, devido à transformação deste óxido em uma fase espinélio e que não reconstrói a estrutura da hidrotalcita.

SPRUNG e MOURA (1994) utilizaram as argilas aniônicas tipo hidrotalcitas na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Eles usaram a hidrotalcita na forma carbonato, cloreto e calcinada a 400°C e concluíram que na forma calcinada a remoção do cromo é maior que nas formas carbonato e cloreto, e que nestas últimas a remoção é instantânea. A adição de HCl reduz o pH da solução e, aumenta a eficiência da remoção.

O presente trabalho tem como objetivo a utilização da hidrotalcita, e algumas de suas formas modificadas, tais como a forma calcinada, cloreto e nitrato, na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas, através de um processo de troca iônica ou reconstrução da forma calcinada. Consiste da síntese e caracterização físico-química da hidrotalcita e sua utilização como trocador iônico nos testes de remoção de cromo hexavalente. Além disso propõe-se investigar as melhores condições operacionais para uma maior remoção desse metal, tais como o efeito do pH, da temperatura de calcinação e adsorção, tamanho de partícula, influência de outros íons que não os formados pelo Cr(VI). Todo o material sintetizado ao longo desse trabalho será referido como hidrotalcita, embora saiba-se que a hidrotalcita propriamente dita é o hidroxicarbonato de magnésio e alumínio.

Inicialmente será apresentada uma revisão da literatura referente à hidrotalcita, sua estrutura, síntese, caracterização e utilização como um trocador de íons. Logo após, será feita uma descrição da metodologia utilizada na síntese e posterior coleta dos dados experimentais, referentes à aplicação da hidrotalcita na remoção de Cr(VI) de uma solução aquosa de concentração inicial conhecida. Depois serão apresentados os resultados obtidos e as respectivas discussões. Serão apresentadas as curvas da cinética e isotermas de adsorção para as diversas condições e formas da hidrotalcita utilizadas.

Finalmente, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos posteriores.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Dentre os vários métodos estudados para a remoção de Cr(VI) encontra-se a troca iônica, onde o Cr(VI) em forma de ânion cromato (CrO_4^{2-}), bicromato (HCrO_4^-) e/ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), substitui outro ânion trocável presente em um sólido usado como trocador iônico.

Neste capítulo, serão revisados estudos referentes a processos de troca iônica, assim como, materiais mais comumente utilizados, que são as resinas de troca iônica e as argilas.

Inicialmente, será apresentada uma breve introdução referente às resinas e às argilas de um modo geral, depois serão mais explorados aspectos referentes à hidrotalcita, que se trata da argila utilizada como trocador iônico no decorrer desse trabalho. Os aspectos que serão apresentados são: estrutura, síntese, tratamento térmico e reconstrução e a caracterização da hidrotalcita.

A seguir, apresentam-se aspectos importantes sobre processos de troca iônica e a química do cromo hexavalente e do íon carbonato.

2.2 - RESINAS DE TROCA IÔNICA

As resinas de troca iônica são trocadores orgânicos constituídos de um polímero insolúvel, também chamado de matriz, e grupos iônicos ativos, ligados covalentemente ao polímero. Os grupos fixos estão permanentemente ionizados, resultando numa carga, ou são capazes de ionização ou aceitação de prótons a fim de gerar um sítio

carregado. Resinas interagem com íons presentes em uma solução externa, com carga oposta à da resina. Se classificam em (BOLTO, PAWLOWSKI, 1984) :

- resinas catiônicas - quando trocam cátions;
- resinas aniônicas - quando trocam ânions;
- resinas anfóteras - quando trocam cátions e ânions.

Segundo HELFFERICH (1962), a estabilidade química, térmica e mecânica das resinas, e o seu comportamento de troca iônica dependem da estrutura e grau de entrelaçamento da matriz (ou polímero insolúvel) e da natureza e número dos grupos iônicos ativos. A estabilidade mecânica é determinada pelo grau de entrelaçamento. E as estabilidades química e térmica são os fatores limitantes da vida útil de uma resina como trocador iônico. As causas mais frequentes para deterioração de uma resina são a degradação térmica e química de sua matriz através da oxidação, ou a perda dos grupos iônicos. Normalmente uma resina de troca aniônica inicia sua degradação a 60°C.

A capacidade de uma resina de troca aniônica é da ordem de 2,5 a 4,0 meq/g de resina (HELFFERICH, 1962).

2.3 - ARGILAS

As argilas constituem uma outra classe de material comumente utilizado como trocador iônico inorgânico. Dentre as inúmeras utilidades das argilas, CAVANI, TRIFIRÒ E VACCARI (1991) citaram:

1. fabricação de cerâmicas;
2. adsorventes industriais e trocadores iônicos;
3. catalisadores e precursores de catalisadores;
4. aplicações médicas (antiácido, creme dental, suprimento de ferro, etc).

Como trocadores iônicos divide-se em 2 grandes grupos (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991):

1. argilas catiônicas, encontradas na natureza, e derivadas principalmente de sílica e alumina hidratada, as quais também contêm hidratos de magnésio, ferro e outros metais. Esses formam lamelas de tetraedros ou octaedros e entre essas lamelas estão cátions de

metais alcalinos ou alcalinos terrosos, para balancear o excesso de cargas negativas dos silicatos, juntamente com água molecular,

2. argilas aniônicas, por outro lado, são compostas de camadas carregadas positivamente de hidróxido de metal di e trivalente, os quais dividem os vértices do octaedro, e contém intersticialmente ânions e água. Os ânions compensam as cargas positivas das camadas.

Enquanto as argilas catiônicas são encontradas na natureza, as aniônicas são raras, mas a sua preparação em laboratório é relativamente simples e barata, permitindo ainda, uma variação na natureza do cátion metálico, nos tipos de ânion, no tamanho e morfologia das partículas, e conseqüentemente, nas suas propriedades físico químicas.

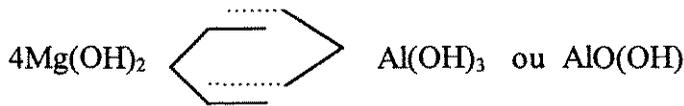
Uma vez que o objetivo do estudo é a remoção de cromo hexavalente de resíduos aquosos, e este está, normalmente, na forma de ânions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-}), serão estudados aspectos relacionados às argilas aniônicas, e mais especificamente à hidrotalcita.

2.4 - HIDROTALCITAS

2.4.1 - ESTRUTURA DA HIDROTALCITA

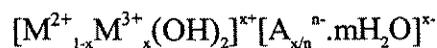
Segundo CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI (1991) e REICHLÉ (1986), a hidrotalcita foi descoberta em 1842 na Suécia. Neste mesmo tempo, foi descoberta a piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), que é estruturalmente semelhante à hidrotalcita. A primeira fórmula foi proposta por E. Manasse, da Universidade de Florença (Itália), como sendo: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Manasse verificou, também, a presença de carbonato na estrutura da hidrotalcita. Em 1930, Aminoff e Broomè, verificaram que a hidrotalcita possui dois tipos: um de simetria romboédrica (hidrotalcita propriamente dita) e outro de simetria hexagonal (chamada de manasseita, em homenagem a Manasse).

Devido à falta de dados cristalográficos, não se conhecia ao certo sua estrutura. Em 1942, Feitknecht propôs para a hidrotalcita uma estrutura de dupla camada, da seguinte forma:



na qual seria composta por uma camada principal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como na estrutura da brucita, intercalada com camadas desordenadas de gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$). Em 1968-9, Allmann e Taylor, baseados em análises de raio X, concluíram que os dois cátions existem na mesma camada e os íons carbonato (CO_3^{2-}) estariam localizados na região interlamelar, juntamente com água molecular (H_2O).

Os compostos tipo hidrotalcita, também chamados de hidrotalcitas, são compostos semelhantes à hidrotalcita mineral, com propriedades físico-químicas e estruturais semelhantes e que possuem a seguinte fórmula geral, indicando a possibilidade de se sintetizar um grande número de compostos com diferentes estequiometrias (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991):



onde, M^{2+} e M^{3+} são os cátions metálicos di e trivalentes, respectivamente, e o A^{n-} é o íon trocável com valência n (OOKUBO, OOI, HAYASHI, 1993; CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991; MIYATA, KUMURA, 1973; TAYLOR, 1973).

A hidrotalcita propriamente dita, ou simplesmente hidroxicarbonato de magnésio e alumínio, é uma argila aniônica, cuja estrutura é similar à da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, onde íons magnésio divalentes (Mg^{2+}) ocupam os centros de octaedros e cujos vértices são preenchidos por grupos hidroxila (OH). Esses octaedros são unidos através das arestas para formar camadas ou lamelas bidimensionais de brucita, semelhantes a uma folha. Essas lamelas são empilhadas face a face e ligadas através de pontes de hidrogênio (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991; MIYATA, KUMURA, 1973; TAYLOR, 1973; MIYATA, 1975).

Na hidrotalcita, uma parte do magnésio é trocado isomorficamente pelo alumínio, porque estes possuem tamanhos (raios iônicos) semelhantes ($\text{Mg}^{2+} = 0,66\text{A}$, $\text{Al}^{3+} = 0,51\text{A}$). Logo, o alumínio trivalente se acomoda nos centros dos octaedros, gerando cargas positivas nas lamelas de hidroxilas. Magnésio e alumínio estão distribuídos aleatoriamente em posições centrais de octaedros.

A Figura 2.1 (REICHLE, 1986; CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991) mostra os ânions, que mantêm a neutralidade elétrica, localizados entre as lamelas de

hidróxido de metal, juntamente com moléculas de água. Na hidrotalcita propriamente dita, o ânion interlamelar é o carbonato.

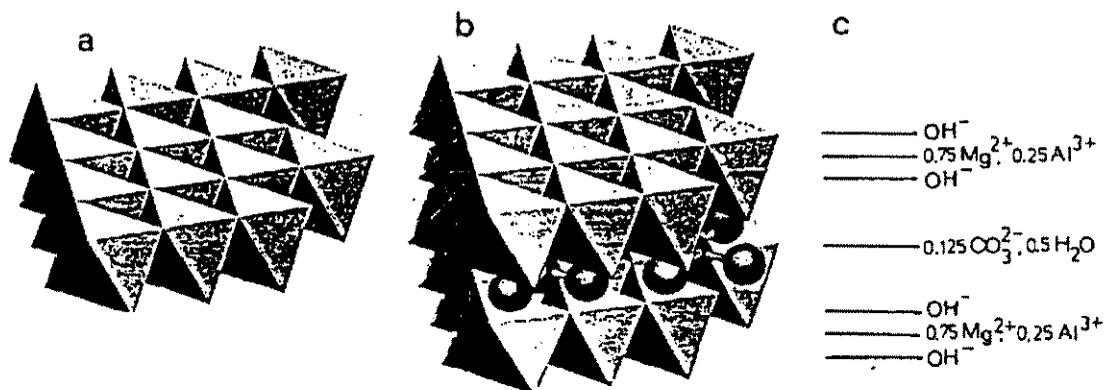


Fig 2.1- Estrutura da brucita(a), da hidrotalcita (b), posição dos átomos(c)
(CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991; REICHLÉ, 1986)

A partir deste ponto, os materiais tipo hidrotalcita, compostos dos cátions Mg e Al, serão referidos como hidrotalcita, lembrando que a hidrotalcita propriamente dita possui fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ e as demais são materiais tipo hidrotalcita.

2.4.2 - COMPOSIÇÃO DA HIDROTALCITA

A composição da hidrotalcita pode variar segundo os seguintes fatores:

- diferentes cátions +2 e +3;
- valor de x, ou seja, razão dos cátions ($M^{3+} / M^{3+} + M^{2+}$);
- o tipo de ânion;

2.4.2.1 - NATUREZA DOS CÁTIONS

Para que haja substituição do metal divalente pelo trivalente é necessário que eles possuam raios iônicos muito próximos. A depender dos cátions envolvidos e da estrutura, o composto tipo hidrotalcita recebe diferentes nomes, por exemplo:

- se o M^{2+} é o Mg^{2+} e o M^{3+} é o Al^{3+} , recebe o nome de hidrotalcita ou manasseita, a depender da estrutura, se romboédrica ou hexagonal, respectivamente;
- se o M^{3+} é o Fe^{3+} , recebe o nome de grupo piroaurita e sjögrenita, a depender da estrutura;
- se o M^{2+} é o Ni^{2+} , recebe o nome de takovita (estrutura romboédrica).

Na Tabela 2.1 são citados alguns exemplos de compostos tipo hidrotalcita, com o respectivo tipo de estrutura.

Tabela 2.1 - Compostos tipo hidrotalcita

NOME	FÓRMULA	SIMETRIA
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrico
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Romboédrico
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Hexagonal
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrico
Barbertonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal
Takovita	$Ni_6Cr_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	Romboédrico
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	Romboédrico
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrico

2.4.2.2 - VALOR DE x ($M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$)

A composição dos cátions é expressa em forma da fração x , definido como $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. No caso da hidrotalcita, $x = Al^{3+}/(Mg^{2+} + Al^{3+})$.

Na Figura 2.2, GASTUCHE, BROWN, MORTLAND (1967), mostraram as fases formadas numa síntese de hidrotalcita como função da composição inicial da solução de síntese, utilizando os íons magnésio e alumínio. Se a solução contém apenas magnésio, tem-se a brucita, e se apenas alumínio, tem-se uma mistura de gibsitita ($Al(OH)_3$) e bohemitita ($AlO(OH)$). Em soluções contendo ambos os cátions, formam-se novos compostos. Para valores de composição expressos por $1-x$, ou seja, $Mg^{2+}/Mg^{2+} + Al^{3+}$ entre 0,83 e 0,67, a

hidrotalcita é formada, sem que se detecte formação de outras fases. Os valores em Angstrom apresentados na figura representam o valor do espaçamento interlamelar da hidrotalcita na forma carbonato.

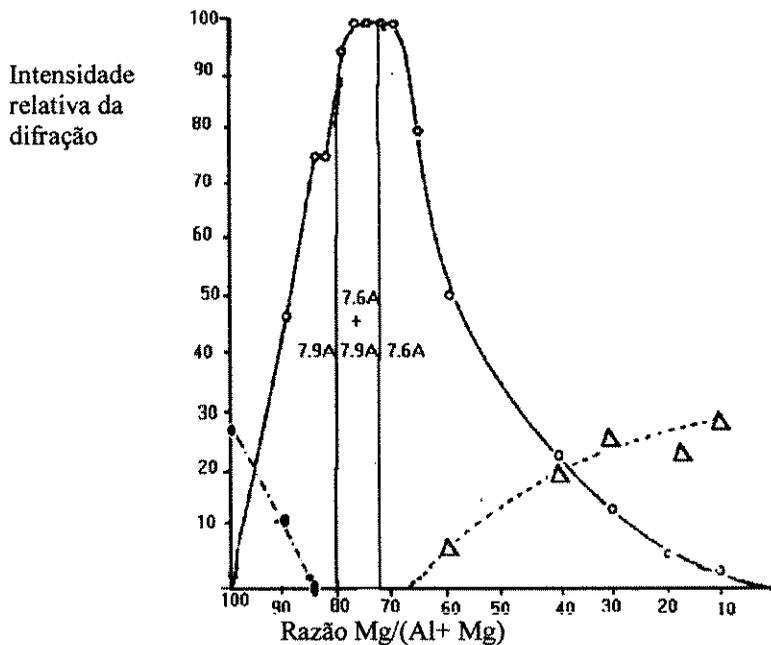


Figura 2.2 - Fases produzidas para diferentes valores da razão Mg/(Mg + Al).

(○) Hidrotalcita, (●) Brucita e (△) bohemita (GASTUCHE, BROWN, MORTLAND (1967))

Para uma concentração inicial expressa por $x [Al^{3+} / (Mg^{2+} + Al^{3+})]$ MIYATA (1980) verificou que a obtenção de uma hidrotalcita pura é possível quando se utiliza uma solução de síntese com valores de x compreendidos entre $0,2 < x < 0,33$, pois os íons Al^{3+} presentes na camada de hidróxido permanecem distantes um do outro, devido à repulsão das cargas positivas. Para valores de x menores que 0,33, os Al octaédricos não são vizinhos. Para valores altos de x ($> 0,33$), o número de alumínio vizinhos aumenta levando à formação de bohemita ($\gamma-AlO(OH)$) e/ou gibsitita ($Al(OH)_3$). Da mesma forma, valores baixos de x ($x < 0,2$) levam a uma alta densidade de magnésio octaédrico na camada de hidróxido, agindo como núcleo para a formação de hidromagnesita. E se $x < 0,105$, forma-se uma mistura de hidromagnesita e hidróxido de magnésio ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$).

Para a hidrotalcita mineral, o valor de x é igual a 0,25, e o ânion presente na região interlamelar é o carbonato.

2.4.2.3 - NATUREZA DO ÂNION

Os ânions e água estão aleatoriamente localizados na região interlamelar, estando livres para se mover rompendo e formando novas ligações (como na água líquida).

Os ânions possuem cargas de -1 a -3. Quanto à natureza do ânion interlamelar que compensa a carga positiva da lamela de hidróxidos, praticamente não há limitações, e podem ser (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991):

1. ânions inorgânicos: fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, clorato, nitrato, iodato, hidróxido, carbonato, sulfato, cromato, etc;
2. heteropoliácidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$;
3. orgânicos: Adípato, oxálato, succínato, etc.

Os espaçamentos entre as lamelas são determinados pelo tamanho, orientação e estabilidade do ânion, carga, e em alguns casos, pela presença de água adicional. Depende também da magnitude da atração eletrostática entre lamelas carregadas positivamente e as intercadas (formadas pelos ânions).

Com relação a íons monovalentes, MIYATA (1975) verificou que a espessura da camada interlamelar é substancialmente determinada pelo diâmetro do ânion, e que a quantidade de água interlamelar diminui com o aumento da concentração do ânion, sendo este proporcional à quantidade de alumínio que substitui o cátion divalente. Observou também que a razão molar ânion monovalente/alumínio é aproximadamente 1, comprovando a neutralidade elétrica da estrutura.

O espaçamento interlamelar para alguns íons é fornecido na Tabela 2.2, onde verifica-se que os baixos valores para o carbonato e a hidroxila, e o alto valor para o nitrato não podem ser explicados com base no tamanho do ânion.

A espessura interlamelar observada no caso do carbonato é comparável com a encontrada para os íons monovalentes (halogenetos), devido às interações fortes existentes na forma carbonato (BISH, 1980). Os baixos valores encontrados no caso da hidroxila, se devem ao fato de os raios iônico desta e da água serem semelhantes, assim como pelas fortes pontes de hidrogênio existentes entre a água e as hidroxilas da camada de brucita.

Quando o ânion é o nitrato, verifica-se um elevado espaçamento se comparado com outros íons monovalentes, e segundo MIYATA (1983) isso se deve à necessidade de uma maior quantidade de íons monovalentes do que divalentes para compensar a carga positiva e também, ao maior espaço ocupado na intercada pelo íon nitrato quando

comparado com outros íons monovalentes. O nitrato é forçado a adotar um arranjo que favoreça um empacotamento, de forma a provocar repulsão na intercamada quando sua concentração aumenta. O nitrato ocupa espaço referente a três átomos de oxigênio na região interlamelar, enquanto que os outros íons monovalentes ocupam espaços menores.

Tabela 2.2 - Efeito do ânion sobre o espaçamento interlamelar de materiais tipo hidrotalcita

Ânion	Diâmetro iônico (A)	Espaçamento (A)
OH ⁻	3,50	7,55
CO ₃ ²⁻	3,70	7,65
F ⁻	2,72	7,66
Cl ⁻	3,62	7,86
Br ⁻	3,90	7,95
I ⁻	4,32	8,16
NO ₃ ⁻	3,78	8,79

2.4.2.4 - TEOR DE ÁGUA INTERLAMELAR (VALOR DE M)

As moléculas de água estão localizadas na região interlamelar, juntamente com os ânions. Usualmente, a quantidade de água é determinada por análises termogravimétricas, todavia, é possível estimar a quantidade máxima de água através das fórmulas propostas abaixo, quando o íon é o carbonato:

1. MIYATA (1975): $m = 1 - 3x/2$;
2. TAYLOR (1973): $m = 1 - 3x/2 + d$,

onde: d = constante e igual a 0,125 para a forma carbonato.

Nota-se que um aumento de x , e portanto, um aumento das cargas positivas da lamela de hidróxido, causa uma diminuição da quantidade de água calculada.

2.4.3 - SÍNTESE DA HIDROTALCITA

Os métodos normalmente utilizados na síntese das hidrotalcitas são (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991):

1. precipitação;
2. síntese e tratamento hidrotérmico, envelhecimento;
3. método de troca.

O método mais comumente usado é a precipitação na qual dois ou mais cátions se precipitam juntos em condições de supersaturação, ou método da coprecipitação. Usualmente, a supersaturação é alcançada por métodos físicos (evaporação) ou químicos (variação de pH). Na preparação de compostos tipo hidrotalcita, a variação de pH é mais frequentemente usada. Em particular, é necessário precipitar a um valor de pH maior ou igual ao que solubiliza os hidróxidos.

Segundo CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI (1991) três métodos de precipitação são usados:

1. método de elevação de pH, o qual ocorre por adição de NaOH e/ou NaHCO₃. Neste método ocorre uma precipitação sequencial dos cátions;
2. a pH constante e baixa supersaturação, no qual a solução contendo os cátions é adicionada lentamente sobre uma solução básica (NaOH ou NaHCO₃) de forma a manter o pH sempre elevado e precipitar simultaneamente os dois cátions;
3. a pH constante e alta supersaturação, as soluções contendo M(II) e M(III) são adicionadas muito rapidamente ao NaHCO₃ ou ao NaOH.

Quando a síntese é conduzida sob condições de baixa supersaturação, usualmente obtêm-se precipitados mais cristalinos que quando obtida a alta supersaturação, pois, no segundo caso a taxa de nucleação é maior que a taxa de crescimento do cristal.

A segunda técnica de preparação das hidrotalcitas é a síntese pelo método da coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico. Após sintetizado, o precipitado de hidróxidos ou óxidos mistos obtido é submetido a um tratamento hidrotérmico quando se deseja:

1. transformar pequenos cristais em grandes e bem definidos;
2. transformar precipitados amorfos em cristalinos.

Duas condições de tratamento hidrotérmico podem ser usadas:

- temperatura maior que 373 K, sob pressão, e

- temperatura menor que 373 K.

O tempo de cristalização do precipitado obtido à temperatura controlada chama-se envelhecimento, e torna-se importante salientar que, o tempo e a temperatura de cristalização determinam a morfologia do cristal, o tamanho e perfeição dos cristais, e sua área superficial. Na Figura 2.3, REICHLER, KANG, EVERHARDT (1986), retrataram através de análises de TEM (Transmission Electron Microscopy), hidrotalcitas submetidas a diferentes tratamentos hidrotérmicos. Eles verificaram que quando a hidrotalcita é tratada a 65°C por 18 horas (Figura 2.3a), apenas partículas finas e pobremente cristalizadas são obtidas, com área superficial de 120 m²/g. A 200°C por 18 horas (Figura 2.3b), o material cristalizado resulta em cristais hexagonais e uniformes com baixa área superficial (12 m²/g). Como consequência desse tratamento a uma temperatura mais elevada, tem-se uma filtração mais rápida.

Segundo MIYATA (1980), o tamanho do cristal aumenta com um aumento da temperatura de envelhecimento quando este é feito até os 200°C, acima desta temperatura tem-se uma diminuição. O maior tamanho de cristal encontrado foi quando a hidrotalcita é submetida a um tratamento de envelhecimento a 180-200°C .

A terceira técnica de síntese de uma hidrotalcita é a troca aniônica, que consiste numa reação de troca dos ânions situados na intercâmara, transformando uma hidrotalcita em outra, apenas com a variação do ânion trocado.

O ânion a ser introduzido na hidrotalcita deve ser a espécie presente em maior concentração na solução, e com grande afinidade pela argila. Deve-se cuidar para evitar contaminantes, os quais são mais comuns quando a hidrotalcita não possui o carbonato como ânion, pois, este está presente em grande quantidade na atmosfera e é facilmente incorporado à estrutura. Como a preparação da hidrotalcita pura, cujo ânion intersticial não é o carbonato é muito difícil, usa-se a técnica de troca iônica subsequente à síntese.

2.4.4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

OOKUDO, OOI, HAYASHI (1993) estudaram o comportamento da hidrotalcita frente a soluções a diferentes concentrações de H⁺, e o resultado desse estudo está representado na Figura 2.4, onde apresentam a solubilidade de uma hidrotalcita, através da quantidade de cátions alumínio presentes na solução em função do pH. Esses autores

verificaram que acima de pH 5 a solubilidade é muito pequena, da ordem de $1\mu\text{g}$ de Al/l de solução, podendo esta ser desprezível. A valores de pH abaixo de 5, a dissolução da hidrotalcita torna-se mais significativa tornando-se muito pronunciada para valores de pH inferiores a 3,5, onde a solubilização é violenta. Esta solubilidade da hidrotalcita a valores de pH abaixo de 5 a torna imprópria para ser utilizada nessas condições.

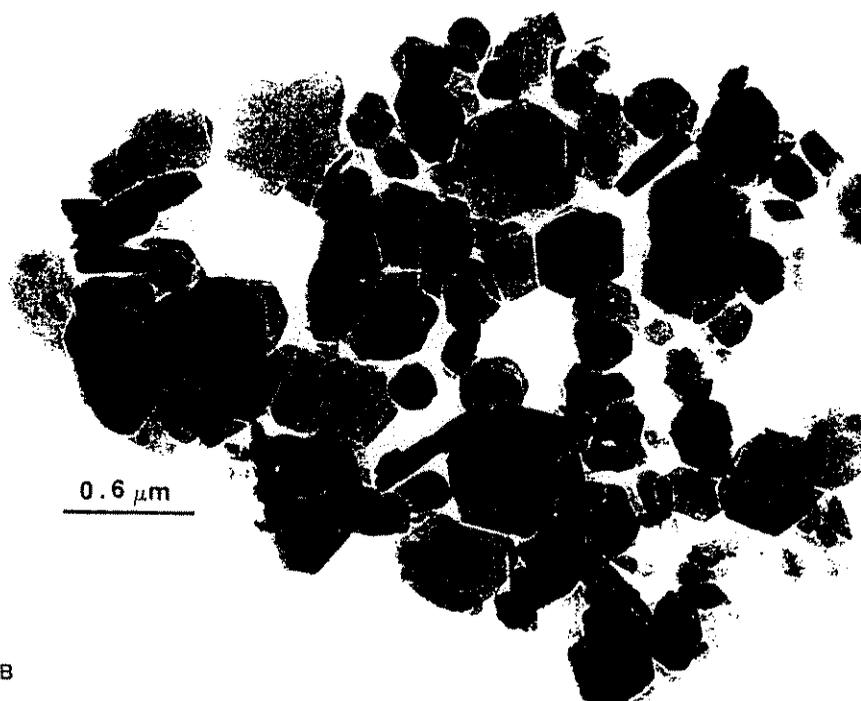
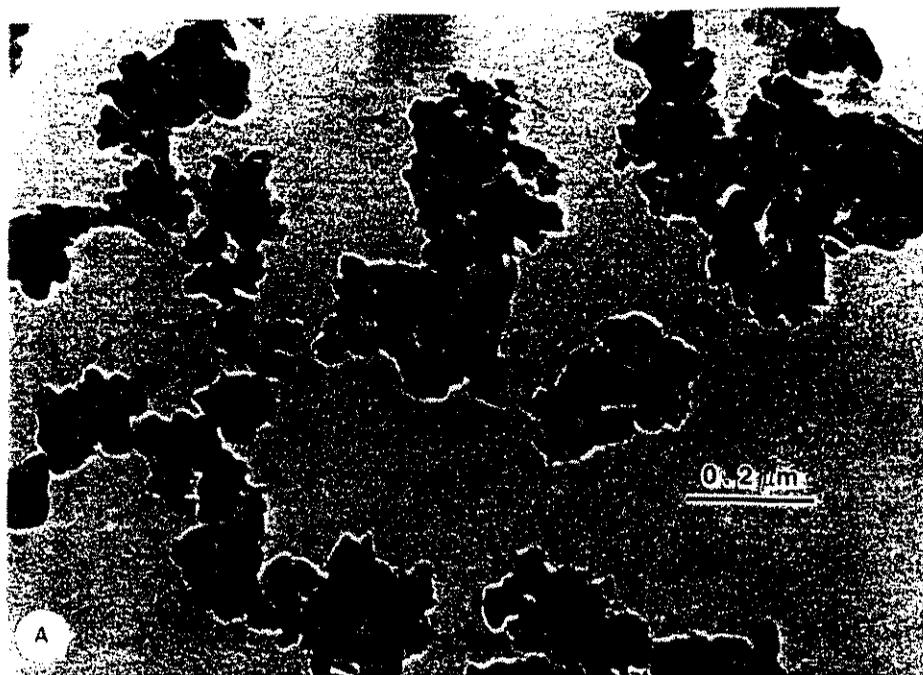


Figura 2.3 - TEM da hidrotalcita cujo envelhecimento ocorreu a $65^{\circ}\text{C}/18\text{hr}$ (a) e a $200^{\circ}\text{C}/18\text{hr}$ (b) (REICHLER, KANG, EVERHARDT (1986))

A estrutura e propriedades físico-químicas das hidrotalcitas são estudadas por meio de microscopia eletrônica, análises químicas, difração de raios X, análises térmicas, infravermelho e área superficial.

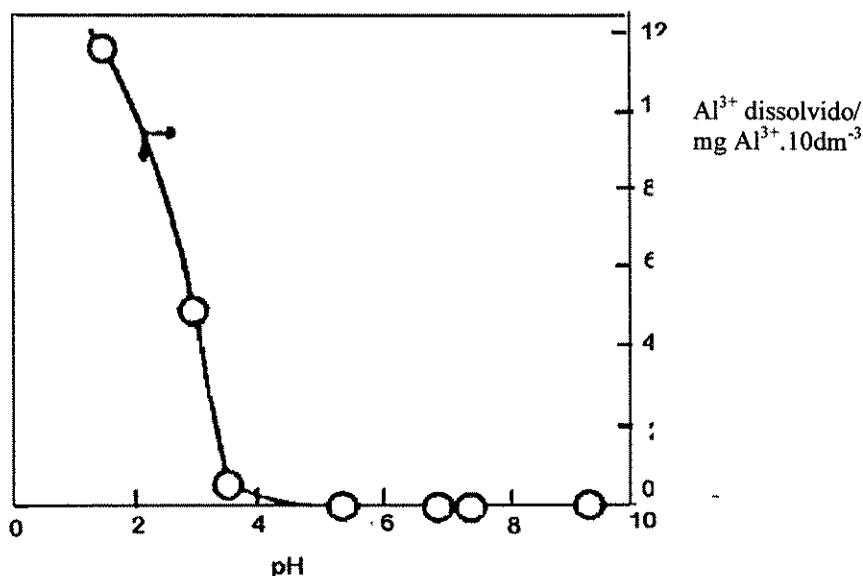


Figura 2.4 - Solubilidade da hidrotalcita em função do pH

A difração de raios X (XRD) analisa o cristal, e se constitui na principal técnica analítica de caracterização das hidrotalcitas. Como a maioria dos minerais não apresentam cristais bem definidos, utiliza-se a técnica de difração de raios X tipo pó, que mede o espaçamento dos diversos planos atômicos constituintes do cristal. Segundo REICHLÉ, KANG, EVERHARDT (1986), num difratograma de raios X típico de uma hidrotalcita, verifica-se a presença de picos agudos e simétricos para baixos valores do ângulo 2θ , e picos menos intensos e assimétricos para valores angulares mais elevados. O difratograma de raios X permite uma distinção entre os planos e facilita sua discriminação das reflexões de impurezas, além de determinar o espaçamento entre as lamelas (espaçamento basal) a partir dos picos mais agudos (valores de d).

A Figura 2.5, REICHLÉ, KANG, EVERHARDT (1986), mostra difratogramas típicos de uma hidrotalcita na forma carbonato, a diferentes temperaturas de envelhecimento, onde verifica-se que altas temperaturas de cristalização conduzem à obtenção de um produto com picos muito intensos, enquanto que para temperaturas menores o difratograma apresenta picos menos intensos e agudos, embora, note-se que a estrutura do cristal é a mesma.

Na Tabela 2.3, estão listados os valores dos espaçamentos basais numa hidrotalcita na forma carbonato, apresentados por ROSS, KODAMA (1967), com fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

Tabela 2.3 - Espaçamentos interlamelares para a hidrotalcita na forma carbonato com fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

d (Å)	I/I ₁
7,69	100
3,88	70
2,58	20
2,30	20
1,96	20
1,75	10
1,65	10
1,53	20
1,50	20

O valor de d correspondente à máxima intensidade indica o espaçamento interlamelar. Os demais, correspondem ao espaçamento entre os outros planos do cristal.

MIYATA em 1975 apresentou um difratograma de raios X de uma hidrotalcita na forma clorada, que se mostra análoga à forma carbonato. Ele apresenta também os valores dos espaçamentos basais dos diferentes planos do cristal, no qual o espaçamento interlamelar para a forma clorada é de 7,97 Å.

Em 1977 MIYATA e OKADA apresentou os espaçamentos basais e na Figura 2.6, SATO WAKABAYASHY e SHIMADA em 1986 apresentaram um difratograma de raios X para a forma cromato, obtida por reconstrução de uma hidrotalcita calcinada a 500°C, onde verificam-se picos menos agudos a baixos valores de 2θ que na forma carbonato, embora estes ainda representem uma estrutura lamelar semelhante à hidrotalcita. Os picos menos agudos e simétricos indicam uma estrutura menos organizada em consequência da reconstrução com os íons cromato, que possuem estrutura diferente daquela do carbonato.

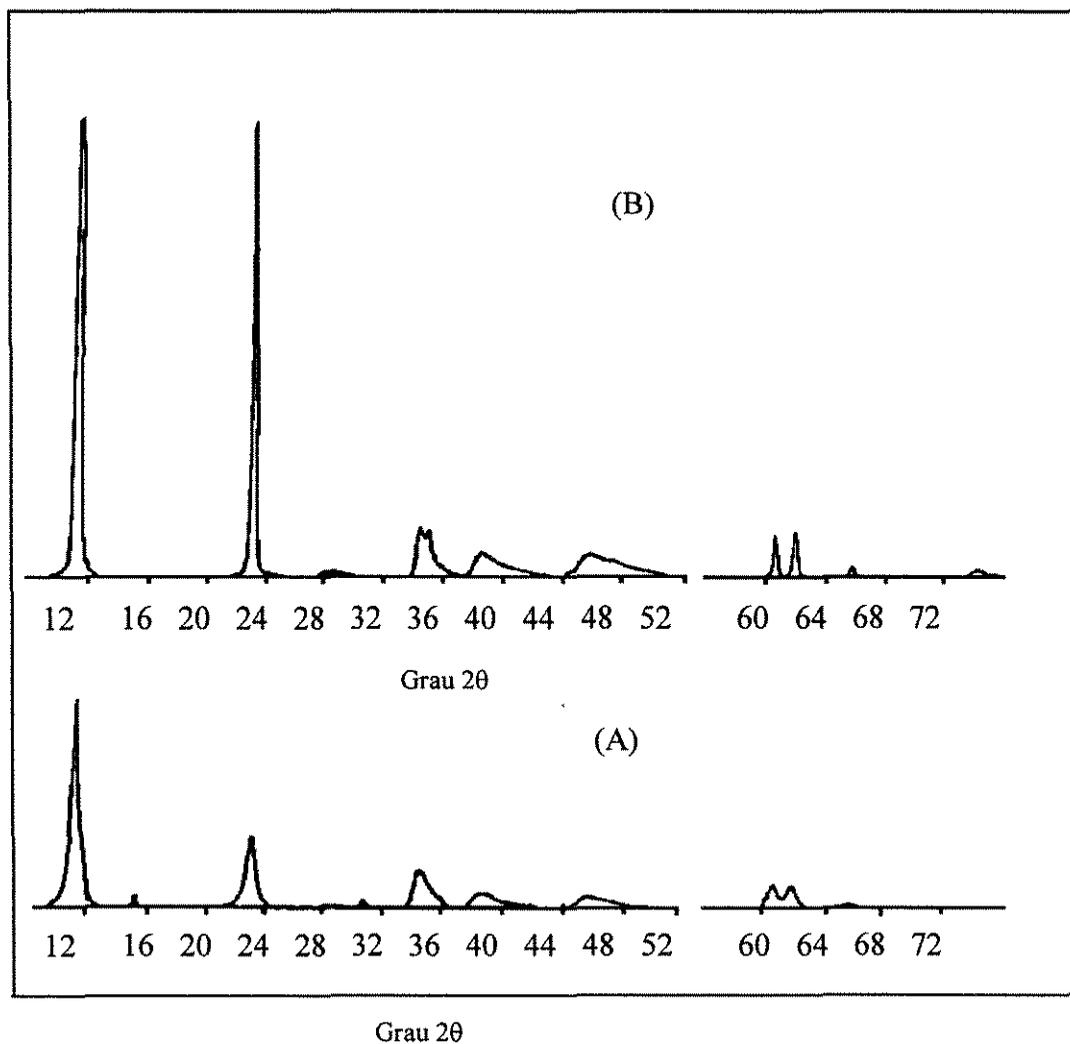


Figura 2.5 - Raio X de hidrotalcitas a diferentes temperaturas de cristalização. (A) 65°C/18 horas e (B) 200°C/18 horas (REICHLÉ, KANG, EVERHARDT, 1986)

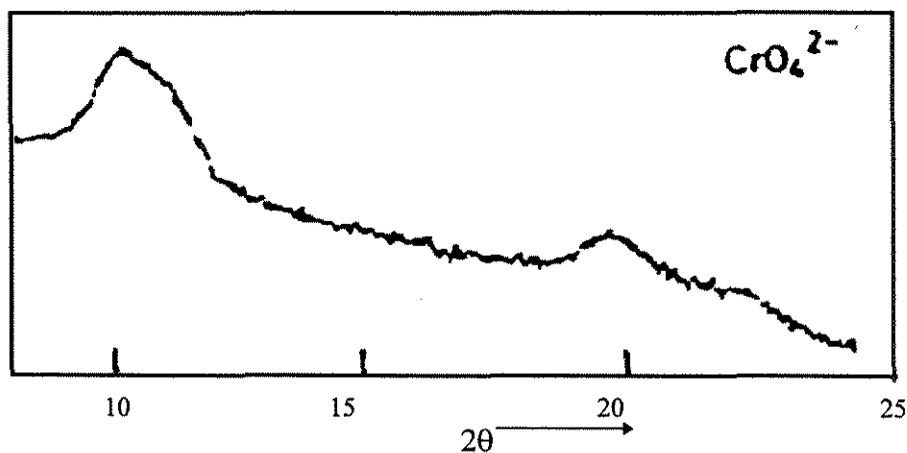


Figura 2.6 - Difratograma de raio X de uma hidrotalcita na forma cromato, obtida pela reconstrução de uma forma calcinada a 500°C, sintetizada a 80°C

Na Figura 2.7, CORMA, FORNÉS, REY (1994) reportaram difratogramas de raios X da hidrotalcita, manasseita (forma hexagonal da hidrotalcita) e meixnerita (cujo íon interlamelar é o hidróxido - $(Mg_2Al(OH)_6(OH))$). O produto obtido é função das condições de síntese. Eles verificaram que quando a precipitação é conduzida a um valor de pH 10 (Figura 2.7-a), não se obtém a hidrotalcita, e sim uma mistura de manasseita e meixnerita. Mas se a síntese é conduzida a um valor de pH 13 (Figura 2.7-b), obtém-se a hidrotalcita. Tanto a manasseita como a meixnerita possuem estruturas semelhantes à hidrotalcita, sendo que a manasseita tem estrutura hexagonal, enquanto que a hidrotalcita é romboédrica, e na meixnerita tem-se como íon trocável o grupo hidroxila (OH) ao invés do carbonato (CO_3^{2-}) da hidrotalcita.

Uma elevação da temperatura conduz a uma perda de água e ânions provocando mudanças no cristal, tais como, o surgimento de novas fases cristalinas que podem ser verificadas por meio de difração de raios X.

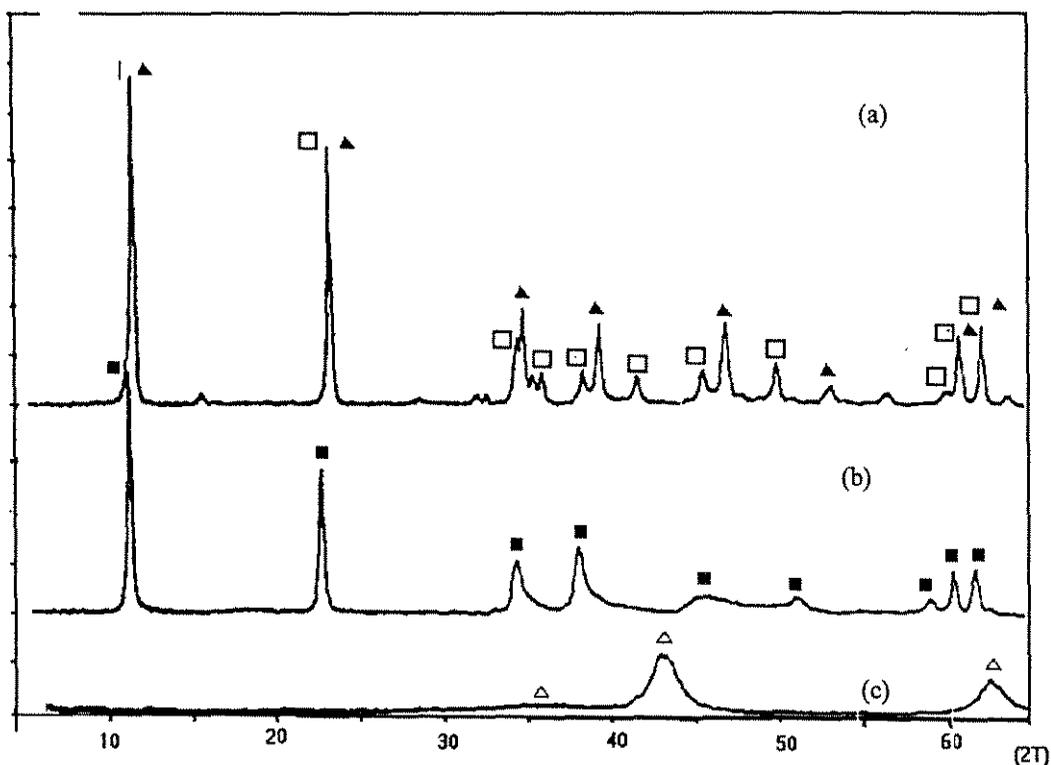


Figura 2.7 - Raio X de uma hidrotalcita sintetizada a pH 10 (a), sintetizada a um pH 13(b), e do produto sintetizado a pH 13 e calcinado (c) (■) hidrotalcita; (▲) meixnerita; (Δ) MgO;(□) manasseita. (CORMA, FORNÉS, REY, 1994)

Ainda na Figura 2.7-c, eles verificaram que quando a hidrotalcita é calcinada a 450°C por 18 horas aparecem reflexões referentes ao surgimento da nova fase citada acima, que corresponde ao MgO, cujos valores dos espaçamentos basais são publicados no **Powder Diffraction File (1973) - Search Manual Inorganic Compound - Joint Committee on Powder Diffraction Standard**. Esse óxido de magnésio (MgO) formado apresenta difrações em valores de 2θ mais baixos que no caso do MgO puro. Isso indica que alguns íons Al^{3+} estão também substituindo os íons Mg^{2+} isomorficamente nos óxidos mistos, pois o raio iônico do Al (0,51 Å) é menor que do Mg (0,66Å), até a formação de uma solução sólida de fórmula $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$, passando pela formação de um óxido básico $Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x$. A carga positiva gerada por essa substituição pode ser compensada por meio dos grupos hidroxilas inicialmente presentes na estrutura, e com a perda desses à temperatura elevada pela inclusão de oxigênio intersticial na estrutura. Além disso, há um aparecimento do alumínio com coordenação tetraédrica, que não permite a reconstrução da hidrotalcita original. Como existe a capacidade de regeneração dos óxidos mistos à hidrotalcita quando expostos a uma solução aquosa contendo ânion, significa que a formação desses alumínios tetraédricos não é na mesma proporção da $\gamma - Al_2O_3$. Todavia pode-se admitir que parte desses alumínios se situam em posições tetraédricas do MgO. Esta estrutura pode provocar a formação de aglomerados de Mg-Al. A alta instabilidade dessa estrutura pode explicar o caráter metaestável do óxido misto formado pela hidrotalcita calcinada até 500°C.

SATO, WAKABAYASHI, SHIMADA (1986) apresentaram, através da Figura 2.8, difratogramas de raio X para a hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas, e eles verificaram que com um aumento continuado da temperatura de calcinação, as reflexões voltam a se tornar agudas, mais fortes e numerosas, provando o surgimento de uma nova fase espinélio, composta de um óxido misto $MgAl_2O_4$, acima de 900°C, cujos valores de d são coincidentes com os reportados na literatura para este óxido. A hidrotalcita usada por eles tinha $x = 0,33$ e quando calcinada a 500°C verifica-se a formação do MgO, como visto anteriormente. Quando calcinada a 1000°C já apresenta o aparecimento do $MgAl_2O_4$, além do MgO já existente.

Análises térmicas são usadas para determinar o comportamento térmico das hidrotalcitas, que é geralmente caracterizado por dois tipos de transição (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI (1991)):

- endotérmica, a baixas temperaturas, corresponde à perda da água interlaminar, sem colapso da estrutura; esse passo é reversível;
- endotérmica, a altas temperaturas, corresponde à perda dos grupos hidroxilas das camadas de brucita, assim como dos ânions, também reversível.

Logo, as análises térmicas determinam as diversas fases de um tratamento térmico, da decomposição térmica através de determinações de perda de peso com o aquecimento.

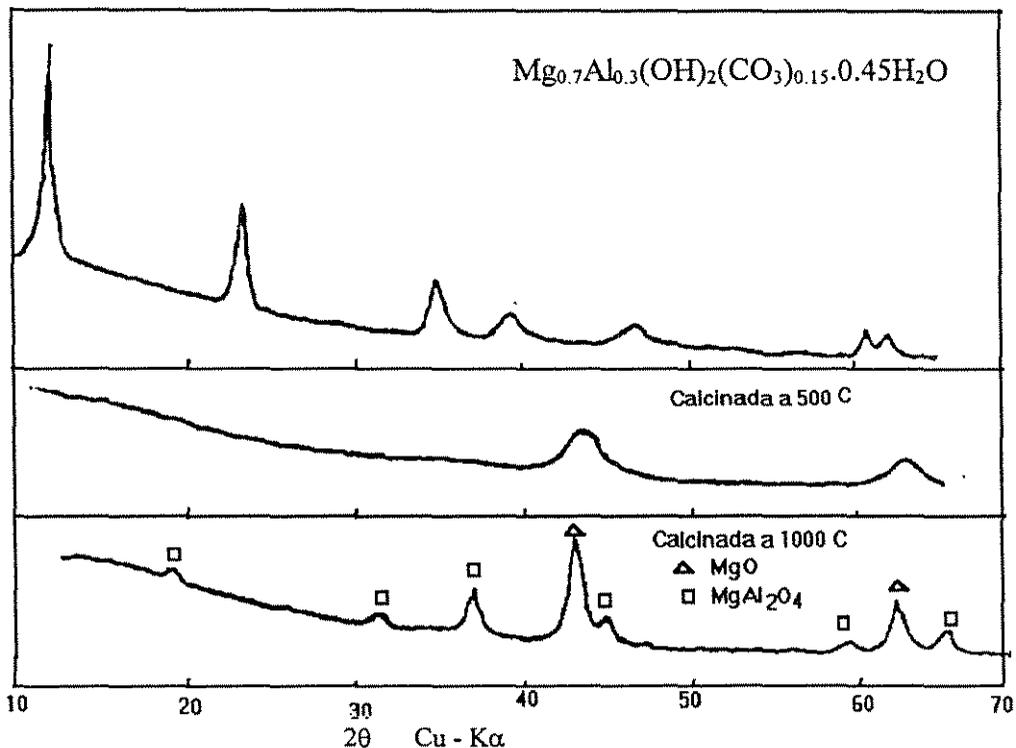


Figura 2.8 - Raio X da hidrotalcita calcinada a 500 e 1000° C.

(SATO, WAKAYASHI, SHIMADA, 1986)

Na Figura 2.9, REICHLÉ, KANG, EVERHARDT (1986) representaram a variação das propriedades da hidrotalcita com o tratamento térmico. Nela pode-se verificar as duas transições mencionadas anteriormente, e SATO, WAKABAYASHI, SHIMADA, em 1986, e MIYATA em 1980, chamaram essas transições de estágios, onde, no primeiro há a perda das moléculas de água intersticiais com um aquecimento até 200°C, retendo ainda, os hidróxidos das camadas e o carbonato. A perda dessa água é reversível.

O segundo estágio acontece com a continuação do aquecimento de 275 a 450°C, o que provoca uma perda simultânea dos grupos hidroxila e carbonato, na forma de água e dióxido de carbono respectivamente. Acima dessa temperatura há uma pequena perda

dióxido de carbono respectivamente. Acima dessa temperatura há uma pequena perda continuada de massa, correspondente aos grupos hidroxila remanescentes na estrutura com a calcinação a 450°C.

Com a perda do carbonato e da água, a área superficial e o volume dos poros também aumentam conforme pode ser visto na Figura 2.9. A área superficial vai de 120 a 220 m²/g depois da calcinação e o volume dos poros de 0,6 a 1 cm³/g (REICHLÉ, 1986), e este aumento na porosidade corresponde a microporos, segundo REY e FORNÉS (1992).

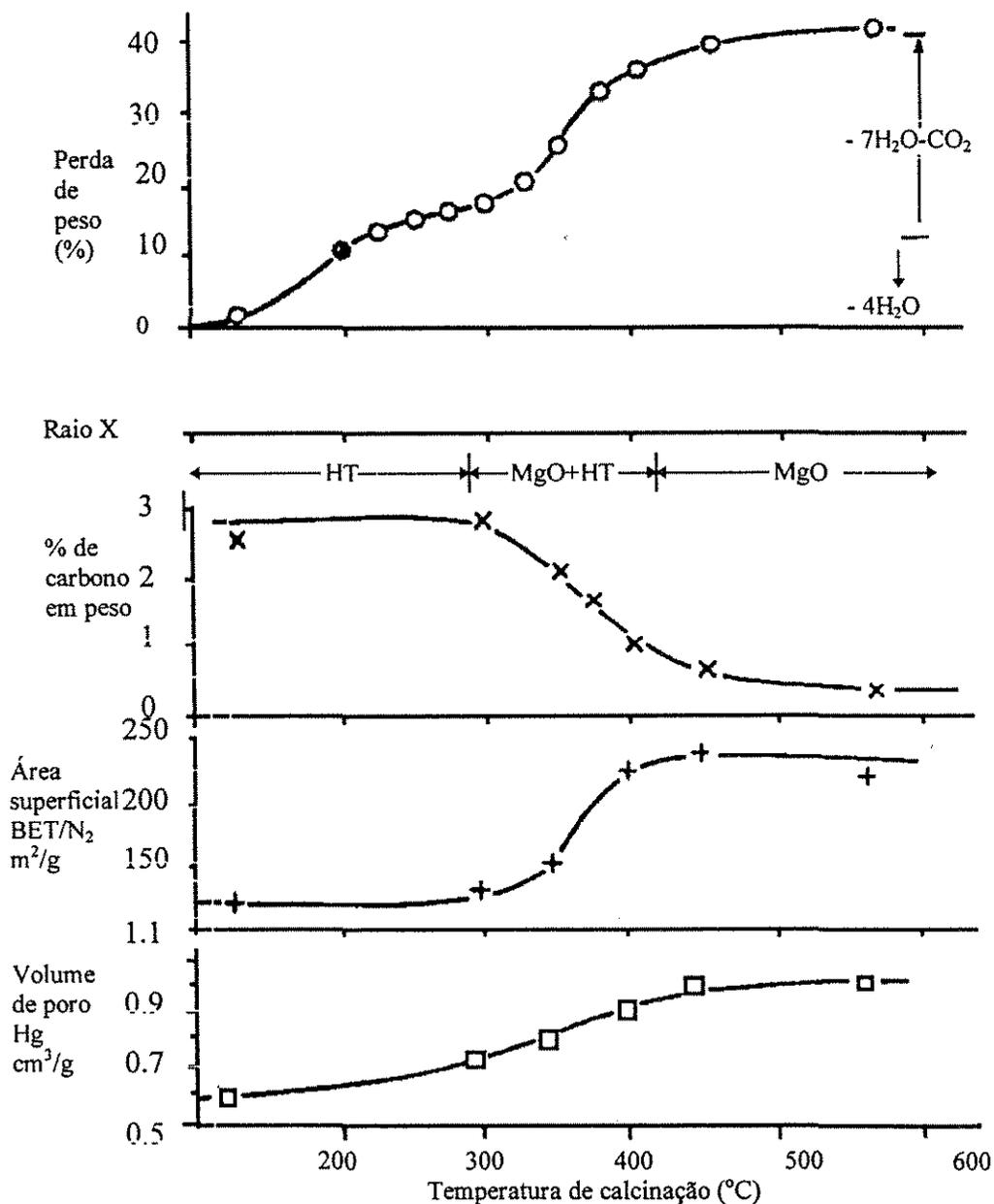


Figura 2.9 - Variações nas propriedades durante a decomposição térmica da hidrotalcita (REICHLÉ, KANG, EVERHARDT, 1986)

Esses autores verificaram ainda, que a morfologia da partícula se manteve, ou seja, não houve esfoliação ou delaminação da partícula com a perda da água e dióxido de carbono. Na Figura 2.10, através de uma análise de TEM de uma hidrotalcita calcinada a 450°C por 18 horas, e que tenha passado por um tratamento de envelhecimento a 200°C, eles verificaram que a superfície do cristal está muito porosa e cheia de crateras. Isso sugere que a eliminação do dióxido de carbono se deu através de falhas na superfície do cristal em forma de crateras pequenas e regularmente espaçadas, o que explica o aumento no volume de poros. Esse mecanismo de escape explica o aumento relativamente pequeno na área superficial, uma vez que a delaminação provocaria um aumento da área 5 a 10 vezes a área original, o que não acontece na prática, segundo a literatura (REICHLE, KANG, EVERHARDT, 1986). Isso é explicado pelo fato das forças intermoleculares na hidrotalcita serem suficientemente fortes, mesmo durante o aquecimento, de maneira a evitar que o escape fosse interlamelar e provocasse esfoliação.



Figura 2.10 - TEM de uma hidrotalcita com tratamento de envelhecimento a 200°C e calcinada a 450°C/18 horas (REICHLE, KANG, EVERHARDT, 1986).

SATO, WAKAYASHI, SHIMADA (1986) reportaram através da Figura 2.11, um diagrama TG-DTA (termogravimetria e diferencial termico) de uma hidrotalcita que representa muito bem essas duas transições. Segundo esses autores, os dois picos a 240 e 420°C (no diagrama de DTA) são acompanhados com a perda de peso de 14 e 29%, respectivamente, e os picos a 940 e 970°C sem nenhuma perda de peso da amostra..

De acordo com MARINO E MASCOLO(1982), a evolução do cloreto da forma clorada da hidrotalcita se dá sob a forma de HCl e/ou Cl₂, coincidindo com a evolução do N₂O₅ da forma nitrato, que ocorre a uma temperatura de 390°C.

A perda de peso associada à eliminação de água interlamelar para hidrotalcita em diferentes formas, diminui de acordo com a sequência abaixo:

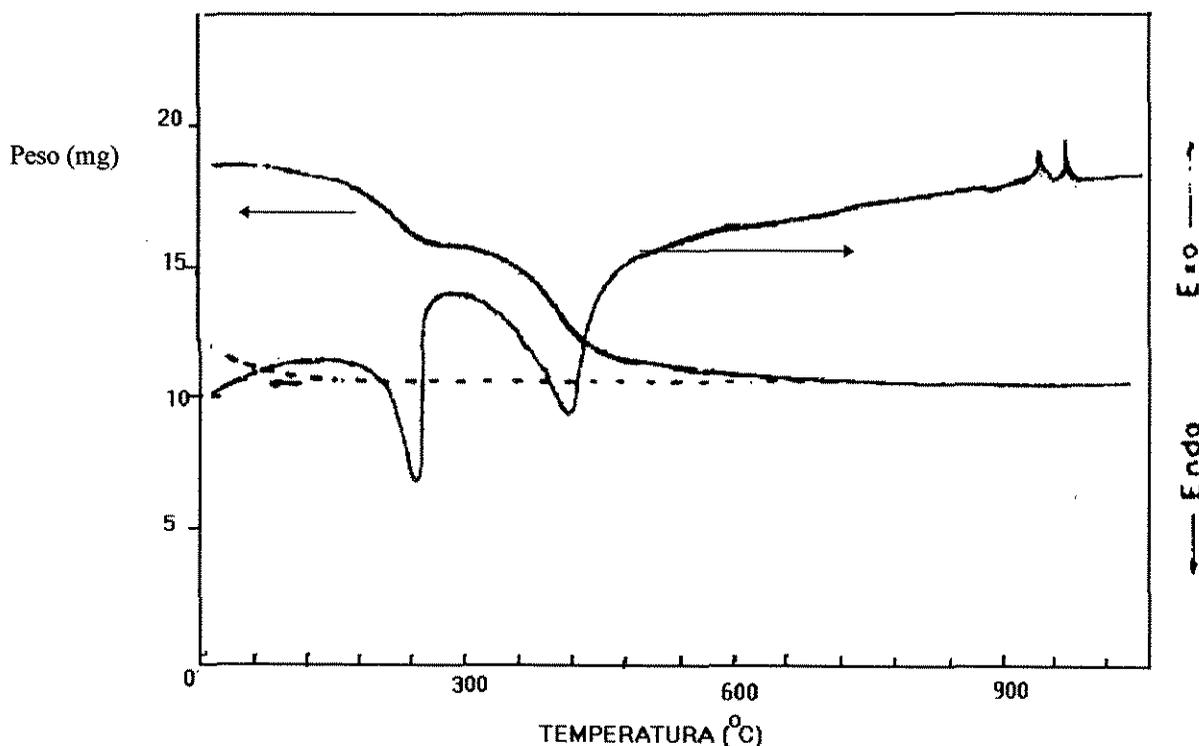
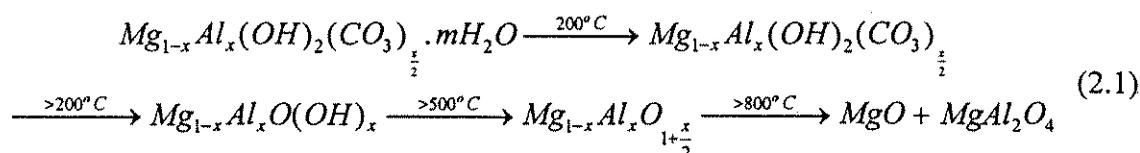


Figura 2.11 - TG -DTA de uma hidrotalcita sintética
(SATO, WAKAYASHI, SHIMADA, 1986).

MIYATA e OKADA, em 1977 estudaram o comportamento térmico das formas cromato e sulfato e verificaram que, para essas formas, os picos correspondentes à

eliminação de água interlamelar estão próximos da forma carbonato, a 240°C. E que no caso do sulfato a desidroxilação acontece a 455°C e a 460°C para a forma cromato. Como na forma carbonato esse processo ocorre a 440°C, isso indica que as forças entre os íons sulfato ou cromato e a camada básica são mais fortes que no primeiro caso.

Segundo REICHLE (1986), a decomposição térmica da hidrotalcita na forma carbonato se dá conforme a reação:



Quando calcinada até 500°C, surge o óxido básico, cuja reconstrução é mais fácil que quando a calcinação se dá a temperaturas mais elevadas. Acima de 800°C inicia-se uma mudança de fase com o surgimento do MgO e MgAl₂O₄, que não são passíveis de reconstrução.

REY, FORNÉS (1992) estudaram a reconstrução pelo ar da hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas. A hidrotalcita calcinada foi exposta à atmosfera a diferentes intervalos de tempo e verificadas as modificações na sua estrutura por meio de análises de difração de raios X. Eles concluíram que para uma hidrotalcita tratada a 473K (200°C) a exposição à atmosfera por apenas 10 minutos é suficiente para iniciar a reabsorção das moléculas de água perdidas durante o tratamento térmico, e com 30 minutos a reconstrução completa é obtida. Quando aquecida a 573K (300°C), a reconstrução é mais lenta e são necessárias 17 horas de exposição ao ar para que haja a reconstrução completa da estrutura, embora já se tenha iniciado o processo com 10 minutos, como no caso anterior, pois aqui já se iniciou a formação do $Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x$ e não apenas uma perda de água interlamelar. Se calcinada a 773K (500°C), a reconstrução acontece quando exposta ao ar por 90 dias, ou quando em contato com uma solução aquosa, de forma que quanto maior a temperatura de calcinação, mais difícil a reconstrução pelo ar, devido à formação da solução sólida $Mg_{1-x}Al_xO_{1+\frac{x}{2}}$. Isto sugere que a desidroxilação a temperatura superior a 500°C implica na formação de ligações M - O - M (M = Mg²⁺, Al³⁺) entre as camadas adjacentes, tornando uma subsequente rehidroxilação mais difícil. Nesta faixa de temperatura, o arranjo lamelar é perdido provocando um colapso na estrutura, colapso este verificado num difratograma de raio X que se torna similar ao do óxido misto de magnésio e alumínio.

BRINDLEY e KIKKAWA (1980), explicaram essa reconstrução da hidrotalcita de forma que a perda das moléculas de água interlamelar entre a temperatura ambiente e 200°C é acompanhada por uma pequena redução no espaçamento da camada. Seguindo-se com a elevação da temperatura, tem-se ainda uma diminuição progressiva no espaçamento, a qual se deve à decomposição dos ânions carbonato e das camadas de hidroxilas, mas o mineral ainda pode se reidratar e recuperar o seu espaçamento original.

Análises de infravermelho nem sempre são usadas para caracterizar uma hidrotalcita, mas pode ser útil para identificar a presença de ânions estranhos na região interlamelar. Além disso, pode-se obter informações sobre o tipo de ligação formada pelos ânions.

Num espectro de infravermelho de uma hidrotalcita, verifica-se especialmente as bandas referentes aos grupos hidroxila (OH⁻), carbonato (CO₃²⁻), água, região de óxidos, a presença de nitrato (NO₃⁻), cromato (CrO₄²⁻), etc. Essas bandas serão melhor detalhadas no capítulo dos resultados

Análises químicas também são feitas para determinar a composição química e a estequiometria dos compostos. Uma das técnicas usadas para isso é a espectroscopia de absorção atômica. Nesse tipo de análise, a amostra deve estar em forma de solução, e para isso é solubilizada em meio ácido.

2.5 - TROCA IÔNICA

Os trocadores iônicos são materiais cuja estrutura possui carga elétrica positiva ou negativa, que são compensadas por íons móveis de sinais opostos. Esses íons móveis podem ser trocados por outros de mesmo sinal presentes em solução através da difusão. Esse processo de interdifusão entre os íons chama-se troca iônica, que acontece de forma estequiométrica e reversível. Segundo HELFFERICH (1962), a troca iônica é essencialmente um processo de difusão, cuja taxa depende da mobilidade do íon trocável em solução. Depois de um certo tempo de contato entre o trocador e a solução, o equilíbrio de troca iônica é alcançado, e neste estado, a concentração dos íons não é a mesma nas duas fases. Normalmente, um trocador iônico têm preferência sobre uma determinada espécie, e essa capacidade de distinguir entre os vários íons chama-se seletividade.

Segundo HELFFERICH (1962), essa seletividade, ou preferência por uma espécie é devida a várias causas, entre elas:

- as interações eletrostáticas entre a estrutura e o íon móvel que dependem do tamanho, e da valência do íon trocável;
- existência de outras forças interativas entre os íons e o meio, que não as eletrostáticas;
- íons grandes podem ser excluídos dos poros pequenos do trocador.

HELFFERICH (1962) explicou o processo de troca iônica através das forças eletrostáticas existentes no sistema. Supor um trocador aniônico inicialmente colocado em contato com uma solução eletrolítica. Existem diferentes concentrações de íons entre as duas fases e esta diferença seria eliminada por difusão se os íons não fossem carregados eletricamente (adsorção de não eletrólitos), mas como o são, estes íons em solução tendem a substituir os íons responsáveis pela eletroneutralidade dos trocadores, que passam para a solução. O esquema representado na Figura 2.12 facilita a visualização de um processo de troca aniônica, onde a fase trocadora contém um determinado 'contra íon' a ser trocado ou substituído por outro, representado pelo ânion A^- . Em contato com uma solução eletrolítica contendo o 'contra-íon' X^- , a troca iônica ocorre e o trocador é parcialmente convertido à forma X^- , através da substituição de A^- do trocador pelo X^- da solução. O equilíbrio é obtido quando não mais existe a tendência dos ânions do trocador se difundirem para a solução, e vice-versa.

No equilíbrio tanto o trocador como a solução possuem ambos os tipos de ânion. O equilíbrio de troca é caracterizado pela isoterma de troca iônica. A isoterma é uma representação gráfica da concentração de ânions na fase trocadora (Y) versus a concentração de ânion na solução (X), valores esses determinados a uma temperatura constante.

Se o trocador não tem preferência por uma espécie iônica, então $Y = X$, e a isoterma é linear. A seletividade implica em isotermas não lineares.

A estequiometria da troca iônica requer que os fluxos (em equivalente) dos dois íons trocáveis sejam iguais em magnitude, mesmo quando as mobilidades iônicas sejam diferentes, e neste caso os íons rápidos tendem a se difundir mais rapidamente. No entanto, esse maior fluxo é acompanhado por uma transferência de carga elétrica, que gera um campo elétrico. Este campo elétrico desacelera o íon de maior mobilidade e acelera o íon mais lento de forma a igualar os fluxos.

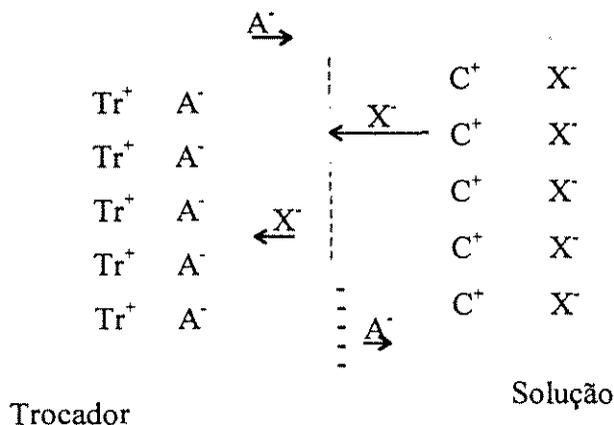


Figura 2.12 - Esquema da troca iônica

A dependência do equilíbrio com a temperatura em geral está relacionada com a variação de entalpia padrão da reação. Altas temperaturas desfavorecem o equilíbrio para as reações que liberam calor. A dependência da temperatura no equilíbrio de troca iônica é dada por:

$$\left(\frac{d \ln K_B^A}{dT} \right) = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (2.2)$$

onde K_B^A é a constante de equilíbrio termodinâmico e ΔH^o é a variação de entalpia padrão na troca. A troca iônica acontece com pequena liberação de calor. Segundo HELFFERICH (1962), a variação da entalpia padrão numa troca iônica usualmente é inferior a 2 Kcal/mol. Desta forma a dependência da temperatura é muito pequena.

Os ânions presentes na região interlamelar de uma hidrotalcita podem ser trocados por outros contidos na solução. Essas propriedades de troca iônica da hidrotalcita têm sido muito estudadas recentemente.

A capacidade máxima de troca iônica de uma hidrotalcita depende fortemente da sua composição química, de forma que é necessário controlar o valor de x na sua preparação a fim de obter uma hidrotalcita com alta capacidade. Esta, aumenta com um aumento do teor de alumínio na estrutura, ou seja, um aumento de x. A capacidade máxima de troca iônica de uma hidrotalcita está compreendida entre 3,3 e 4,2 meq/g de argila na forma carbonato.

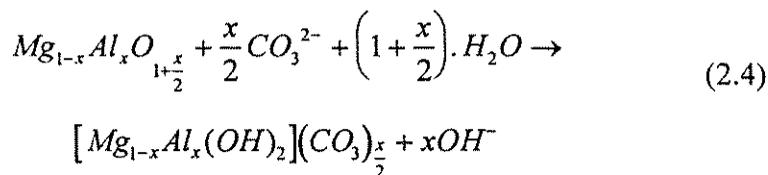
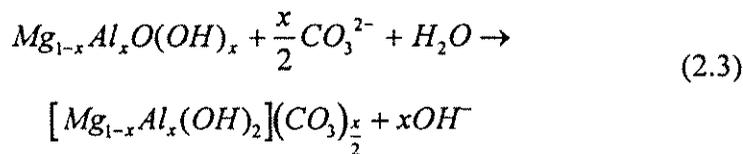
Devido à alta seletividade da hidrotalcita pelos íons carbonato, esta forma possui baixa capacidade de troca iônica, sendo muito difícil a substituição desses íons carbonato por outro. Segundo MIYATA (1983) e REICHLER (1986), a seletividade por íons divalentes é maior que pelos monovalentes, de forma que quando estes estão na região interlamelar é mais fácil ocorrer a troca iônica. De acordo com esses autores, a seletividade para íons monovalentes está na seguinte ordem: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Dos divalentes o que possui maior seletividade é o carbonato.

Segundo OOKUDO, OOI, HAYASHI (1993), diante da ordem de seletividades conhecidas é mais indicado usar uma hidrotalcita intercalada com íons monovalentes como um trocador iônico, pois estes são substituídos mais facilmente que os íons divalentes, na remoção de ânions de maior carga de uma solução. Esses autores estudaram ainda a utilização de uma hidrotalcita na forma clorada para a remoção de fosfato de uma solução, e eles verificaram uma máxima remoção de fosfato num valor de pH de 7 e que o íon fosfato tem maior afinidade pela argila que os íons cloreto.

De acordo com REY, FORNÉS (1992), a síntese de hidrotalcitas com ânions facilmente trocáveis é possível, tanto por síntese direta como por reconstrução de uma hidrotalcita calcinada (723K), usando uma solução contendo o ânion desejado.

SPRUNG, MOURA (1994) usaram a hidrotalcita na forma carbonato como trocador iônico na remoção de Cr(VI) e verificaram que esta remove de 32 a 97% do cromo presente em uma solução de concentração inicial de 50 ppm de cromo e a uma concentração da suspensão de 5 gramas de argila por litro de solução. Eles verificaram ainda que a altas concentrações de H^+ (pH = 2), a remoção é mais eficiente. Essa remoção é instantânea para as formas cloreto e carbonato. Eles estudaram ainda a utilização da hidrotalcita calcinada a 400°C nessa remoção de cromo e verificaram que o comportamento da adsorção é diferente do verificado para as formas carbonato e cloreto, onde a adsorção acontece rapidamente no início do processo, o que é característico de reações de troca iônica. Já a forma calcinada adsorve de forma progressiva, possivelmente devido à reconstrução da estrutura original da hidrotalcita.

As soluções sólidas, ou óxidos mistos de magnésio e alumínio formados com a calcinação da hidrotalcita podem reidratar-se e se combinar com ânions para reconstruir a estrutura original, conforme as reações (SATO, WAKABAYASHI, SHIMADA 1986):



Desta forma é possível remover íons de soluções aquosas de maneira eficiente, sendo estes as espécies aniônicas presentes na intercamada, quando o produto da calcinação é o adsorvente.

SATO, WAKABAYASHI, SHIMADA (1986) estudaram a reconstrução de uma hidrotalcita calcinada em contato com uma solução aquosa, através do comportamento da adsorção de vários ânions usando como adsorvente o produto da decomposição térmica de uma hidrotalcita com $x = 0,3$. Eles verificaram que o produto da calcinação a 500°C ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$) se reidrata para recuperar a estrutura semelhante à hidrotalcita, mas que a mistura obtida de óxidos formada quando calcinada a 1000°C (MgO e $MgAl_2O_4$) não se reidrata.

Os ânions estudados por esses autores foram CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HVO_4^{2-} , Cl^- e MnO_4^- . E eles verificaram que a seletividade por íons divalentes é maior que a dos íons monovalentes, pois a quantidade adsorvida de íons divalentes foi muito maior, embora a cinética de adsorção dos íons monovalentes seja mais rápida, ou seja, o equilíbrio é atingido mais rapidamente.

2.6 - QUÍMICA DO CARBONATO

Diante da grande seletividade da hidrotalcita pelos íons carbonato, torna-se interessante conhecer um pouco sobre a química do carbonato, mais especificamente o equilíbrio iônico em solução e a sua presença em meios aquosos e na atmosfera.

Tanto os íons carbonato (CO_3^{2-}), como os bicarbonatos (HCO_3^-), existem em sólidos cristalinos iônicos e em soluções neutras ou alcalinas.

Esses íons têm geometria planar. No caso do carbonato, devido à existência da ligação Π deslocalizada, os comprimentos das ligações são iguais e o ângulo entre elas é de 120° (Figura 2.13)(COTTON e WILKINSON, 1976).

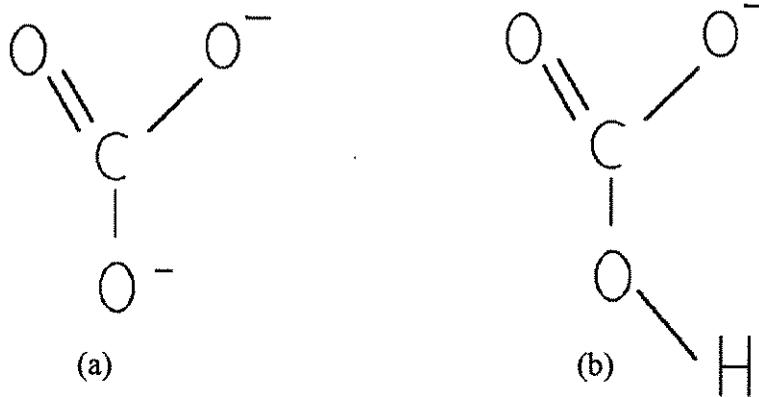
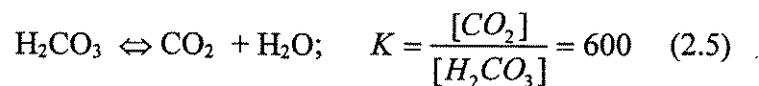


Figura 2.13 - Estrutura dos íons carbonato (a) e bicarbonato (b)

Dióxido de carbono (CO_2) existe na atmosfera em concentrações de 300 ppm. O seu ponto de sublimação é -78.5°C sendo chamado de ‘gelo seco’ muito usado em refrigeração.

O CO_2 é o anidrido do ácido de carbono mais simples, o ácido carbônico. Quando o CO_2 dissolve em H_2O a 25°C , ele é lentamente e apenas parcialmente convertido a H_2CO_3 . O equilíbrio é dado por (GREENWOOD e EARNSHAW, 1984):



Uma interpretação para o comportamento ácido-base neste sistema é complicado devido à lentidão das reações e à dependência com o pH. As principais reações são:



As constantes de dissociação para as equações acima são:

$$K_1 = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{H_2CO_3} = 4,16E - 7 \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{[H^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,84E - 11 \text{ mol/l} \quad (2.10)$$

As espécies iônicas do carbono presentes em solução são determinadas pelo pH. A Figura 2.14 (CHANG, 1984) mostra uma curva da fração das espécies iônicas presentes em solução em função do pH da mesma, determinada usando os valores das constantes de equilíbrio K_1 e K_2 . Através desse diagrama verifica-se que a pH abaixo de 5 não existem íons carbonato ou bicarbonato em solução, apenas H_2CO_3 , que é parcialmente convertido a H_2O e CO_2 . Acima de pH 5, inicia-se a dissociação do H_2CO_3 em HCO_3^- , que é completada a valores de pH aproximadamente iguais a 8,5 quando inicia-se a sua dissociação a CO_3^{2-} , até um valor de pH de 12, quando praticamente só se tem carbonato na solução.

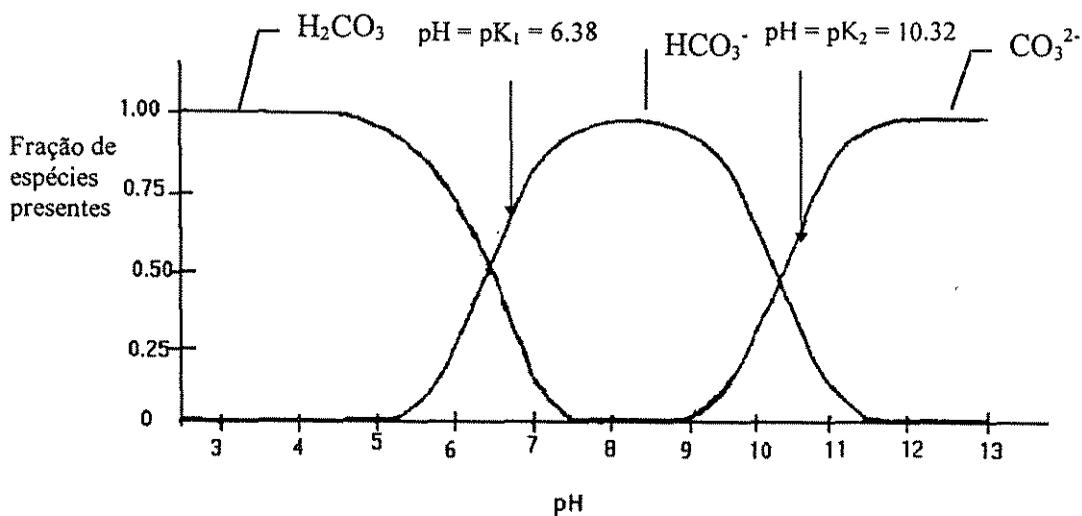
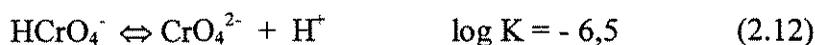


Figura 2.14 - Curva da fração das espécies iônicas do carbono versus o pH (CHANG, 1984)

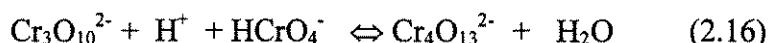
2.7 - QUÍMICA DO Cr(VI)

Como o objetivo do trabalho é a remoção do Cr(VI) das soluções aquosas, torna-se necessário saber o seu comportamento iônico em uma solução aquosa.

Os íons Cr(VI) estão presentes em fase aquosa em diferentes formas iônicas a depender da concentração total de Cr(VI) e do pH. Em soluções básicas, acima de pH 6,5 há predominância dos íons cromato (CrO_4^{2-}) tetraédricos, de coloração amarela. Abaixo deste valor de pH, os íons bicromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sendo este último de coloração alaranjada, estão em equilíbrio, e a maior concentração de cada espécie depende da concentração total de Cr(VI) em solução. As reações de equilíbrio de dissociação das diversas espécies de Cr(VI) são descritas abaixo (SENGUPTA, CLIFFORD, 1986):



Pode-se notar que a terceira equação do equilíbrio não contém o íon H^+ , ou seja, independe do pH e depende apenas da concentração total de cromato, que se deve a uma reação de dimerização do cromato em pH ácido. Outras formas de cromato polimerizado também têm sido encontradas em soluções ácidas e a altas concentrações (SENGUPTA e CLIFFORD, 1986):



As constantes de equilíbrio dessas reações não estão disponíveis na literatura, e só ocorrem a concentrações elevadas de cromo total em solução.

Desde que a distribuição das espécies cromato é determinada pelo pH e concentração total de Cr(VI), um diagrama de predominância foi construído por SENGUPTA, CLIFFORD (1986), com essas variáveis (Figura 2.15). As linhas sólidas separam áreas que indicam espécies predominantes, embora existam as outras espécies, mas em concentrações menores. Note que, entre as áreas mostradas para o HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a

linha de concentração igual é paralela à abcissa na faixa de pH de 0,8 - 6,5 indicando a ausência de dependência do pH na distribuição nesta região.

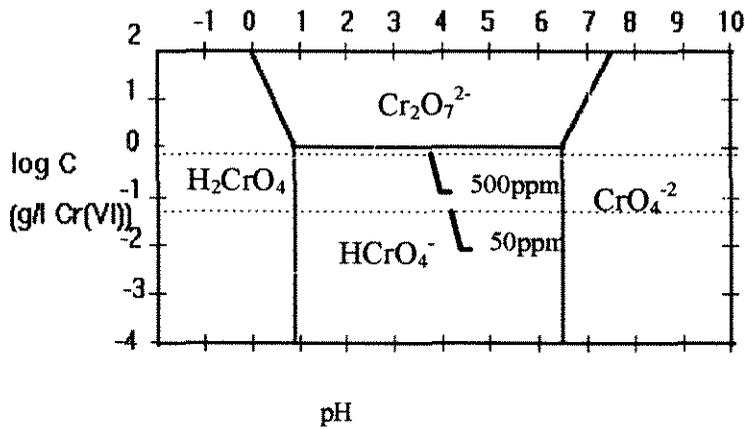


Figura 2.15 - Diagrama de predominância para o cromo (VI)

As linhas pontilhadas representam concentrações de 500 e 50ppm de $Cr(VI)$, que foram as concentrações utilizadas no decorrer do trabalho. À partir das equações de equilíbrio acima (2.11 a 2.14), e para o pH da solução de 4,5, foram determinadas a concentração das espécies presentes nas soluções de 50 e 500 ppm de $Cr(VI)$, e verificou-se que numa solução de 50 ppm têm-se 93 % dos íons cromo existentes são de $HCrO_4^-$, 1,6 % de $Cr_2O_7^{2-}$, 5,4 % de H_2CrO_4 e 0 % de CrO_4^{2-} e numa solução de 500 ppm de $Cr(VI)$ têm-se 89 % de $HCrO_4^-$, 5% de $Cr_2O_7^{2-}$, 6% de H_2CrO_4 e 0 % de CrO_4^{2-} .

O íon cromato é tetraédrico, cuja estrutura, juntamente com a do dicromato está representada na Figura 2.16 (GREENWOOD, EARNSHAW, 1986).

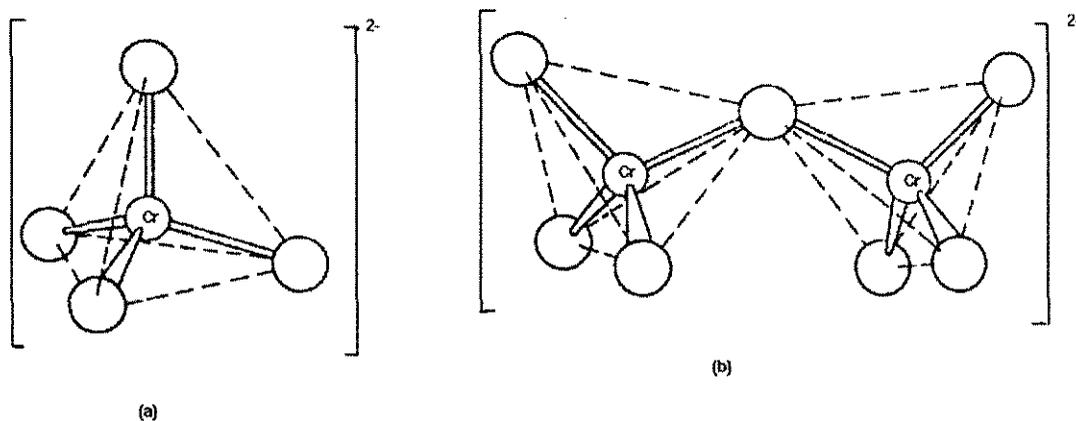


Figura 2.16 - Estrutura do cromato (a) e dicromato (b)

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas com detalhes as técnicas experimentais, materiais e equipamentos utilizados durante a etapa de coleta dos dados.

Inicialmente será descrito o procedimento de síntese da hidrotalcita, caracterização físico química do produto obtido, calcinação, reconstrução usando os íons cloreto e nitrato.

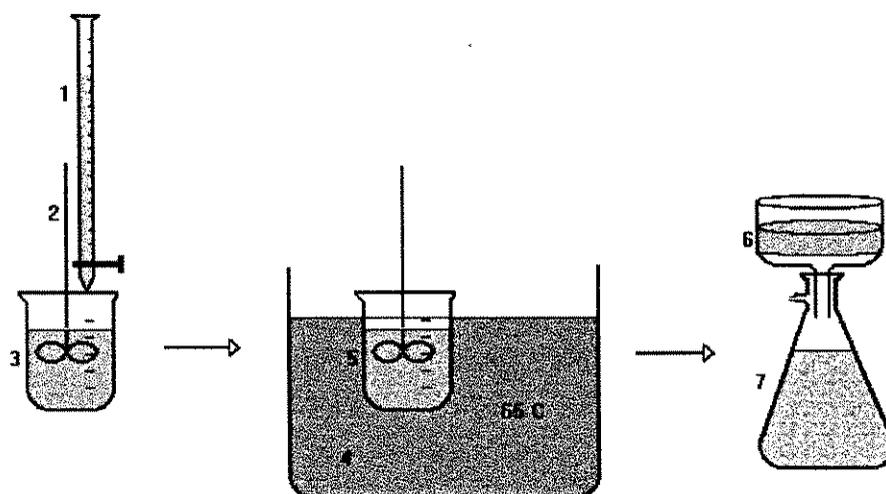
Depois apresenta-se a metodologia da remoção do cromo hexavalente por meio da troca iônica ou reconstrução de uma hidrotalcita calcinada, usando a hidrotalcita nas formas carbonato, cloreto, nitrato e calcinada como adsorventes. Aborda-se ainda, a metodologia de determinação de Cr(VI) em soluções aquosas usando o método da espectrofotometria.

3.1 - SÍNTESE DA HIDROTALCITA

A síntese da hidrotalcita, na forma carbonato, foi realizada segundo a sistemática descrita por REICHLE, KANG, EVERHARDT (1986), e consiste na mistura de duas soluções: solução A, composta de 204,8 g de nitrato de magnésio hexaidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - fornecido pela Eciba, com grau de pureza de 99%), 150,4 g de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - fornecido pela Nuclear, com grau de pureza de 98%) e 560 ml de água deionizada; e solução B, composta de 112 g de hidróxido de sódio (NaOH - fornecido pela Labsynth, com grau de pureza de 97%) e 80 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3 - fornecido pela Labsynth, com grau de pureza de 99,5%) em 910 ml de água deionizada. A dissolução do NaOH é exotérmica, o que provoca uma elevação da temperatura da solução. Esta foi resfriada a uma temperatura inferior a 35°C usando um banho de gelo.

Na Figura 3.1 está representado o esquema usado na síntese da hidrotalcita. A solução dos sais de magnésio e alumínio foi colocada em uma bureta e adicionada à solução básica B, previamente preparada em um béquer de teflon ou polietileno. A adição foi realizada, sob vigorosa agitação mecânica, a uma vazão de aproximadamente 3 ml por

minuto ao longo de 3 horas, e à temperatura de aproximadamente 27°C. Ao final da adição, a mistura foi ainda agitada por 1 hora à mesma temperatura e então transferida para um banho a 65°C onde foi mantida por 24 horas sob agitação. O béquer contendo a suspensão obtida foi resfriado em água, filtrado a vácuo e lavado com aproximadamente 4000 ml de água deionizada gradativamente conforme a capacidade do funil utilizado, deixando drenar a água de lavagem antes de adicionar nova quantidade de água até um ponto em que não haja rachamento na torta. Este processo de filtração e lavagem dura em torno de 48 horas. O excesso de umidade da torta foi retirado por uma pré-secagem ao ambiente, diante de um ventilador para acelerar este processo que dura aproximadamente 30 horas, depois foi seca em estufa a 110°C por 24 horas. O sólido obtido foi moído, usando gral e pistilo de porcelana, e pesado.



- 1 - Bureta contendo a solução de sais A
- 2 - Agitador
- 3 - Béquer contendo a solução básica B
- 4 - Banho termostatizado
- 5 - Béquer contendo a suspensão do produto obtido
- 6 - Funil de Buchner, contendo a torta do produto obtido
- 7 - Kitassato contendo filtrado

Figura 3.1 - Síntese da hidrotalcita

3.2 - CALCINAÇÃO DA HIDROALCITA

Em uma cápsula de porcelana limpa e seca, foi pesada uma certa quantidade da hidrotalcita sintetizada e previamente classificada granulométricamente, usando um **Classificador PRODUTEST** da Artlab, e levada a um forno mufla já aquecido à temperatura desejada para a calcinação. Deixou-se calcinar por 12 horas. Ao completar 12 horas o forno mufla foi desligado e a amostra transferida para uma estufa, previamente aquecida, a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por aproximadamente 12 horas (período da noite). A amostra calcinada foi resfriada em um dessecador, contendo sílica gel, por aproximadamente 40 minutos, pesada e estocada para testes posteriores.

3.3 - SÍNTESE DAS FORMAS CLORETO E NITRATO

As formas cloreto e nitrato da hidrotalcita foram obtidas pela reconstrução direta da hidrotalcita calcinada a 500°C .

Para cada grama de hidrotalcita calcinada foram usados 100 ml de uma solução 0,71 M de cloreto de sódio (NaCl - fornecido pela Nuclear, com grau de pureza de 99,5%) ou nitrato de sódio (NaNO_3 - fornecido pela Eciba, com grau de pureza de 99 %), dependendo da forma que se deseja obter. A concentração de 0,71 M corresponde a dez vezes o número de equivalentes grama do ânion necessários para reconstruir a hidrotalcita calcinada, na proporção de argila/solução usada, tomando como base a fórmula teórica da hidrotalcita calcinada. Os cálculos para a determinação da concentração da solução são descritos no Apêndice 1.

Assim, para 7,0 g de hidrotalcita calcinada e transferida para um erlenmeyer de 1000 ml, foram adicionados 700 ml de solução 0,71M de NaCl ou NaNO_3 . Esta suspensão foi colocada sob agitação mecânica de 200 rpm em um Shaker, Marca Nova Técnica, por 24 horas a 25°C . Ao final desse período, o produto obtido foi filtrado a vácuo, secado em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 14 horas e estocado para posteriores testes de adsorção.

Um segundo método de síntese da hidrotalcita nas formas citadas anteriormente foi por exposição da forma calcinada a três tratamentos consecutivos de cloração, ou seja, após a primeira cloração ou nitração, a argila foi secada em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 14 horas,

pesada e submetida a um segundo tratamento de cloração ou nitração, depois filtrada e seca nas mesmas condições e por fim sofreu o terceiro e último tratamento de cloração ou nitração sendo finalmente secada em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 14 horas e estocada para testes posteriores de remoção de Cr(VI).

Foi feita ainda a reconstrução para a forma carbonato, sendo que a concentração da solução, para a mesma razão argila/solução usada acima, foi de 0,35 M, para manter um número de equivalentes grama de dez vezes o necessário para a reconstrução da hidrotalcita calcinada teórica, uma vez que o íon carbonato é bivalente e são necessários metade dos íons monovalentes para a reconstrução da estrutura original da hidrotalcita.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais sintetizados em laboratório foram submetidos às seguintes análises a fim de serem caracterizados: DRX (Difração de raios X), ATG (Análises termogravimétricas), IV (Infravermelho) e análises químicas por meio de absorção atômica.

As análises de difração de raios X tipo pó foram realizadas em um **Difratômetro de Raio X PHILIPS Modelo PW 1140/00/60**, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é de 1,541Å, e uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Essas análises têm como objetivo verificar a pureza e a estrutura cristalina do composto obtido. Para determinar os valores dos espaçamentos entre os diversos planos do cristal mediu-se o valor do ângulo 2θ de cada pico diretamente no difratograma e aplicou-se a lei de Bragg, que relaciona o ângulo com o espaçamento, da seguinte forma:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

onde:

θ = ângulo de incidência da radiação de raio X, obtido no difratograma (o valor lido é de 2θ);

d = espaçamento entre planos do cristal;

λ = comprimento de onda da radiação incidente.

Foram obtidos difratogramas para a hidrotalcita original, as formas calcinada e reconstruída com diferentes ânions (Cl^- , CrO_4^{2-} e CO_3^{2-}).

As análises de infravermelho foram realizadas usando-se um **Espectrômetro PERKIN-ELMER Modelo 1720 FTIR** com resolução de 4 cm^{-1} e usando brometo de

potássio (KBr - para espectroscopia de infravermelho, fornecido pela Merck) como diluente. Essas análises foram feitas com o objetivo de identificar as espécies iônicas presentes numa amostra, assim como algumas ligações presentes na estrutura da hidrotalcita. Os espectros da hidrotalcita nas formas carbonato, cloreto, nitrato, cromato e calcinada foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . No infravermelho, as amostras foram moídas e prensadas em presença do diluente sólido, a fim de fazer pastilhas finas sobre as quais serão incididas as radiações. A pastilha é composta de 3% da hidrotalcita e 97% de diluente.

As análises termogravimétricas foram realizadas usando-se um **Analisador Termogravimétrico da PERKIN-ELMER Modelo TGA7**, operando na faixa de temperatura de aproximadamente 82-700°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e em atmosfera de ar sintético. O objetivo destas análises foi verificar o comportamento térmico da hidrotalcita, ou seja, a sua perda de massa com um aumento de temperatura. Para isso, o equipamento deve ser inicialmente calibrado usando um sólido de referência, o oxalato de cálcio, que possui um espectro bem definido. As amostras moídas foram pesadas diretamente no prato da termobalança. Os termogramas registraram a perda de massa com um aumento da temperatura.

Análises químicas por espectroscopia de absorção atômica foram feitas para determinar a relação Al/Mg. As amostras foram solubilizadas em solução de ácidos clorídrico concentrado (HCl - fornecido pela Eciba, com concentração de 37 %) e nítrico concentrado (HNO₃ - fornecido pela Labsynth, com dosagem de 70 %) na proporção de 5:1. O equipamento utilizado foi um **Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo GBC 905 AA, Marca PERKIN-ELMER Modelo 1720-X**. Para a determinação de alumínio, usou-se uma chama de acetileno-óxido nítrico, uma lâmpada de 10 mA; a amostra foi preparada pela dissolução de 0,059 g de hidrotalcita em aproximadamente 10 ml da solução ácida acima. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml, previamente calibrado com água, adicionado 0,382 g de cloreto de potássio (KCl - fornecido pela Labsynth, com grau de pureza de 99,5%) para evitar a ionização do alumínio na chama, e completado com água deionizada. Para a determinação do magnésio usou-se lâmpada de 3mA e chama de acetileno-óxido nítrico. A amostra foi preparada retirando-se uma alíquota de 0,2 ml, da solução preparada para determinação de alumínio, transferida para um balão de 100 ml, adicionado 0,382 g de KCl, a fim de eliminar a ionização como no caso do alumínio, e completado com água deionizada.

3.6- ENSAIOS DE REMOÇÃO DE CROMO

Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema batelada a temperatura e agitação constantes. Em cada ensaio de adsorção, foi preparada uma suspensão do sólido obtido em solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) de concentração conhecida, cuja concentração de cromo hexavalente e o pH foram determinados a diversos tempos ao longo de 24 horas. Ensaio preliminares indicaram que o sistema já atingiu o equilíbrio neste período de tempo.

Estes testes foram realizados em diferentes condições de operação, tais como: tipo de hidrotalcita (formas carbonato, nitrato e cloreto, forma calcinada), concentração inicial da solução de $K_2Cr_2O_7$, expressa em ppm de Cr(VI), pH inicial da solução de cromo, temperatura, tamanho médio das partículas e concentração da suspensão de sólido na solução de cromo. As condições de operação utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1. Para cada condição operacional foram determinadas isotermas de adsorção de cromo pela hidrotalcita, que serão reportadas num gráfico da concentração de Cr(VI) na fase sólida em função da concentração de cromo na fase líquida.

3.6.1 - SISTEMÁTICA DE COLETA DE DADOS EXPERIMENTAIS

Os testes de remoção de cromo realizados no decorrer desse trabalho foram conduzidos seguindo a sistemática descrita a seguir.

A hidrotalcita com granulometria desejada foi seca em estufa previamente aquecida a $110 \pm 5^\circ C$ por um período de $14 \pm 0,5$ horas e resfriada em dessecador contendo sílica-gel por aproximadamente 40 minutos. Depois de resfriada, uma determinada massa de hidrotalcita foi transferida para um erlenmeyer contendo a solução cromo (VI) na concentração de 50 ou 500 ppm, preparada a partir do $K_2Cr_2O_7$ conforme descrito no Apêndice 2, assim como o preparo de todas as soluções utilizadas no decorrer deste trabalho. Este teste foi feito para diferentes concentrações de suspensão, obtidas através da variação da massa do sólido e/ou o volume da solução. Para volumes de solução de 300 ml foi usado um erlenmeyer de 500 ml; para volumes de solução entre 400 e 850 ml de

solução, um erlenmeyer de 1000 ml, e acima deste volume, um erlenmeyer de 2000 ml. A solução de cromo foi medida usando uma proveta de 500 ml, previamente calibrada com água.

Tabela 3.1 - Condições utilizadas nos testes de adsorção

Hidrotalcita	Conc. da solução (ppm)	pH inicial	Temperatura (°C)	Tamanho da partícula (mesh)	Faixas de conc. das suspensões (g/l)
Forma carbonato	50	da solução	25	200-400	1 - 26,7
				30-50	1 - 26,7
		2.0	25	200-400	1 - 26,7
	500	da solução	25	50-100	5
Forma rec. com CO ₃ ²⁻	50	da solução	25	50-100	1 - 26,7
	500				5
Calcificada a 400°C	500	da solução	25	100-200	1 - 10
Calcificada a 500°C	50	da solução	25	100-200	5
	500		25	100-200	1 - 10
				30-50	5 - 10
			5	200-400	4,17 - 8,33
			40		4,17 - 8,33
	50		3,75 - 8,33		
Calcificada a 600, 700 e 800°C	500	da solução	25	100-200	1 - 10
Forma nitrato	500	da solução	25	50-100	1 - 16,7
			5	100-200	16,7 - 9,17
				50-100	16,7
			50	100-200	10 - 16,7
				50-100	16,7
Forma cloreto	500	da solução	25	100-200	1 - 16,7
				50-100	16,7
			5	100-200	10 - 16,7
			50	100-200	9,17 - 16,7
			50-100	16,7	

Após a adição da hidrotalcita, a suspensão foi agitada manualmente, por exatamente 1 minuto e então medido o pH da suspensão (usando um pHmetro digital de bancada, modelo NT PH2, marca NOVA TÉCNICA), a temperatura da mesma usando um

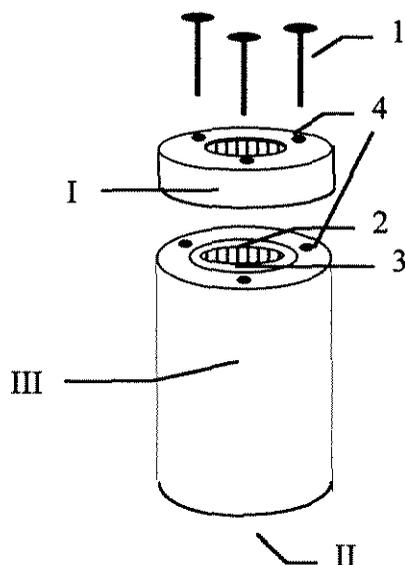
termômetro de mercúrio e foi retirada uma amostra destinada à determinação da concentração de cromo hexavalente da solução, usando o mini-filtro descrito a seguir.

Em seguida, o erlenmeyer contendo a suspensão foi colocado para agitar a 200 ± 10 rpm em uma câmara termostalizada tipo “Shaker” (modelo 710, marca NOVA TÉCNICA), à temperatura desejada e em tempos pré-determinados foram realizadas medições de temperatura e pH, e retiradas amostras para determinação do teor de Cr(VI) na solução. Os tempos de amostragem utilizados foram: 0.5, 2, 4, 6, 8, 10, 24hs ...

Ao término do teste, a suspensão foi filtrada a vácuo, usando um papel de filtro tipo faixa preta.

Para a determinação de uma isoterma, foram feitos vários testes de remoção de cromo, variando-se a massa da argila e/ou o volume de solução usada, e a partir dos dados de equilíbrio calcula-se a concentração de cromo na fase sólida, conforme descrito no Apêndice 3, e constroi-se a curva.

O mini-filtro utilizado para retirada de amostra da solução a ser analisada está representado na Figura 3.2. Na região circular 2 são colocados dois filtros de papel, sendo o primeiro para filtração lenta (faixa preta) e o segundo para filtração rápida (precipitados grossos). Acima dos papeis, é colocado um anel de vedação de borracha tipo O-ring que prende os filtros de papel. A peça número I, usada como suporte para os filtros, é presa ao corpo do filtro através de três parafusos equidistantes uns dos outros. A parte inferior do filtro (II) é conectada a uma bomba de vácuo. Em operação, o volume filtrado fica retido na região III. Esse mini-filtro possui capacidade de aproximadamente 1,5 ml, do qual é retirada a amostra para a determinação de cromo em solução.



- 1 - Parafusos;
- 2 - Filtros de papel;
- 3 - Anel de vedação de borracha tipo O-ring;
- 4 - Orifício para adaptação do parafuso.

Figura 3.2 - Mini-filtro

3.6.2 - DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE Cr(VI)

A variação da intensidade da cor de um sistema com a mudança de concentração de um dos componentes forma a base da análise colorimétrica. A cor é, usualmente, devida à formação de um composto colorido pela adição de um reagente apropriado ou pode ser inerente ao constituinte desejado. Na análise espectrofotométrica usa-se uma fonte de radiação na região visível do espectro para a determinação da concentração da substância, através da medida da absorção da radiação incidente. Para esta determinação usam-se radiações com comprimentos de onda em que a substância de interesse melhor absorve a radiação.

A relação entre a concentração de uma espécie absorvente e a absorbância foi formulada por Beer em 1959, da seguinte forma (DAY Jr., UNDERWOOD):

$$A = KC \quad (3.2)$$

onde:

A = absorvância;

C = concentração;

K = constante de proporcionalidade.

A lei de Beer é válida apenas para a região linear da curva A versus C. Para regiões de alta concentração, essa relação perde a linearidade resultando nos desvios da lei de Beer.

O erro mínimo referente à leitura de absorvância num instrumento (espectrofotômetro) é de 1%, o que corresponde a 2,8% no valor da concentração. Este erro mínimo ocorre em leituras de absorvância em torno de 0,43, significando que deve-se preparar soluções que forneçam leituras nesta região (DAY Jr., UNDERWOOD).

A determinação quantitativa do Cr(VI) foi realizada utilizando-se o método espectrofotométrico e consiste na complexação dos íons cromo por uma solução ácida de difenilcarbazida (preparada em acetona), resultando numa solução violeta (WILLEMS, BLATON, PEETERS E RANTER, 1977)

Antes de proceder à determinação quantitativa do cromo hexavalente, deve-se determinar uma curva de calibração do equipamento, e esta está descrita com detalhes no Apêndice 4.

Da solução de cromo a ser analisada, foi medido 1 ml usando uma pipeta volumétrica de 1 ml, previamente calibrada com água, e transferido para um balão volumétrico, previamente calibrado com água, cuja capacidade depende da faixa de concentração em que se encontra a solução, pois é desejável que a leitura de absorvância esteja em torno de 0,4, conforme visto anteriormente. Na Tabela 3.2 estão apresentadas as diluições das amostras para as diversas faixas de concentrações trabalhadas. Esta escolha da diluição a ser usada foi feita por uma estimativa visual da faixa de concentração que solução se encontrava. Se esta estiver abaixo de 50 ppm faz-se apenas uma diluição e ao balão contendo o 1 ml de amostra foi adicionado o ácido sulfúrico 6N e a solução de difenilcarbazida a 0,25% conforme a Tabela 3.2. O balão foi completado com água deionizada, agitado e medido a absorvância usando um espectrofotômetro UV-Visível num comprimento de onda de 540 nm, que já foi verificado anteriormente ser o comprimento de onda ideal para a adsorção de cromo hexavalente (SNELL, 1978; BOSE, 1954; WILLEMS, BLATON, PEETERS E RANTER, 1977). Para medir a absorvância no espectrofotômetro, ajusta-se 0% de T (transmitância) no aparelho. Coloca-se o branco e ajusta-se 100% de transmitância, conseqüentemente 0% de absorvância. Em seguida

coloca-se a solução na cubeta e lê-se a absorbância da mesma. O branco foi preparado em um balão volumétrico de 50 ml contendo água deionizada, no qual foi adicionado 1,7 ml de H_2SO_4 6N e 2 ml de difenilcarbazida 0,25% e completado com água deionizada.

Tabela 3.2 - Tabela de diluições das amostras

Conc. de Cr(VI) na amostra em ppm		DILUIÇÃO	H_2SO_4	Difenilcar- bazida	FATOR DE DILUIÇÃO
de	a	(ml)	(ml)	(ml)	
4	8	1/10	0,33	0,4	10
8	15	1/25	0,85	1,0	25
15	30	1/50	1,70	2,0	50
30	50	1/100	3,40	4,0	100
50	150	1/100//20/50	1,70	2,0	250
150	300	1/100//10/50	1,70	2,0	500
300	750	1/100//5/50	1,70	2,0	1000
750	1000	1/100//2/50	1,7	2,0	2500

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) 6N foi preparado por meio de diluição de 167 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 - fornecido pela Eciba com pureza de 96%), em um balão volumétrico de 1000 ml com água deionizada, em um banho de gelo. E para a preparação da solução de difenilcarbazida (DPC - fornecida pela Reagen) foi pesado 0,25 g de DPC, em um béquer limpo e seco de 50 ml, dissolvido em acetona P.A. ($CH_3-CO-CH_3$ - fornecida pela Eciba, e com grau de pureza de 99,5 %), transferido para um balão de 100 ml e completado com a mesma acetona.

Os cálculos para determinação da concentração de cromo na fase sólida a partir da concentração do mesmo na fase líquida estão descritos no Apêndice 3.

Se a concentração estivesse numa faixa superior a 50 ppm, conforme a Tabela 3.2, fizeram-se duas diluições. Isso quer dizer que, se a concentração estava compreendida, por exemplo, entre 50 - 150 ppm, pipetou-se 1 ml da solução para análise, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se com água deionizada. Desta solução,

usando uma pipeta volumétrica de 20 ml, foi pipetado 20 ml e transferido para um balão volumétrico de 50 ml, e neste balão foram adicionados o ácido sulfúrico e a difenilcarbazida correspondentes a esta faixa de concentração, que são, 1,7 e 2,0 ml respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante este trabalho, que consistem da síntese, caracterização e posterior utilização de uma argila tipo hidrotalcita em testes de remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas.

Inicialmente será discutida a síntese, tratamento térmico e a reconstrução da hidrotalcita quando calcinada a 500°C, depois serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização físico-química, através de análises químicas, difração de raio X, análise termogravimétricas e de infravermelho. E finalmente os testes de remoção do Cr(VI) usando a hidrotalcita nas formas carbonato, calcinada, cloreto e nitrato. Estes testes foram conduzidos para diferentes concentrações iniciais da solução (50 ou 500 ppm de Cr(VI)), diferentes valores de pH inicial (2 ou o pH da solução, entre 4,5 e 5), diferentes temperaturas de calcinação (400, 500, 600, 700 e 800°C), presença de outros íons que não o Cr(VI) (cloreto, nitrato e sulfato).

4.1 - SÍNTESE, TRATAMENTO TÉRMICO

A relação entre os cátions Al/Mg utilizada na solução de síntese da argila foi de 0,5 o que resulta num valor da fração molar do alumínio, $x (Al/(Al + Mg))$ de 0,33.

Desde o início da adição da solução de cátions (Mg e Al) ao meio básico (NaOH e Na₂CO₃), verifica-se a formação de um precipitado branco, muito fino. Com um aumento da quantidade de precipitado formado, obteve-se uma suspensão densa em forma de 'lama' espessa, assemelhando-se a um gel. O valor de pH ao final da adição foi elevado, entre 12,7 e 13. A seleção da sistemática de síntese a pH elevado baseou-se em observações anteriores de que a valores de pH inferiores a 10 pode-se ter uma solubilização dos hidróxidos de Mg e Al (CHANG 1984), e que nesta condição (pH = 13) obtém-se a hidrotalcita pura. Valores mais baixos de pH, em torno de 10 favorecem a formação de misturas de manasseita, que é

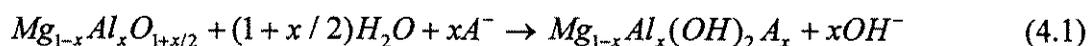
a forma hexagonal da hidrotalcita, e meixnerita que é a forma com hidroxila na intercâmara (CORMA, FORNÉS, REY, 1994).

A filtração da suspensão e lavagem da torta foram muito lentas, aproximadamente 48 horas, sugerindo a presença de partículas muito pequenas, possivelmente associadas à aparência gel da suspensão. A obtenção de cristais muito finos e mal formados quando o envelhecimento foi realizado à temperatura de 65°C por 24 horas foi reportado por REICHLÉ, KANG, EVERHARDT, 1986.

Ao final de cada síntese, após secagem a 110°C, a quantidade de produto obtida foi determinada por meio de pesagem e resultou em 80 a 90 gramas, consistindo de um sólido branco com aparência de flocos, o que implica num rendimento de 4,0 a 4,5% em massa, se se inclui a massa de água utilizada na síntese, ou 14,6 a 16,5% se esta água não for incluída.

Ao ser submetido a tratamentos térmicos de calcinação, o produto obtido sofreu perdas de massa total da ordem de 41 - 44%. Estas perdas comparam-se favoravelmente com as transformações relativas aos tratamentos térmicos reportados na literatura e citados no Capítulo 2, Seção 2.4.4.

A obtenção das formas cloreto e nitrato se deram através da reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C. Além dessas, foi obtida, ainda, a forma carbonato reconstruída, usando a mesma metodologia. Quando a hidrotalcita calcinada entra em contato com uma solução contendo ânions, ocorre uma elevação no pH da mesma. A solução de NaCl e de NaNO₃ 0,71M, inicialmente com pH igual a 6, passa a um valor de pH de 11,5-11,7 no equilíbrio. A solução de Na₂CO₃ com pH inicial de 11,0 e pH final de 11,7. Como visto anteriormente, a forma calcinada a 500°C se apresenta em forma dos seguintes óxidos mistos de magnésio e alumínio: Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2} e Mg_{1-x}Al_x(OH)_xO. Esses óxidos em presença de ânions sofrem reidratação e adsorvem os mesmos para reconstruir a estrutura original da hidrotalcita. Esta reconstrução ocorre segundo as equações abaixo:



onde A⁻ é um ânions monovalente do tipo do Cl⁻ e NO₃⁻. Este ânion pode ser divalente, do tipo do CO₃²⁻, CrO₄²⁻ e outros, de forma a mudar apenas a estequiometria da equação, mas a reconstrução ocorre da mesma forma, com liberação de íons hidroxila. Essa elevação do

pH da solução é uma evidência de que a reconstrução está acontecendo, pois a presença do óxido básico $Mg_{1-x}Al_x(OH)_xO$, sugere ainda que inicialmente tem-se uma troca dos íons OH^- da estrutura por ânions presentes em solução.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A seguir são apresentados os resultados das análises efetuadas com amostras dos materiais sintetizados no presente trabalho, com o objetivo de caracterizá-los fisico-quimicamente: difração de raios X tipo pó, análises termogravimétricas, espectroscopia de infravermelho e análises químicas através da espectroscopia de absorção atômica.

4.2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O difratograma obtido da hidrotalcita original sintetizada em laboratório, ou seja, da hidrotalcita na forma carbonato é mostrada na Figura 4.1, juntamente com o difratograma do produto da calcinação a diferentes temperaturas. Na Figura 4.1 (a), verifica-se que existe uma grande semelhança entre o espectro obtido para a forma original e o fornecido pela literatura, onde todos os picos encontrados possuem correspondentes na literatura, ou seja, o espectro obtido em laboratório é característico de uma fase hidrotalcita, onde a estrutura lamelar é evidenciada pelas intensidades das reflexões basais a baixos valores de 2θ serem mais fortes, agudas e simétricas comparadas com as demais reflexões, além do aparecimento de picos assimétricos em ângulos 2θ maiores que 30° .

Na Tabela 4.1, são apresentados valores de d calculados a partir dos valores de 2θ encontrados no difratograma da hidrotalcita obtida, e os valores já existentes na literatura para a hidrotalcita mineral, segundo ROSS e KODAMA (1967).

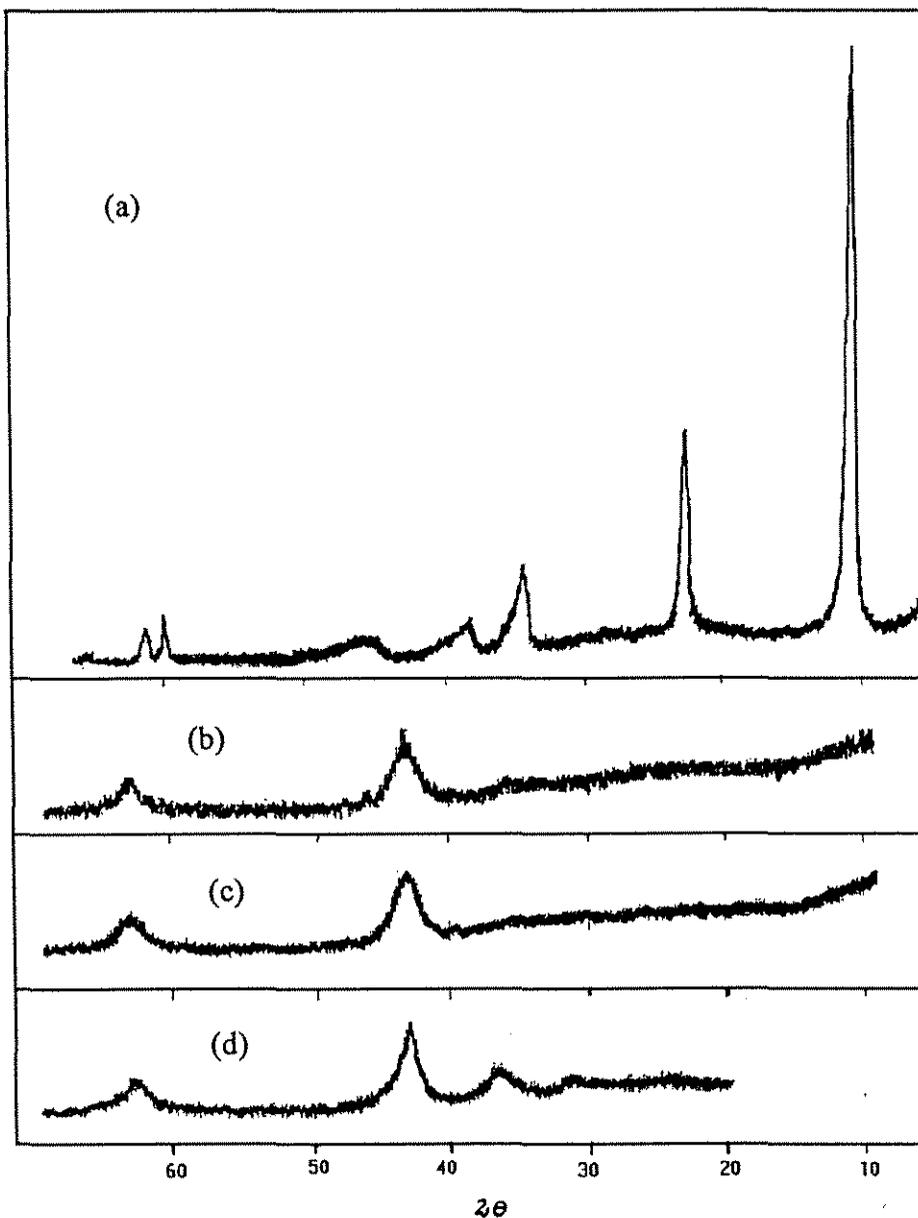


Figura 4.1 - Difratoograma de Raio X da hidrotalcita (a) na forma carbonato, (b) calcinada a 600°C, (c) 700°C e (d) a 800°C

Analisando-se valores obtidos de d do composto sintetizado com os valores tabelados para a hidrotalcita, e os difratogramas obtido com o apresentado na literatura (Figura 2.4), pode-se concluir que o composto sintetizado em laboratório corresponde à estrutura da hidrotalcita pura, para cristais pequenos e mal formados devido ao tratamento de envelhecimento a 65°C, pois este possui picos mais largos e difusos que os existentes no

espectro obtidos para cristais maiores mais bem definidos (envelhecimento a 200 °C), segundo REICHLE, KANG, EVERHARDT (1986). As variações dos valores de d podem ser explicadas devido ao fato de o produto obtido não possuir o mesmo valor de x que a hidrotalcita mineral.

Tabela 4.1 - Dados de Difração de Raio X para amostra sintetizada e hidrotalcita mineral

Amostra obtida		Hidrotalcita tabelada	
2θ	d (Å)	d (Å)	I/I_0
11,4	7,75	7,69	100
23,3	3,81	3,88	70
34,6	2,59	2,58	20
38,8	2,32	2,33	20
46	1,97	1,96	20
		1,75	10
		1,65	10
60,8	1,52	1,53	20
62,2	1,49	1,50	20

Ainda na Figura 4.1 (b), (c) e (d), são apresentados difratogramas de raio X para a hidrotalcita sintetizada em laboratório quando calcinada às temperaturas de 600, 700 e 800°C, respectivamente, e neles verifica-se que com a calcinação da hidrotalcita tem-se o desaparecimento da reflexão forte e aguda a baixos valores do ângulo 2θ , inicialmente presentes na forma original. Altas temperaturas provocam a evolução do dióxido de carbono e água que ocorrem através da superfície. Esse fenômeno é responsável pela destruição da estrutura de argila e conseqüentemente perda de arranjo lamelar (REY, FORNÉS, 1992). A evidência desse colapso na estrutura lamelar está no surgimento dos picos referentes ao óxido de magnésio, o MgO. Na Tabela 4.2 estão apresentados valores de d calculados a partir dos valores do ângulo 2θ encontrados no difratograma da hidrotalcita calcinada nas diferentes temperaturas.

Tabela 4.2 - Dados de difração de raio X da hidrotalcita e calcinada a diferentes temperaturas.

HT calc. a 600°C		HT calc. a 700°C		HT calc. a 800°C	
2θ	d	2θ	d	2θ	d
				31,2	2,863
		39,7	2,27	36,6	2,452
43,4	2,083	43,3	2,087	46,1	2,096
63,0	1,474	63,0	1,474	62,7	1,48

Quando calcinada acima de 600°C, como pode ser visto, as reflexões referentes ao óxido de magnésio (MgO) possuem valor de d levemente inferior ao encontrado na literatura, devido à formação de uma solução sólida a 500°C de $Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$, por substituição de átomos de alumínio dentro do MgO. Ainda aumentando a temperatura de calcinação, começam a aparecer mais picos que podem ser devido à transformação desse óxido misto de Mg e Al formado em uma fase espinélio ($MgAl_2O_4$) e em óxido de magnésio puro (MgO) que se completa a aproximadamente 900°C (SATO, WAKABAYASHI E SHIMADA (1986)). O surgimento dos picos de 2,452 e 2,863 Å a 800 °C muito próximos dos d existentes na literatura para a espécie ao $MgAl_2O_4$, indicam que a formação dessa espécie inicia-se a uma temperatura de calcinação compreendida entre 700 e 800°C, e os picos que a temperaturas inferiores eram referentes ao óxido misto de magnésio e alumínio se aproximam dos valores de d encontrados para o MgO puro, indicando que acima de 700°C tem-se o $MgAl_2O_4$ e o MgO.

A Figura 4.2 mostra difratogramas da hidrotalcita original (a), ou seja, na forma carbonato, em comparação com os difratogramas obtidos para o produto da reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C usando uma solução de cloreto de sódio (b) e uma solução contendo Cr(VI) (c). Na Tabela 4.3, temos os valores de d e 2θ para a hidrotalcita na forma clorada obtida em laboratório, e os encontrados na literatura (MIYATA, 1975). Verifica-se grande semelhança entre os espectros e os valores de d obtidos para o produto da reconstrução e os reportados na literatura (MIYATA, 1975), para a forma cloreto, o que indica que a reconstrução aconteceu. O surgimento de um pico duplo referente a um ângulo 2θ de 11,3°, que sugere uma sobreposição de picos, que pode ser devido à presença de

carbonato na estrutura, mesmo depois da reconstrução, pois, como se sabe, a obtenção de uma hidrotalcita livre de carbonato é muito difícil. Esse carbonato presente na estrutura pode estar distorcendo o pico para um valor mais elevado de 2θ , provocando uma redução no valor de d , distanciando-o do valor encontrado na literatura. Outro fator que pode provocar variações nos valores de d é o valor de x , da forma obtida não ser o mesmo da forma reportada na literatura.

Tabela 4.3- Dados de Difração de Raios X para hidrotalcita clorada em laboratório e a clorada encontrada na literatura

Amostra obtida em laboratório		Encontrada na literatura
d (Å)	2θ	d (Å)
7,82	11,3	7,97
3,86	23,0	3,976
2,57	34,9	2,650
2,30	39,2	2,609
1,96	46,9	2,292
1,52	61,0	2,021
1,49	62,4	1,988
		1,533
		1,505
		1,317
		1,277

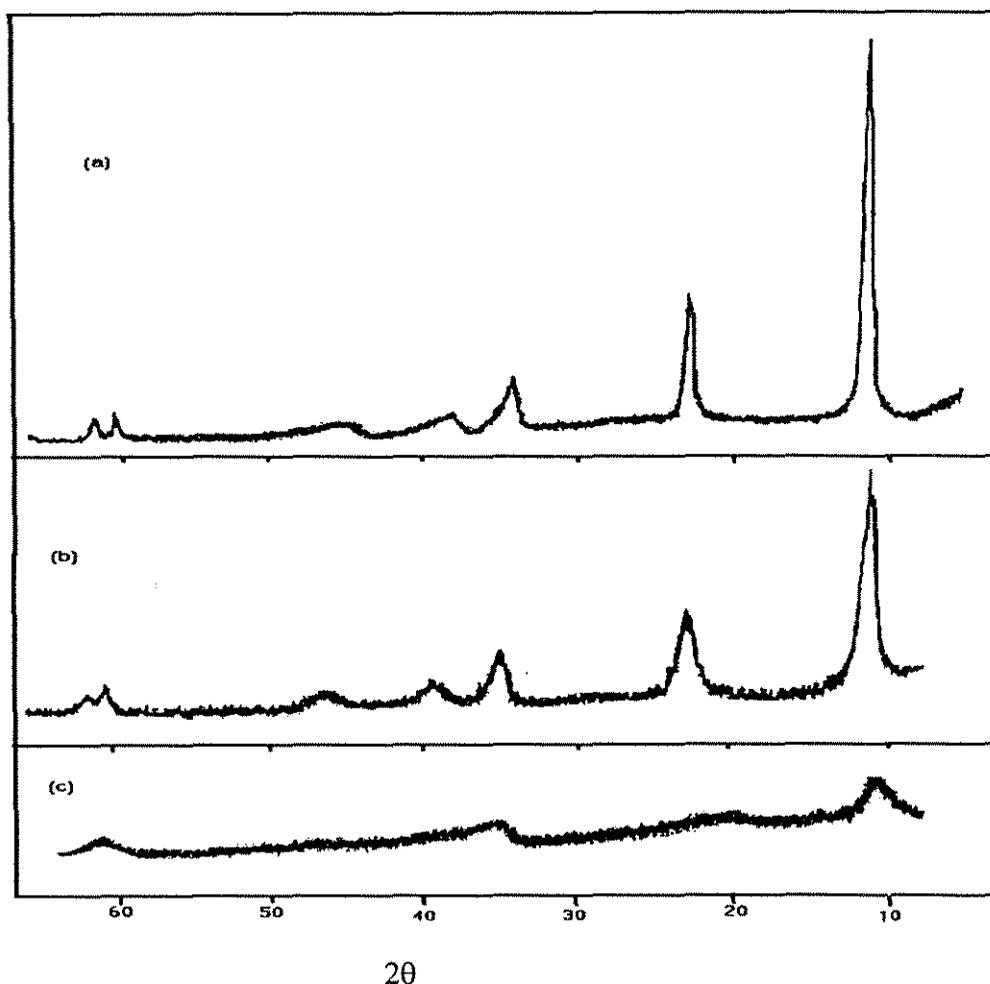


Figura 4.2 - Difratoogramas de raios X das hidrotalcitas original (a) e reconstruídas com Cl^- (b) e CrO_4^{2-} (c)

O difratograma de raios X da forma cromato (Figura 4.2 (c)) mostra um espectro com picos menos agudos e não tão bem definidos como no caso das hidrotalcitas anteriormente mencionadas. A Tabela 4.4 apresenta os ângulos 2θ e os respectivos valores de d calculados, e ainda os valores de d reportados na literatura para a forma cromato por MIYATA em 1977. A semelhança entre os difratogramas da hidrotalcita na forma cromato obtida e o reportado na literatura (Figura 2.6) indicam que houve uma reconstrução e que as diferenças nos valores de d podem ser atribuídas à possibilidade de adsorção segundo as diversas espécies iônicas de cromo hexavalente (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), enquanto que os valores citados na literatura são para o íon cromato. Pode-se verificar também, que os processos que resultam em raios X semelhantes ao da forma carbonato é porque a troca acontece entre ânions de geometria e tamanho similares ao CO_3^{2-} (NO_3^- , Cl^-) e que

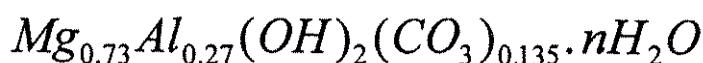
diferentes difratogramas de raios X implicam em ânions de diferentes tamanhos e geometria (SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}). Evidências da diferente geometria é o alargamento do espaçamento basal.

Tabela 4.4 - Dados de difração de raio X para a hidrotalcita reconstruída com CrO_4^{2-}

Amostra obtida no laboratório		Forma CrO_4^{2-} (literatura) MIYATA (1977)	
d(A)	2θ	d(A)	I/I ₁
8,34	10,6	8,83	100
4,39	20,2	4,414	3p
2,55	35,2	2,581	29
1,504	61,6	2,351	14
		2,06	10
		1,527	33
		1,502	19
		1,436	3
		1,309	1
		1,277	1

4.2.2 - ANÁLISES QUÍMICAS

As quantidades de alumínio e magnésio presentes na estrutura da hidrotalcita foram determinadas por meio da espectroscopia de absorção atômica. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 4.5. onde x é a fração molar do alumínio, ou seja, $x = (\text{Al}^{3+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}))$. As amostras A e B são duplicatas da mesma hidrotalcita, e 1 e 2 são hidrotalcitas sintetizadas em diferentes bateladas. Assumindo a fórmula geral da hidrotalcita citada no Capítulo 2 (Seção 2.4.1), obteve-se em laboratório um sólido branco com a seguinte fórmula estrutural:



sendo n a quantidade de água estrutural. Na solução de síntese utilizou-se um valor de x igual a 0,33, e como resultado, obteve-se $x = 0,27$, indicando que nem todo o alumínio utilizado foi incorporado à estrutura cristalina da hidrotalcita, parte se mantém solúvel em solução, ou as condições de síntese (tempo, temperatura, agitação) não foram suficientes para que todos os íons de alumínio e magnésio reagissem para formar a estrutura lamelar da hidrotalcita.

Tabela 4.5 - Resultados das análises químicas

Amostra	X
HT-1A	0,27
HT-1B	0,27
HT-2A	0,27
HT-2B	0,28

É importante salientar que o valor de x é assumido como constante ao longo de todo o trabalho, pois os tratamentos aos quais a hidrotalcita é submetida (calcinação, reconstrução e adsorção) não implicam em perdas de um ou outro cátion (Mg ou Al), ou seja, com a calcinação tem-se eliminação dos íons carbonato e hidroxila sob a forma de dióxido de carbono e água, mas não eliminação dos cátions. Com a reconstrução, para as formas cloreto, nitrato, cromato e carbonato reconstruída, mantém-se a mesma relação Al/Mg ocorrendo apenas uma reidratação e adsorção dos ânions presentes em solução. Logo, o valor de x , assim como a relação Al/Mg é o mesmo, tanto para a forma carbonato original, como para as formas calcinada, cloreto, nitrato, cromato e carbonato obtidas por reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C.

4.2.3 - ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Na Figura 4.3 são apresentados diagramas de ATG (Análises Termogravimétricas) para a hidrotalcita calcinada a 500°C e posteriormente reconstruída com o íon carbonto (a)

e a hidrotalcita original obtida na forma carbonato (b). Pode-se verificar na Figura 4.3-b uma grande semelhança com o diagrama de ATG reportado na literatura (Figura 2.10), donde conclui-se que o composto obtido possui o mesmo comportamento térmico descrito para a hidrotalcita, com o aparecimento dos dois principais estágios de perda de massa, reportados na literatura (REICHLER, KANG, EVERHARDT, 1986; SATO, WAKAYASHI, SHIMADA, 1986): o primeiro acontece em temperaturas inferiores a 200°C e é referente à perda de água intersticial da estrutura lamelar, o segundo estágio acontece entre 200-450°C, e é devido à desidroxilação e eliminação consecutiva dos íons carbonato em forma de CO₂ e H₂O.

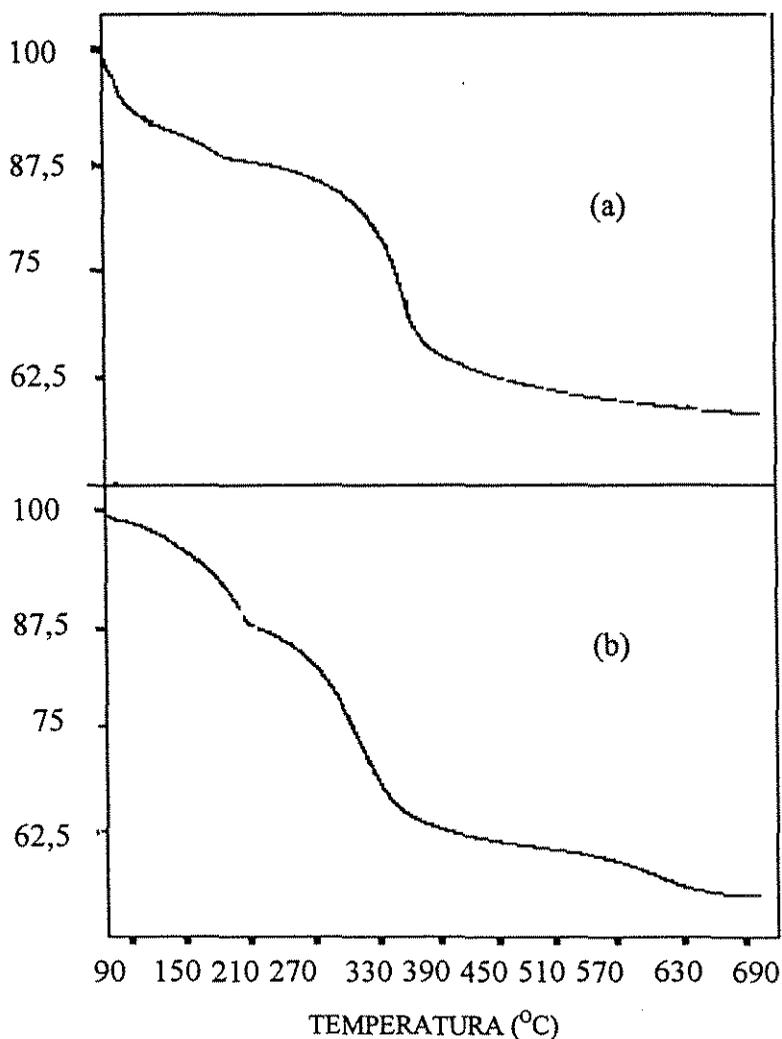


Figura 4.3 - ATG da hidrotalcita reconstruída na forma carbonato(a) e da original (b)

Comparando-se as formas carbonato original (Figura 4.3-b) e a reconstruída (Figura 4.3-a), verifica-se que a perda de massa até 100°C é bem mais acentuada na forma regenerada que na original, e com uma perda de massa total referente à água intersticial (até 200°C) levemente inferior (11,4%) se comparada com a forma original (12,8%). Isso sugere que no composto reconstruído, a água adsorvida esteja mais fracamente interagindo com a estrutura que na forma original.

A descarbonatação e desidroxilação apresentam-se numa temperatura um pouco mais elevada e ocorrem de forma mais rápida na forma regenerada que na forma original, embora ainda ocorra na faixa de temperatura característica desse fenômeno, ou seja, entre 200-450°C. O percentual de perda de massa nos primeiro e segundo estágios é praticamente igual, de 44,2 e 44,6% para as formas original e regenerada, respectivamente que correspondem aos íons carbonato e hidroxila da estrutura.

Existe, ainda, uma pequena perda de massa a temperaturas superiores a 450°C, especialmente para a hidrotalcita na forma carbonato original, onde esta perda é mais acentuada. À medida que a temperatura de calcinação da hidrotalcita é aumentada, e os íons carbonato são eliminados, vai-se formando um óxido básico ($Mg_{0,73}Al_{0,27}(OH)_{0,27}O$) que ainda tem tendência a perder os grupos hidroxilas remanescentes, sob a forma de água até transformar-se no óxido básico $Mg_{0,73}Al_{0,27}O_{1,135}$.

Na Figura 4.4 está representado um diagrama de ATG de uma hidrotalcita calcinada a 600°C, e verifica-se apenas uma pequena perda de massa (em torno de 9%) quando esta amostra já calcinada é submetida ao aquecimento até 700°C. Verifica-se que até 200°C tem-se uma perda de aproximadamente 6% de massa, que é referente à adsorção de moléculas de H_2O presentes no ar. Esses 6% correspondem a um teor de água molecular de aproximadamente 0,16, ou seja, levando a uma fórmula estrutural $Mg_{0,73}Al_{0,27}(OH)_{0,27}O \cdot 0,16 H_2O$ e o $Mg_{0,73}Al_{0,27}O_{1,135} \cdot 0,16 H_2O$. Depois de 200°C, a perda de massa sugere uma adsorção do CO_2 do ar, que corresponde a aproximadamente 3% da perda de total. Esta perda pode ser devido a uma reconstrução pelo CO_2 e H_2O do ar, ou à perda dos grupos OH remanescentes na estrutura, pois quando calcinada a 500°C tem-se duas formas de óxido, o $Mg_{0,73}Al_{0,27}(OH)_{0,27}O$ e o $Mg_{0,73}Al_{0,27}O_{1,135}$, sendo que o primeiro ainda pode perder grupos hidroxila. A hidrotalcita calcinada quando exposta ao ar, tende a se rehidratar e regenerar através da adsorção a umidade e dióxido de carbono do ambiente. Esta regeneração pelo ar é, segundo CORMA, FORNES, REY (1994), tanto mais rápida quanto menor for a temperatura da calcinação, ou seja, uma hidrotalcita calcinada a 400°C

tem maior facilidade de regeneração pelo ar que uma hidrotalcita calcinada a 600°C. Isso sugere que no óxido básico formado a 400°C, existe uma adsorção das moléculas de H₂O e CO₂ da atmosfera, e conseqüentemente ocorrendo a reconstrução da estrutura. A 600°C grande parte desses grupos já foram eliminados, de forma a tornar mais difícil e lenta a reconstrução, tornando-se conveniente um contato direto entre a hidrotalcita e uma solução contendo o ânion.

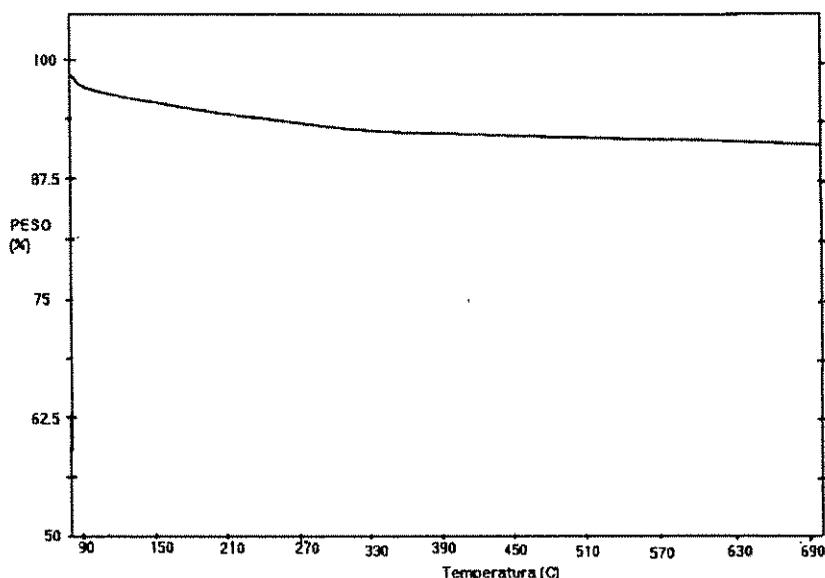


Figura 4.4 - ATG da hidrotalcita calcinada a 600°C

As Figuras 4.5-a, b e c apresentam diagramas de ATG para as formas nitrato, cloreto e cromato, respectivamente, obtidas pela reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C em contato com uma solução contendo o íon. Comparando-se as Figuras 4.4 e 4.5 pode-se verificar claramente que as últimas apresentam maior perda de massa que a forma calcinada, e que esta perda está distribuída em níveis (etapas) semelhantes ao de uma estrutura hidrotalcita sugerindo que tenha ocorrido a reconstrução da estrutura original. A perda de massa que ocorre até 200°C é semelhante nas três formas, assim como na hidrotalcita reconstruída com o íon carbonato, onde a perda é mais acentuada que na forma original, reforçando a hipótese de que as moléculas de água situadas na região interlamelar estão mais fracamente adsorvidas que na forma original. Esta perda atinge valores entre 11 e 12% da perda de massa total.

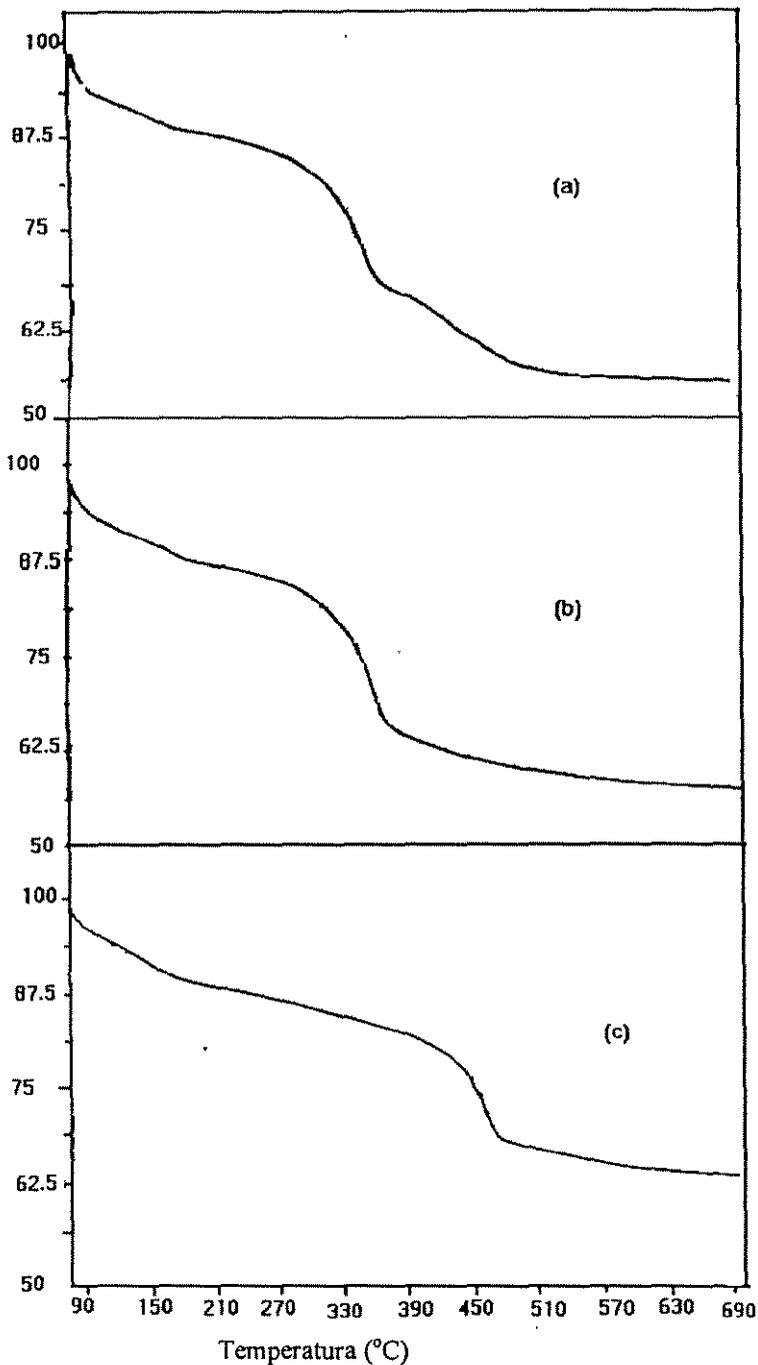


Figura 4.5 - ATG da hidrotalcita reconstruída com NO_3^- (a), Cl^- (b) e CrO_4^{2-} (c)

Na Figura 4.5-a, para a forma nitrato, verifica-se que a segunda grande perda de massa ocorre em dois níveis. Nestes níveis tem-se uma desidroxilação e eliminação dos íons nitrato, que segundo MARINO, MASCOLO (1983) se dá sob a forma de N_2O_5 . O diagrama de ATG sugere que a evolução das duas espécies iônicas citadas acima ocorrem de forma consecutiva, e não simultânea como na forma carbonato.

A Figura 4.5-b apresenta um diagrama de ATG da hidrotalcita reconstruída com o íon cloreto. Este apresenta-se muito semelhante com os diagramas reportados na literatura (MIYATA, 1975; OOKUBO, OOI, HAYASHI, 1993), e a segunda etapa da perda de massa refere-se à evolução dos íons hidroxila e cloreto presente na estrutura, assim como íons carbonato. Segundo MARINO e MASCOLO (1983), a evolução do cloreto se dá sob a forma de ácido clorídrico (HCl).

Na análise termogravimétrica da amostra reconstruída com cromo hexavalente, mostrada na Figura 4.5 (c), tem-se a perda de água interlamelar até 200°C como em todos os outros casos de reconstrução. A partir de 200°C, inicia-se a desidroxilação, e a forma cromato utilizada sugere a presença de íons dicromato, que se decompõem a Cr_2O_3 . A análise de ATG sugere que a decomposição pode estar associada a uma perda de massa, elevando a temperatura desta segunda etapa a aproximadamente 460°C, pois se houvesse apenas a desidroxilação não haveria uma perda brusca de massa a esta temperatura.

Além do cloreto, nitrato ou cromato, também pode-se encontrar íons carbonato na região interlamelar das formas reconstruídas, que estão presentes na atmosfera e em soluções aquosas, e são capturados muito facilmente pela hidrotalcita. Desta forma não se pode afirmar que toda a massa perdida nesta segunda etapa seja apenas referente ao cloreto, ou nitrato, e ao grupo hidroxila. Na reconstrução com íons Cr(VI), a perda total de massa é menor (34,7%) que nas outras formas original (44,3%), cloreto (42,2%) ou nitrato(44,0%), pois aqui tem-se uma eliminação dos grupos OH^- e CO_3^{2-} , que tenham sido capturados da solução durante a reconstrução e a decomposição do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pois os íons formados pelo Cr(VI) se decompõem a óxidos, de coloração esverdeada, que sugere a presença do óxido Cr_2O_3 resultante da decomposição do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a 500°C.

A partir dos diagramas de ATG pode-se calcular a água adsorvida na região interlamelar. A perda de massa até 200 °C para as formas cloreto e nitrato foram 12,5 e 11,46% respectivamente, e a partir desses valores calcula-se o valor da água intersticial para as duas formas (cálculo descrito no Apêndice 5) e as respectivas capacidades teóricas máximas de troca iônica, assumindo-se que toda a água interlamelar, e só ela, é eliminada até 200°C, e que a forma cloreto contenha apenas o íon cloreto para contrabalançar as cargas positivas da camada de hidróxidos. A Tabela 4.6 apresenta as fórmulas das hidrotalcitas obtidas, com suas respectivas capacidades teóricas troca iônica. Nela verifica-se que o teor de água interlamelar é muito próximo para as formas cloreto, nitrato e carbonato, e que a capacidade teórica de troca iônica, calculado considerando-se a estrutura

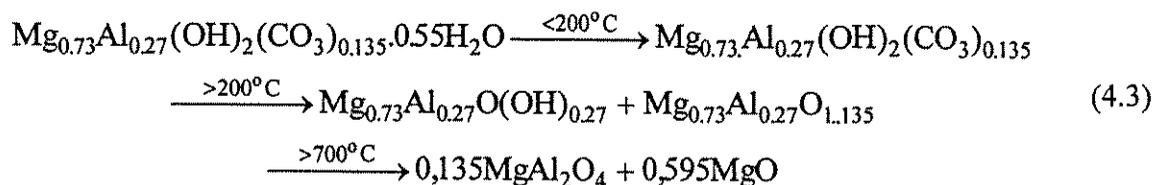
isenta de água interlamelar é maior para o óxido básico obtido na calcinação até 600°C, que é de 5,95 mEq/g de argila seguido pelas formas carbonato, cloreto e nitrato.

Na forma nitrato, dos 44% de perda de massa total, 12% são referentes à perda de água interlamelar, e os 32% restantes são referentes à desidroxilação e à desnitração. Como estes 32% se subdividem em duas etapas de perda, assumiremos que a primeira etapa (22%) seja referente à desidroxilação e a segunda etapa (12%) referente à desnitração.

Tabela 4.6 - Hidrotalcitas obtidas com suas respectivas capacidades teóricas de troca quando isentas de água interlamelar

Fórmula obtida	Capacidade teórica de troca (mEq/g argila seca)
$Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(CO_3)_{0.135} \cdot 0.55H_2O$	4,04
$Mg_{0.73}Al_{0.27}O_{1.135} \cdot 0,16H_2O$	6,20
$Mg_{0.73}Al_{0.27}O(OH)_{0.27} \cdot 0,16H_2O$	5,95
$Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2Cl_{0.27} \cdot 0.54H_2O$	3,95
$Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(NO_3)_{0.27} \cdot 0.54H_2O$	3,57

Diante desse resultado da determinação da fórmula estrutural da hidrotalcita sintetizada em laboratório, pode-se escrever a equação que descreve a decomposição térmica (27), que também explica os dois patamares de perda de massa existentes nos diagramas de TGA:



4.2.3 - INFRAVERMELHO

Na Figura 4.6 são mostrados espectros de infravermelho da hidrotalcita na forma carbonato original (a), da forma calcinada a 600°C (b) e da hidrotalcita calcinada e reconstruída com o íons carbonato. Pode-se notar uma absorção a 3450 cm⁻¹, presente em todos os espectros, que é atribuída às vibrações dos grupos OH⁻ da camada de hidróxidos (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991; ROUXLET, TAYLOR, 1969; NAKAMOTO, 1978). A existência de um banda intensa a 1367-1400 cm⁻¹, nas formas carbonato original e reconstruída, e relativamente menos intensa na forma calcinada está relacionada às vibrações características dos grupos CO₃²⁻ (VALCHEVA, DAVIDOVA, 1993), pois com a calcinação tem-se a evolução dos íons carbonato. Essa diminuição na intensidade relativa referente ao íon carbonato, indica que este está presente em menor proporção que na hidrotalcita não calcinada. Em 1636 cm⁻¹ aparece um pequeno pico comum aos três espectros, que é devido à água molecular adsorvida na região interlamelar (BISH, 1980; ROUXLET, TAYLOR, 1969).

Depois de calcinada, há uma grande variação no espectro para baixas frequências (menor que 700 cm⁻¹) e esta região é característica de óxidos. A região de óxidos possui intensidade relativa muito maior que na forma original, indicando a formação de óxidos, possivelmente do óxido misto de magnésio e alumínio. O MgO absorve na região de 400-450 cm⁻¹ (VALCHEVA, DAVIDOVA, 1993) e a 1061 cm⁻¹, ou seja na região características dos óxidos.

Depois de calcinada, a hidrotalcita é reconstruída com o íon carbonato e o espectro resultante dessa forma está apresentado na Figura 4.6 (c), onde pode-se verificar que o espectro volta a se assemelhar com a forma carbonato original. Comparando-se com a forma calcinada, verifica-se uma nova elevação da intensidade relativa da banda de carbonato indicando que este foi novamente incorporado à estrutura estando em maior quantidade que na forma calcinada.

Analisando o espectros de infravermelho da hidrotalcita calcinada a 600°C (Figura 4.6 (b)) pode-se verificar que as bandas referentes à hidroxila (OH⁻) em 3460 cm⁻¹ e do carbonato (CO₃²⁻) entre 1300-1600 cm⁻¹ permanecem, indicando a presença dessas espécies na estrutura, pois a amostra para a análise de infravermelho é preparada ao ambiente, estando sujeita a adsorção de H₂O e CO₂ do ar, e conseqüentemente provocando o aparecimento dessas bandas no espectro. Além disso, CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI

(1986), explicam o aparecimento de uma banda dupla na região de 1350-1400 cm^{-1} (região de absorção do carbonato) como uma atribuição à variação na simetria do íon carbonato, ou a uma desordem na região interlamelar. No espectro da forma calcinada a 600°C o surgimento da banda dupla nesta região de comprimento de onda, sugere que parte do íon carbonato permanece retido na estrutura segundo uma simetria diferente da existente na forma original.

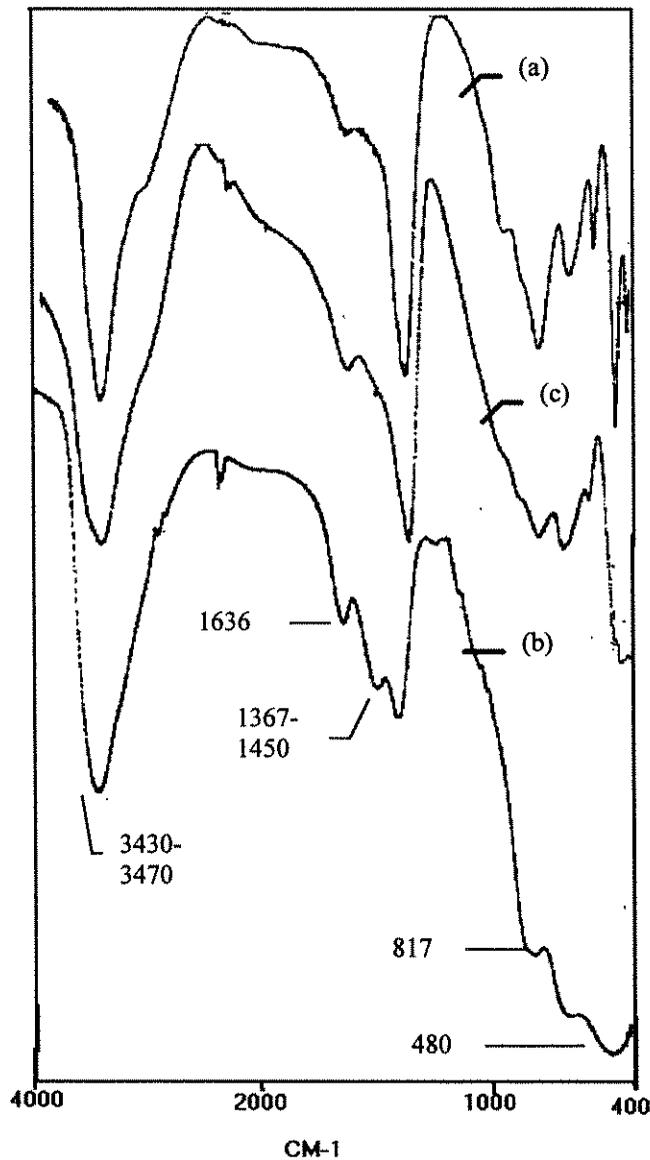


Figura 4.6 - Infravermelho das hidrotalcitas na forma carbonato (a), calcinada a 600°C (b) e reconstruída com carbonato (c).

Na Figura 4.7 são apresentados espectros de infra-vermelho da hidrotalcita nas formas cloreto (a), nitrato (b) e cromato (c), obtidas pela reconstrução da forma calcinada. Assim como na hidrotalcita reconstruída com carbonato, essas três formas (cloreto, nitrato e cromato) apresentam algumas semelhanças, tais como: o pico em $3430-3470\text{ cm}^{-1}$, que é referente aos grupos hidroxilas presente na estrutura de todas as formas reconstruídas; o pico referente à água molecular em 1636 cm^{-1} e os picos na região de $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ que indicam a presença do íon carbonato na estrutura. O carbonato encontrado nos espectros pode ser proveniente do dióxido de carbono, absorvido na água, e/ou do ambiente, uma vez que nos é impossível eliminar a contaminação por carbonato. Na Figura 4.7 (a), não se verifica grandes variações entre os espectros de infravermelho da hidrotalcita original e da reconstruída com cloreto. Isso porque o infravermelho detecta vibrações das ligações e como o cloreto é um íon monoatômico, este não é detectado. Mas pode-se verificar que a banda referente ao íon carbonato é relativamente menor que no caso da hidrotalcita original, significando que este ainda está presente na estrutura, mas numa proporção menor, pois parte dele foi substituído pelo íon cloreto. A região a baixas frequências é semelhante ao caso da reconstruída com carbonato, indicando que as espécies óxidas apresentam o mesmo comportamento frente à reconstrução, tanto com o íon cloreto como com o íons carbonato, da hidrotalcita calcinada.

O íon nitrato, por sua vez, por ser um íon tetratômico pode ser detectado num espectro de infravermelho (Figura 4.7 (b)), e a sua adsorção se dá na mesma região do carbonato ($1370-1390\text{ cm}^{-1}$) (MIYATA, 1975; NAKAMOTO, 1978) sugerindo que esteja acontecendo uma sobreposição de bandas nesta frequência, pois já foi visto anteriormente a dificuldade de eliminação dos íons carbonato da estrutura da hidrotalcita, e que estes íons continuam presentes na forma reconstruída. O afinamento na banda, provocando o aparecimento de um pico agudo, exatamente a 1385 cm^{-1} refere-se à presença do íon nitrato. Além dessa, o nitrato também adsorve na região de $820-840\text{ cm}^{-1}$ (MIYATA, 1975; NAKAMOTO, 1978) onde encontramos uma pequena banda a 832 cm^{-1} , provocando uma distorção nesta região com relação aos espectros das formas reconstruídas com cloreto e carbonato. Em torno de 1700 cm^{-1} surge um novo ombro que também é referente ao íon nitrato.

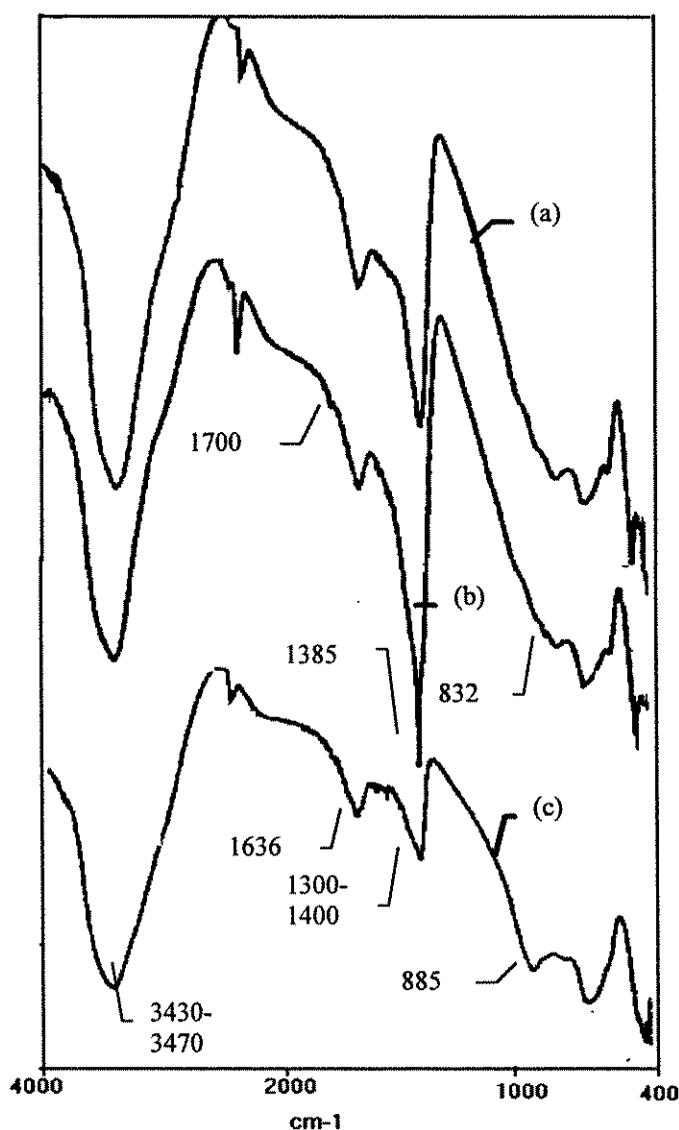


Figura 4.7 - Infravermelho das hidrotalcitas reconstituídas com Cl⁻ (a), NO₃⁻ (b) e CrO₄²⁻ (c)

Na forma cromato, cujo espectro é apresentado na Figura 4.7 (c), verifica-se o aparecimento de uma banda em torno de 885 cm⁻¹ que é característica do cromato, sugerindo que houve troca e que o íon cromato está incorporado na estrutura. Neste caso, a banda referente ao carbonato (1300 - 1600 cm⁻¹) é relativamente menor que nos outros espectros das formas reconstruídas, indicando que houve uma maior eliminação dos íons carbonato pelo cromato, mas este ainda está presente na estrutura, pois é muito difícil a obtenção de uma forma totalmente livre do íon carbonato, ou seja, que o íon cromato

compete mais favoravelmente com o íon carbonato, implicando numa redução na quantidade de carbonato presente na estrutura da forma carbonato.

4.3 - REMOÇÃO DE Cr(VI)

As hidrotalcitas sintetizadas e caracterizadas em laboratório, por possuírem a propriedade de trocar os íons que estão na região interlamelar por outros presentes numa solução aquosa, foram utilizadas na remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas. Esta remoção ocorre por meio de um processo de troca iônica (aniônica) ou da reconstrução da argila calcinada.

Nesta seção serão estudados o efeito da concentração inicial de Cr(VI) e o pH da solução, a influência de outros íons que não os formados pelo Cr(VI), da temperatura de calcinação e temperatura de remoção, além da utilização da hidrotalcita nas formas cloreto e nitrato como sólido adsorvente na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas pelas hidrotalcitas sintetizadas.

4.3.1 - TESTES COM A HIDROTALCITA NA FORMA CARBONATO

4.3.1.1 - FORMA CARBONATO ORIGINAL

A capacidade de troca iônica de uma hidrotalcita na forma carbonato foi estudada através da remoção de Cr(VI) de uma solução aquosa, e a Figura 4.8 apresenta a variação do pH e do teor de cromo de uma solução com concentração inicial de 50 ppm ao longo de 24 horas para os ensaios realizados com diversas concentrações de argila na solução. Estes ensaios foram realizados com partículas de granulometria -200+400 mesh (tamanhos de partículas compreendidos entre 0,074 e 0,037 mm), a 25°C. Nesta Figura, verifica-se que a remoção de cromo da solução é inicialmente rápida, com uma simultânea elevação do pH até atingir o equilíbrio. O pH inicial da solução de 50 ppm está em torno de 5,0 e é elevado com a troca iônica a valores entre 8,0 e 9,0, que pode ser explicado pelas espécies iônicas presentes na solução. Entre pH 5,0 e 6,5 a espécie predominante de Cr(VI) em solução é o HCrO_4^- , e acima de 6,5 a espécie predominante passa a ser os íons CrO_4^{2-} .

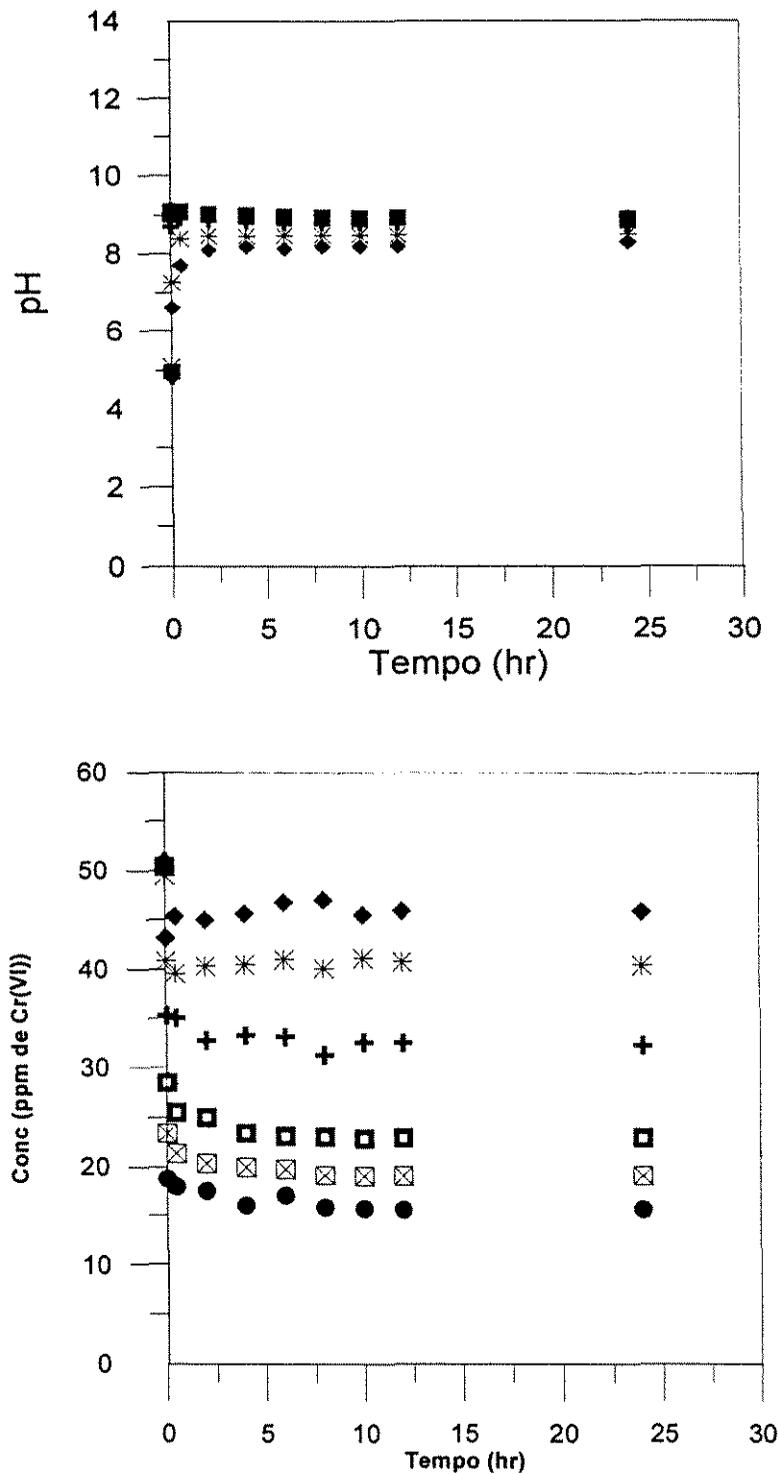
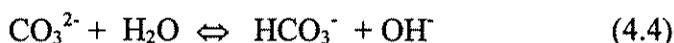


Figura 4.8 - Variações do pH (a) e do teor de cromo (b) de soluções de concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI) com o tempo, após contato com HT-CO₃ original

Granulometria da partícula de -200+400 Mesh.

(◆) 1g/l, (*) 2 g/l, (+) 5 g/l, (□) 10 g/l, (⊗) 16,7 g/l e (●) 26,7 g/l de argila

Estes íons substituem os íons carbonato existentes na região interlamelar da hidrotalcita, liberando CO_3^{2-} na solução. Acima de pH 5, inicia-se a dissociação dos íons CO_3^{2-} , segundo o seguinte equilíbrio :



Esta reação ocorre com liberação de OH^- que são responsáveis pela elevação do pH da solução. Com a diminuição da concentração da suspensão verifica-se que o pH final se torna menor, pois numa solução diluída tem-se um volume de solução grande em relação à massa de argila de forma que os íons de Cr(VI) capturados pela hidrotalcita não foram suficientes para liberação da quantidade de carbonato suficientes para reagirem conforme a equação (4,4) e liberar os íons OH^- necessários para alcalinizar todo o volume de solução.

Outro fator que também poderia explicar a elevação de pH seria uma solubilização da hidrotalcita. Mas essa solubilização pode ser desprezada para soluções com pH superior a 5,0, uma vez que acima deste a solubilização é muito pequena, em torno de 1 $\mu\text{g/l}$ (CORMA, FORNÈS, REY,1994).

A Figura 4.9 mostra o resultado da variação do pH e da concentração da solução de Cr(VI) em função do tempo, para testes realizados usando as mesmas condições anteriores, porém com granulometria de -30+50 mesh (tamanhos compreendidos entre 0,297 e 0,59 mm). De forma geral, o comportamento da adsorção e do pH foram muito semelhantes para os dois tamanhos de partículas, de forma que a discussão anterior para a adsorção com granulometria de partículas de -200+400 mesh é válida quanto as espécies presentes em solução. Analisando mais detalhadamente as Figuras 4.8 e 4.9 verifica-se que no início da adsorção o comportamento é diferenciado, na qual, em partículas menores a taxa de remoção de cromo da solução é mais rápida, comportamento característico de processos limitados por uma etapa difusiva, que é dificultada em partículas maiores devido ao caminho a ser percorrido pelo íon no interior da partícula para atingir o sítio carregado, ou pela menor área superficial externa por unidade de massa do sólido.

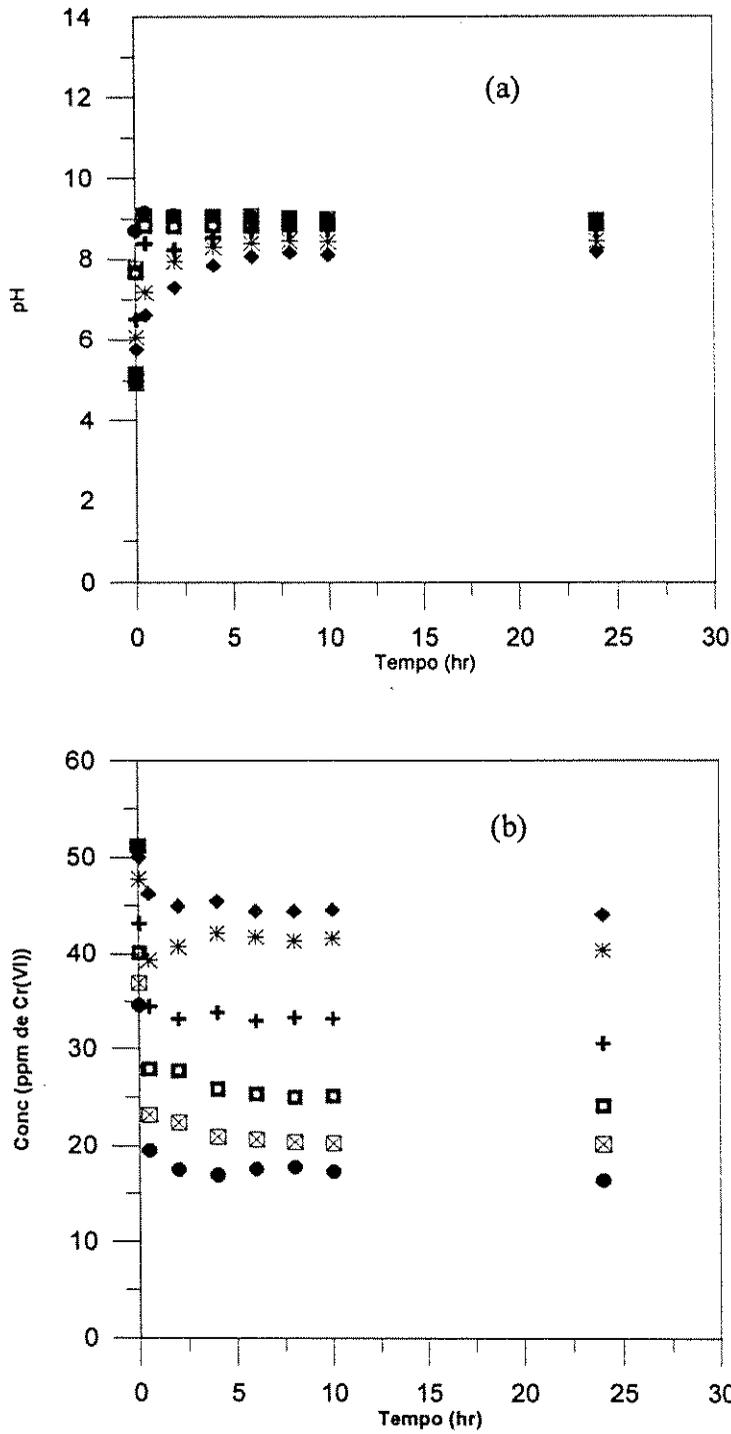


Figura 4.9 - Variações do pH (a) e do teor de cromo (b) de soluções de concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI) com o tempo, após contato com HT-CO₃ original

Granulometria da partícula de -30+50 mesh.

(◆) 1g/l, (*) 2 g/l, (+) 5 g/l, (□) 10 g/l, (⊠) 16,7 g/l e (●) 26,7 g/l de argila

A Figura 4.10 mostra as isotermas para os dois tamanhos de partículas utilizados, na qual verifica-se que o estado de equilíbrio não é influenciado, embora já se tenha observado anteriormente que a taxa é mais rápida.

Por uma análise nas isotermas da Figura 4.10, verifica-se que a remoção do Cr(VI) usando a hidrotalcita na forma carbonato foi muito pequena, atingindo o seu máximo em torno de 5,5 mg Cr(VI)/g argila, o que corresponde a 0,2112 mEq de CrO_4^{2-} /g argila, ou 0,1056 mEq de HCrO_4^- /g de argila. Como a capacidade teórica máxima da hidrotalcita na forma carbonato isenta de água interlamelar é de 4,04 mEq/g de argila, a adsorção está compreendida entre 2,6% e 5,2 % da sua capacidade, considerando os íons cromato e bicromato removidos da solução, isso devido à dificuldade de trocar os íons carbonato por outros, comprovando a sua maior seletividade diante dos demais íons. Como resultado da remoção de cromo, tem-se um sólido amarelo claro, para os dois tamanhos de partícula o que comprova que houve a troca iônica e sugere que adsorção de íons Cr(VI) na estrutura da argila não envolveu íons dicromato, pois estes são indicados pela coloração alaranjada. Calcinando-se o sólido amarelo claro resultante do teste de remoção de cromo, verificou-se que este permanece na mesma coloração, comprovando que não existem íons dicromato na estrutura, pois estes se decompõem a Cr_2O_3 a 500°C , enquanto que os íons cromato não se decompõem com calcinação permanecendo com a mesma cor (amarelo claro). Como uma solução com concentração inicial de 50 ppm está situada na região de predominância do HCrO_4^- , e este íon está presente na solução em concentração muito superior à dos demais íons, como visto no Capítulo 2, acredita-se que apenas os íons HCrO_4^- tenham sido adsorvidos com a troca iônica. A elevação do pH resulta na passagem para a região de predominância do CrO_4^{2-} .

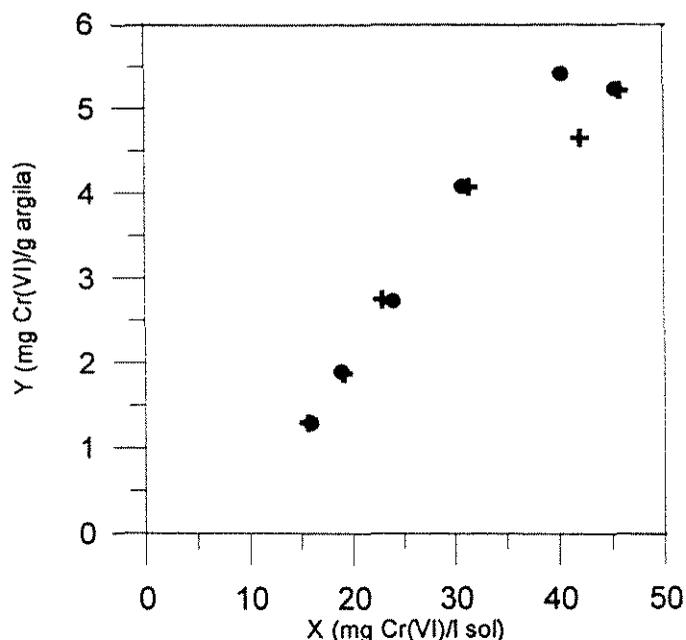


Figura 4.10 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C e conc. inicial de 50 ppm e Granulometrias de (+) -200+400 mesh, (●) -30+50 mesh

4.3.1.2 - INFLUÊNCIA DOS ÍONS CLORETO E NITRATO EM SOLUÇÃO

Com o objetivo de verificar a influência de outros íons em solução, mais especificamente os íons monovalentes cloreto e nitrato, foram feitos testes de remoção de Cr(VI), usando a hidrotalcita na forma carbonato, em presença desses íons. Usou-se uma solução 0,01 M de NaCl ou NaNO₃ e 50 ppm de Cr(VI), que corresponde a 0,001 M de HCrO₄⁻, em valores de pH abaixo de 6,5, uma vez que o pH inicial da solução de Cr(VI) é em torno de 5,0. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os comportamentos da variação do cromo na solução ao longo de 24 horas, para uma granulometria da partícula de -100+200 mesh (tamanhos compreendidos entre 0,149 e 0,074 mm), e delas pode-se ver que nem o íon cloreto nem o nitrato, mesmo em concentrações 10 vezes mais elevadas que a de Cr(VI), estão exercendo influência sobre a remoção de Cr(VI) quando o adsorvente é a hidrotalcita na forma carbonato.

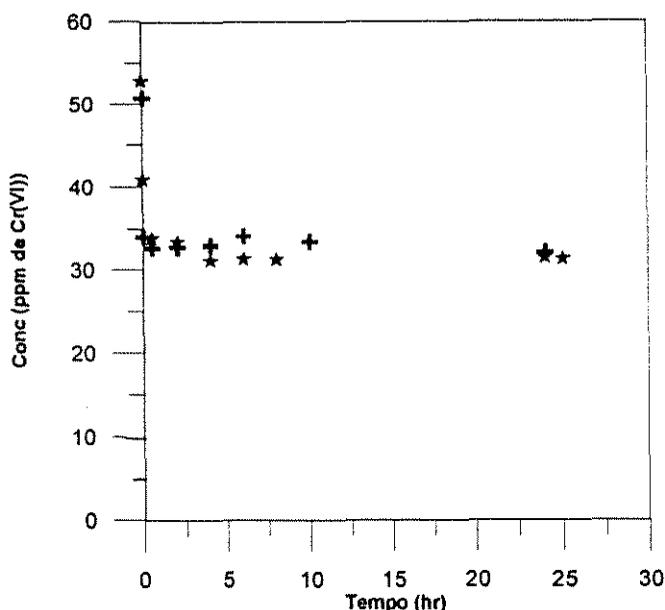


Figura 4.11 - Remoção de Cr(VI) usando hidrotalcita na forma carbonato, em presença do íon cloreto (★), e na ausência do cloreto (+). Concentração inicial de cromo de 50 ppm e conc. da suspensão de 5 g de argila / l de solução, Granulometria -100+200 Mesh

4.3.1.3 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO DE Cr(VI)

Para a concentração da suspensão de 5 g de argila/l de solução foram feitos testes de remoção de Cr(VI) usando concentração inicial de 500 ppm de Cr(VI) e a hidrotalcita na forma carbonato. A Figura 4.13 mostra o resultado da variação da concentração de Cr(VI) na solução e do comportamento do pH ao longo de 24 horas. Nela verifica-se a grande adsorção inicial, com elevação do pH e o equilíbrio é atingido rapidamente. No equilíbrio obteve-se um sólido com coloração amarelo levemente mais forte que a obtida na hidrotalcita usada nos testes usando uma solução de 50 ppm de Cr(VI), embora ainda não apresenta a coloração alaranjada indicando que os íons dicromato não estejam envolvido na troca, ou se estiverem é em quantidade muito pequena. A concentração de 500 ppm ainda está na região de predominância do HCrO_4^- , embora já contenha íons dicromato em maior quantidade que numa solução a 50 ppm, como pode ser verificado na Figura 2.15 do

Capítulo 2. A concentração de Cr(VI) na fase sólida no equilíbrio foi de 12,11 mg/g de argila para uma concentração de Cr(VI) na solução no equilíbrio de aproximadamente 450 mg de Cr(VI)/l de solução, e quando a adsorção foi conduzida a uma concentração inicial de 50 ppm, este valor foi de 4,12 mg Cr(VI)/g de argila para uma concentração no equilíbrio de aproximadamente 30 mg de Cr(VI)/l de solução, mostrando que para um aumento de 15 vezes na concentração de equilíbrio da solução tem-se apenas um aumento de 3 vezes na quantidade removida por g de argila, o que indica que nem em concentrações elevadas de Cr(VI) a hidrotalcita na forma carbonato original atua como bom adsorvente. Isso comprova a maior seletividade da hidrotalcita pelos íons carbonato, sendo difícil a sua substituição por outros íons em solução.

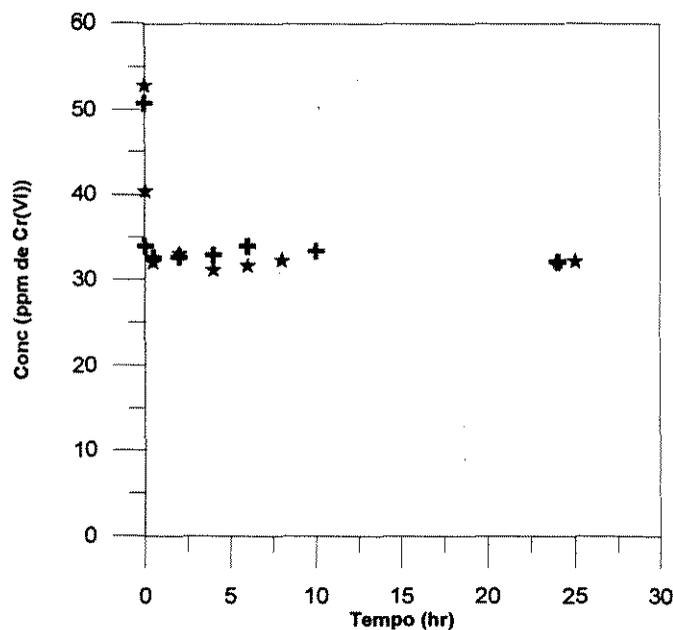


Figura 4.12 - Remoção de Cr(VI) usando hidrotalcita na forma carbonato, em presença do íon nitrato (★), e na ausência do nitrato (✚). Concentração inicial de cromo de 50 ppm e conc. da suspensão de 5 g de argila / l de solução, granulometria -100+200 Mesh

O pH final da solução é mais baixo (7,58) que quando o teste é conduzido a 50 ppm de Cr(VI) (8,2), isso porque a pH 6,5 ocorre a dissociação do HCrO_4^- , conforme a equação (4,5) e uma concentração maior de HCrO_4^- provoca uma produção maior de prótons H^+ de forma a reduzir o pH da solução.

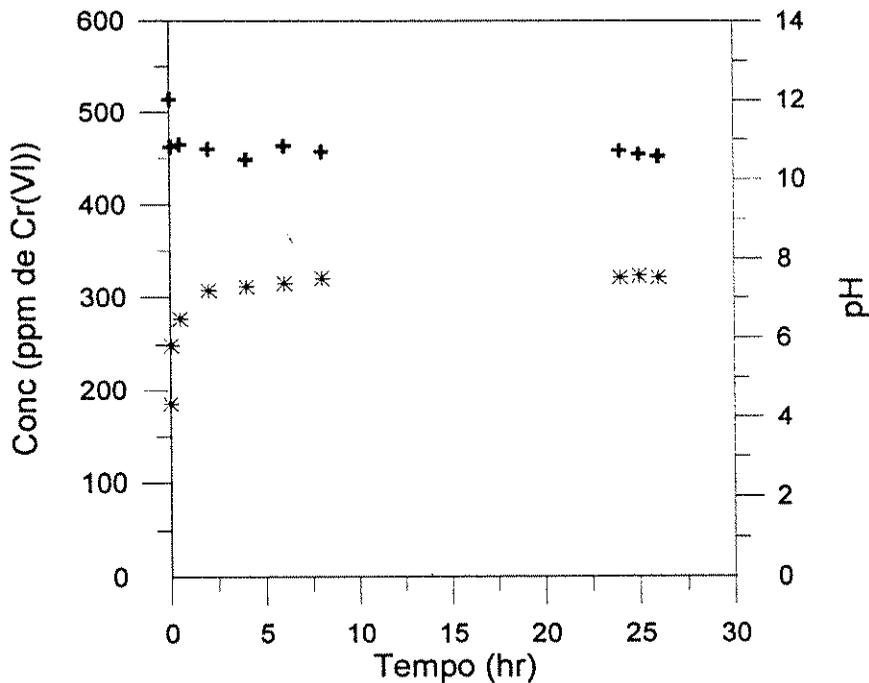


Figura 4.13 - Remoção de Cr(VI) usando hidrotalcita na forma carbonato. Concentração inicial de cromo de 500 ppm e conc. da suspensão de 5 g de argila / l de solução, granulometria de -50+100 mesh. Concentração de Cr(VI) (+), pH (*)

4.3.1.4 - FORMA CARBONATO RECONSTRUÍDA

A fim de verificar o efeito da reconstrução frente à remoção de Cr(VI) das soluções aquosas, foram feitos testes com a forma carbonato reconstruída.

A Figura 4.14 mostra a variação do pH e do teor de cromo de uma solução com concentração inicial de 50 ppm ao longo de 24 horas para ensaios de remoção de Cr(VI) realizados com a hidrotalcita reconstruída com o carbonato, para diversas concentrações de argila na solução. Estes ensaios foram realizados com partículas com granulometria de -50+100 Mesh (compreendidos entre 0,149 e 0,297 mm), a 25°C. A reconstrução foi realizada usando a hidrotalcita calcinada a 500°C em contato com uma solução de carbonato de sódio 0,035M por 24 horas a 25°C. Verifica-se que a remoção de cromo na forma reconstruída é mais lenta que na forma original, e o pH final é superior (entre 9 e 10) ao obtido na forma original (entre 7,5 e 8,5).

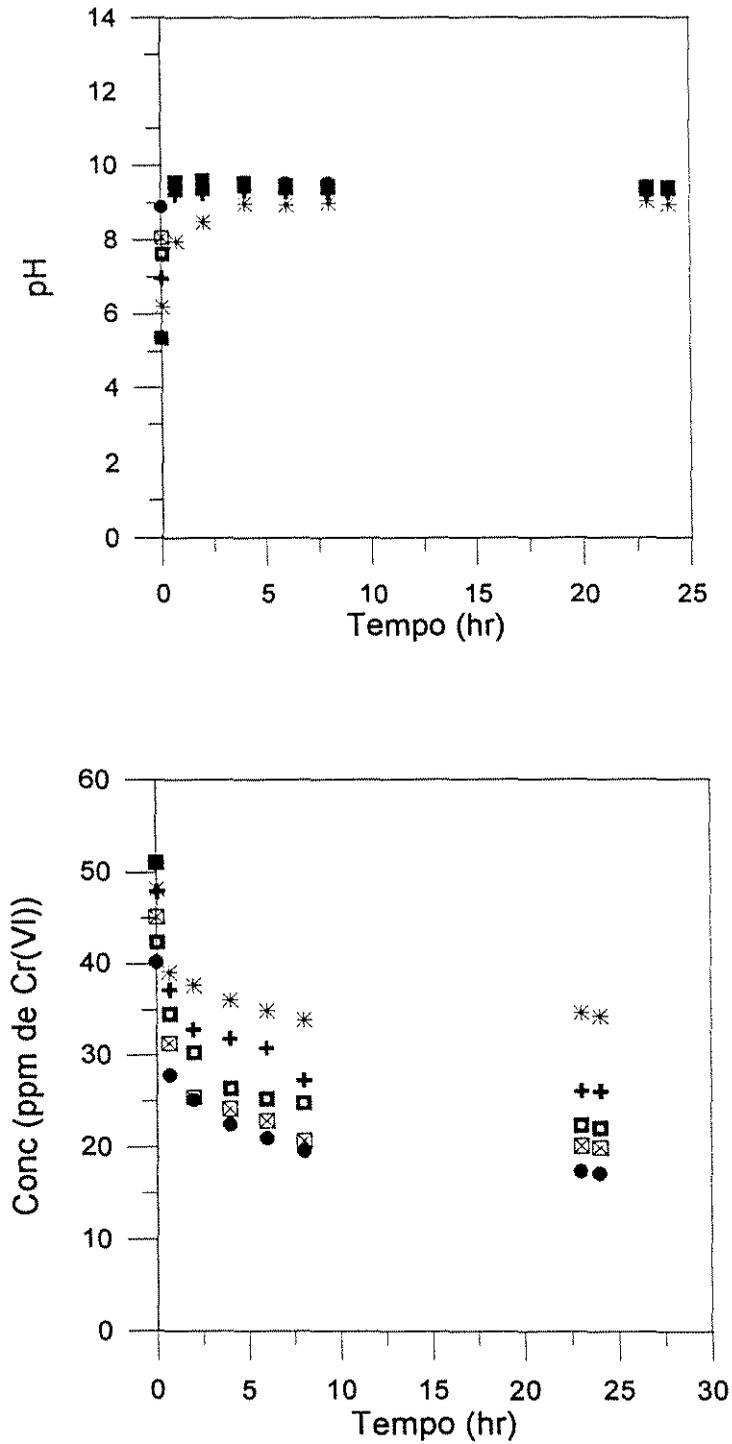


Figura 4.14 - Variação do teor de Cr(VI) e pH da solução usando a hidrotalcita reconstruída na forma carbonato. Conc inicial de 50 ppm, granulometria de -50 +100 Mesh
 (*) 2 g/l, (+) 5 g/l, (□) 10 g/l, (⊠) 16,7 g/l e (●) 26,7 g/l de argila

O retardamento na taxa de remoção e a elevação do pH a níveis mais altos que na forma original sugere que a reconstrução com o íon carbonato não foi completa e que pode estar havendo uma complementação desta reconstrução, além da troca iônica dos íons carbonato já presentes na hidrotalcita. Veremos ao longo desse trabalho que o processo de reconstrução é mais lento que a troca iônica propriamente dita. Isto explica uma maior adsorção da forma reconstruída sobre a original. O valor do pH mais elevado que na forma original favorece a hipótese acima, pois a reconstrução é acompanhada de uma elevação do pH, conforme visto na equações 4.1 e 4.2.

A Figura 4.15 apresenta as isotermas para as duas formas carbonato, a original e a reconstruída, e verifica-se que em concentrações de equilíbrio mais elevadas, a quantidade adsorvida é maior.

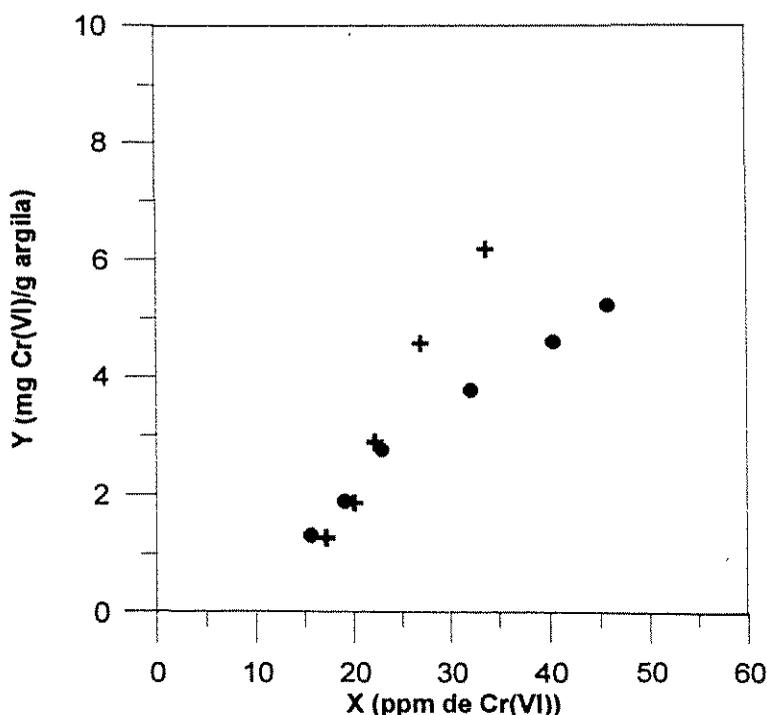


Figura 4.15 - Isotermas da remoção de Cr(VI) a 25°C e conc. inicial de 50 ppm e usando a hidrotalcita reconstruída com carbonato (+) e na forma original (●)

Outro fator que pode sugerir o aumento da quantidade removida de Cr(VI) é que em todos os testes realizados a hidrotalcita foi previamente seca em estufa a 110°C. De acordo com as análises de ATG, a água interlamelar é menos fortemente atraída que na estrutura da hidrotalcita original, de forma que essa pré-secagem provoca uma maior

eliminação de água que na forma original, indicando que em um grama de hidrotalcita reconstruída seca em estufa, existe maior número de íons trocáveis que na original. Isso pode contribuir para um aumento na quantidade final adsorvida.

O comportamento acima também pode ser visto quando se utiliza uma solução com concentração inicial de 500ppm de Cr(VI). A Figura 4.16 mostra o comportamento do pH e da remoção de Cr(VI) usando a hidrotalcita reconstruída com carbonato frente a uma solução com concentração inicial de 500 ppm de Cr(VI). Este teste foi realizado para uma concentração da suspensão de 5 g de argila/ l de solução, uma granulometria da partícula de -50+100 Mesh (tamanhos compreendidos entre 0,149 e 0,297 mm), e verifica-se que a remoção do Cr(VI), como nos outros casos é acompanhada por uma elevação de pH, e que a quantidade final removida é superior nesta forma que na hidrotalcita original, embora mais lenta no início, para um mesmo tamanho de partícula, assim como na concentração de 50 ppm de Cr(VI).

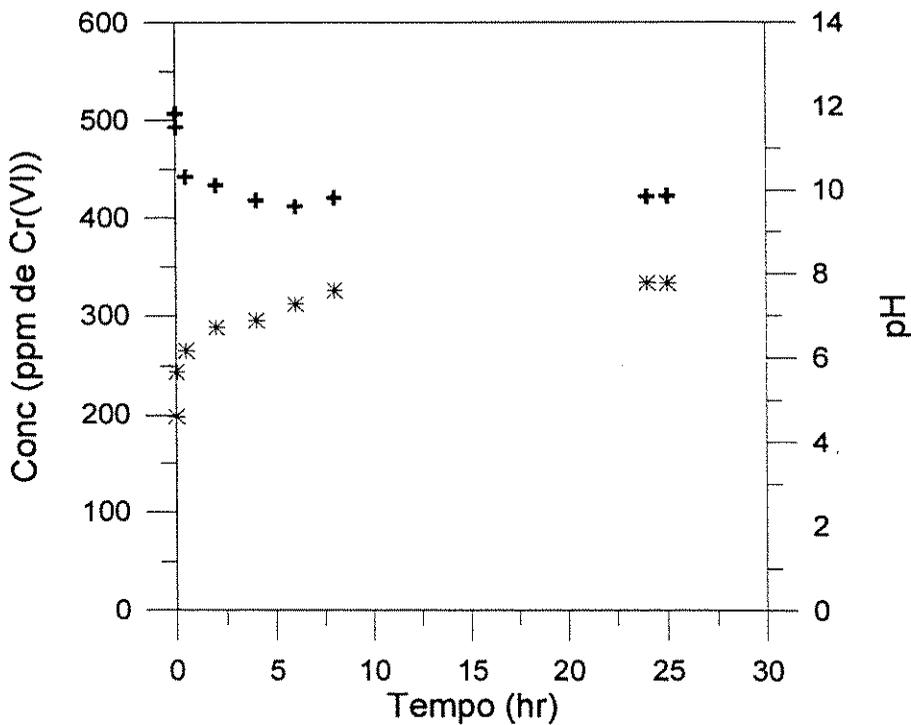


Figura 4.16 - Variação do teor de Cr(VI) e pH da solução usando hidrotalcita na forma carbonato reconstruída. Conc. inicial de Cr(VI) de 500 ppm e conc. da suspensão de 5 g de argila / l de solução, granulometria de -50+100 mesh. Concentração (+), pH (*)

A capacidade teórica de troca iônica da hidrotalcita na forma carbonato é de 4,04 mEq/g de argila, e obteve-se uma adsorção de 0,28 mEq/g de argila quando a concentração inicial foi de 500 ppm, e 0,2 mEq/g se a concentração inicial foi de 50 ppm, verificamos que mesmo para um grande aumento na concentração da solução, o avanço na capacidade removida não é muito grande. Como em sistemas de tratamento de água a concentração do Cr(VI) é em torno de 50 ppm, podemos concluir que são necessários algumas alterações nas condições de teste ou algumas modificações na estrutura da hidrotalcita a fim de obter maiores quantidades removidas dos íons formados pelo Cr(VI).

4.3.1.5 - REMOÇÃO A pH ÁCIDO

Diante dos resultados anteriores em que se constatou a maior seletividade da hidrotalcita pelos íons carbonato que pelos íons Cr(VI), implicando numa baixa remoção de cromo da solução, foram realizados testes usando um pH inicial da solução igual a 2,0, pois, segundo SPRUNG e MOURA (1994), a remoção dos íons cromato é favorecida a pH ácido.

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram a variação do teor de Cr(VI) e do pH de testes realizados com suspensões de 5 g de argila / l de solução, e o pH inicial da solução de 50 ppm ajustado a 2,0, usando o ácido clorídrico (HCl), o ácido nítrico (HNO₃) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente, e para uma granulometria da partícula de -200+400 Mesh (tamanhos compreendidos entre 0,074 e 0,037). Após as primeiras 24 horas de cada teste, foram adicionados mais 3 ml do respectivo ácido a uma concentração de 1 N, a fim de reacidificar a solução. Depois de 48 horas, foram adicionados íons carbonato, na forma de Na₂CO₃, a fim de se verificar o seu efeito sobre a remoção de Cr(VI). A quantidade, em gramas, de Na₂CO₃ adicionada foi o equivalente ao número de equivalentes grama de cloreto adicionados nos 3 ml de HCl 1N, de nitrato na segunda adição de HNO₃, ou de sulfato na adição de H₂SO₄.

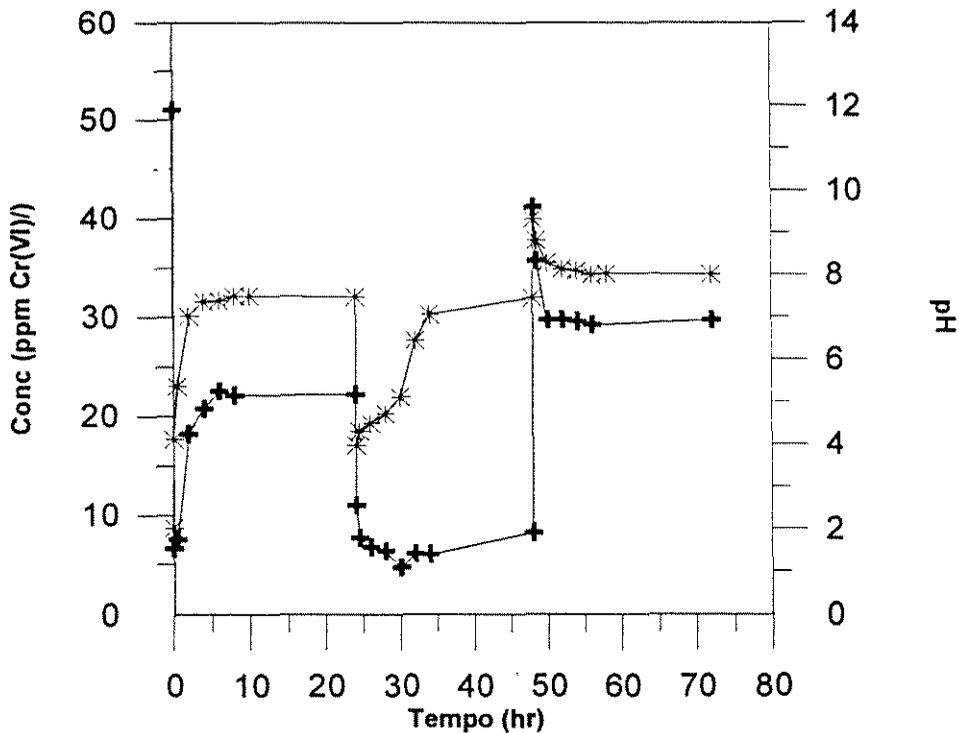


Figura 4.17 - Variação do teor de Cr(VI) e do pH de uma solução de 50 ppm com pH inicial 2, ajustado usando HCl. Concentração (+), pH (*)

Quando o ajuste é feito com HCl ou HNO₃, tem-se o mesmo comportamento inicial, como pode ser visto nas Figuras 4.17 e 4.18, de forma a ter uma rápida e grande adsorção ao mesmo tempo em que ocorre uma elevação do pH da solução, seguida por uma dessorção e posteriormente atinge o equilíbrio. Numa segunda adição do ácido clorídrico, tem-se uma redução brusca do pH e nova adsorção rápida, seguida de adsorção lenta com uma elevação do pH até um valor de 5,0, depois uma pequena dessorção que é acompanhada por uma elevação do pH. Para o HNO₃, essa dessorção ocorre a níveis mais elevados que com o HCl. A adição do carbonato à solução provoca dessorção brusca dos íons de Cr(VI) e depois uma pequena adsorção. A dessorção é acompanhada por elevação de pH e a adsorção por pequena redução do mesmo.

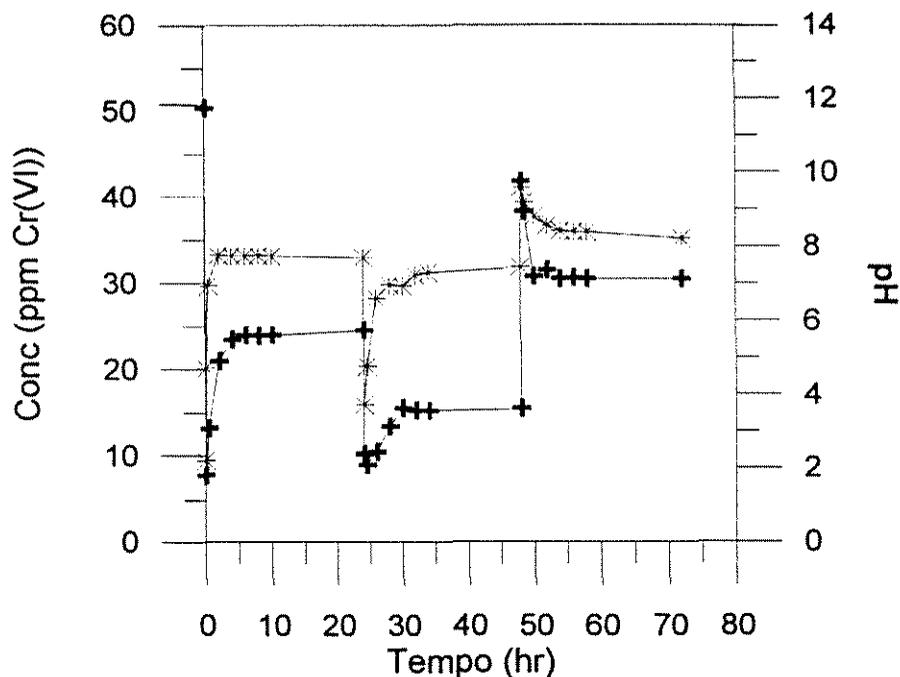
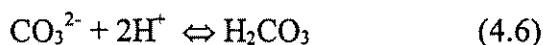


Figura 4.18 - Variação do teor de Cr(VI) de uma solução de 50 ppm com pH inicial 2, ajustado usando HNO₃. Concentração (+), pH (*)

A rápida remoção inicial de cromo verificada nas Figuras 4.17 e 4.18, ocorre a um pH inferior a 5,0. Nesta faixa de pH (menor que 5,0), temos em solução os íons Cl⁻ (ou NO₃⁻) e HCrO₄⁻, numa concentração de 0,01 M de Cl⁻ (ou NO₃⁻) e 0,001 M de HCrO₄⁻. Ao se iniciar a troca iônica, os íons carbonato liberados em solução pela hidrotalcita capturam prótons (H⁺) da solução para formar ácido carbônico (H₂CO₃) provocando uma elevação do pH, conforme a equação :



Este H₂CO₃ está parcialmente dissociado em dióxido de carbono e água (CO₂ e H₂O). Quando o pH atinge o valor 5,0, inicia-se a dissociação do H₂CO₃ em HCO₃⁻. Logo, entre pH de 5,0 e 6,5, os íons predominantes na solução são Cl⁻ (ou NO₃⁻), HCrO₄⁻, e HCO₃⁻, que são todos monovalentes. Como visto anteriormente, os íons cloreto e nitrato não afetam a adsorção de Cr(VI), também presentes a pH inferior a 5,0, mesmo em concentrações dez vezes superior à do Cr(VI), de forma que o único íon em solução nesta faixa de pH que pode concorrer com os íons HCrO₄⁻ pelos sítios positivos da estrutura da hidrotalcita, é o HCO₃⁻, que são readsorvidos, provocando uma desorção dos íons contendo o cromo hexavalente, indicando que os íons bicarbonatos tem preferência sobre o HCrO₄⁻.

Quando o pH é superior a 6,5, inicia-se uma dissociação do íon HCrO_4^- em CrO_4^{2-} que por ser um íon divalente tem maior seletividade que os íons monovalentes, pois necessitam de dois sítios carregados positivamente para neutralizar. Como a adsorção do íon cromato implica numa menor remoção do Cr(VI) do que se o processo envolver íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, não se tem um aumento significativo na adsorção a valores de pH maiores de 6,5, pois no CrO_4^{2-} tem-se apenas um átomo de cromo para neutralizar duas cargas positivas da camada de hidróxido.

Quando a remoção de cromo é conduzida sem ajuste de pH na solução adsorvente, e para a mesma concentração da suspensão (5 g de argila/ l de solução), obteve-se no equilíbrio, após 24 horas, uma quantidade removida de 4,0 mg de Cr(VI)/g de argila, se essa mesma experiência é feita ajustando-se o pH com HCl ou HNO_3 , a remoção final sobe para aproximadamente 5,5 e 5,2 mg de Cr(VI)/g de argila, respectivamente, um aumento em torno de 30-35% na quantidade removida. Diante desses resultados comprovamos o que já foi dito por SPRUNG E MOURA (1994), que o pH ácido favorece a remoção do cromo.

Numa segunda adição do ácido (3 ml de HCl ou HNO_3 1N) cuja função é reacidificar a solução, além de eliminar CO_2 absorvido em solução, verifica-se que no caso do ácido clorídrico há uma nova remoção, que continua até pH 5, isso porque com a troca iônica entre o HCrO_4^- e o CO_3^{2-} , este último é liberado na solução e a pH abaixo de 5 ele se transforma em H_2CO_3 que está parcialmente dissociado em dióxido de carbono e água (CO_2 e H_2O), sendo parte do CO_2 eliminado para a atmosfera. A pequena dessorção após pH 5 se deve à presença de HCO_3^- em pequenas proporções na solução a valores de pH acima de 5. Nesta segunda adição do ácido nítrico, verifica-se uma grande remoção de cromo da solução até pH 5,0 e posterior dessorção. O pH 5 é atingido mais rapidamente que no caso do cloreto, o que pode indicar estar havendo troca entre os íons nitrato e carbonato da hidrotalcita, de forma a elevar o pH da solução mais rapidamente. Isso sugere que a valores baixos de pH o íon NO_3^- também pode competir pelos sítios positivos da hidrotalcita, liberando carbonato na solução e elevando a concentração de HCO_3^- em pH superior de 5,0, provocando dessorção maior do Cr(VI), o que não acontece com os íons cloreto.

No caso do ácido sulfúrico, cujos resultados são apresentados na Figura 4.19, verifica-se uma pequena remoção a pH abaixo de 6,0, seguida por pequena dessorção e estabilização. A segunda acidificação com o H_2SO_4 provoca uma dessorção e posterior adsorção. Esse comportamento diferenciado dos casos de acidificação com HCl e HNO_3 , se deve às espécies iônicas presentes em solução. A valores de pH da solução inferiores a 5,0

encontram-se os íons SO_4^{2-} , HCrO_4^- além do H_2CO_3 , sendo que o sulfato, por ser divalente, tem maior seletividade numa troca iônica, de forma a reduzir a adsorção de HCrO_4^- . Para valores de pH compreendidos entre 5,0 e 6,5, os íons presentes são SO_4^{2-} , HCrO_4^- e HCO_3^- , onde, também o sulfato é o único divalente. E apenas acima do pH 6,5, é que os íons cromato (CrO_4^{2-}) que por serem divalentes concorrem igualmente com os íons sulfato. A segunda acidificação provoca uma dessorção do Cr(VI) adsorvido, indicando que o pH baixo também favorece a adsorção do sulfato. Desta forma, a presença do íon sulfato - SO_4^{2-} , que é mais seletivo que os íons monovalentes, em todas as faixas de pH, prejudica a remoção de Cr(VI) que está sob a forma de HCrO_4^- a pH abaixo de 6,5. Assim, conclui-se que a presença de sulfato em solução é prejudicial à remoção do Cr(VI), mesmo a valores baixos de pH.

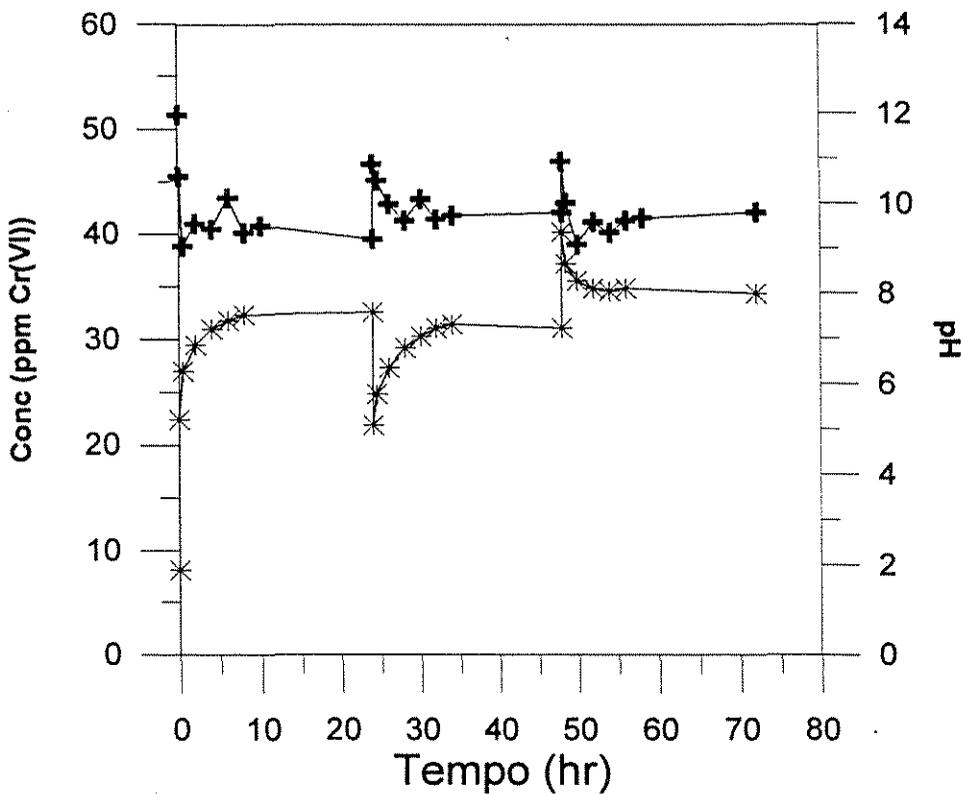


Figura 4.19 - Variação do teor de Cr(VI) e pH de uma solução de 50 ppm com pH inicial 2, ajustado usando H_2SO_4 . Concentração (+), pH (*)

Em todos os casos, a adição do carbonato (CO_3^{2-}) provoca uma dessorção dos íons de Cr(VI), e posterior adsorção. A dessorção é acompanhada por uma brusca elevação do

pH a valores superiores a 9,5, devido à dissociação do carbonato de sódio, conforme a reação:



A presença do hidróxido de sódio (NaOH), que por ser uma base forte, encontra-se totalmente dissociada provoca essa elevação do pH. Nesta faixa de pH (> 9,5) o íon CrO_4^{2-} é a espécie de Cr(VI) predominante, e o CO_3^{2-} é uma espécie presente em solução. Como esses dois íons são divalentes, e estão competindo pelos sítios positivos da hidrotalcita, há uma nova adsorção do cromato até um valor de pH em torno de 8. Esta nova adsorção é possível porque à medida que o pH abaixa de 9,5 a 8,0, os íons CO_3^{2-} estão se dissociando em HCO_3^- , que é um íon monovalente, embora ainda seja uma espécie que exerce influência sobre a remoção dos íons Cr(VI). Esta nova adsorção acontece até um valor de concentração da solução para um teste sem ajuste de pH, indicando que o carbonato que havia sido eliminado da estrutura da argila, por efeito da acidificação com HCl e HNO_3 , foi novamente incorporado à estrutura. No caso do ácido sulfúrico, os íons sulfato impedem que a adsorção atinja o valor de concentração sem ajuste de pH, mesmo inicialmente. A posterior redução no valor de pH de 9,5 a 8,0, sugere que os íons OH^- presentes na solução também estão competindo com os demais íons em solução pelos sítios da hidrotalcita.

Pela análise das Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, verificou-se que o pH ácido favorece a remoção de Cr(VI) de uma solução pela hidrotalcita, apenas se esse ajuste de pH for feito com HCl ou HNO_3 , pois os íons nitrato e cloreto não afetam esse processo de troca. Já quando a acidificação é feita com o H_2SO_4 , essa remoção do cromo é prejudicada.

Diante dos resultados obtidos com ajuste de pH a um valor igual a 2,0, sabendo-se que a pH ácido tem-se um remoção mais eficiente do Cr(VI) da solução, determinou-se uma isoterma a pH ácido, usando o HCl como acidificante. A Figura 4.20 mostra os resultados da adsorção de Cr(VI) pela hidrotalcita e do comportamento do pH ao longo de 24 horas, para as diversas concentrações da suspensão utilizadas para a determinação da isoterma. Os testes foram conduzidos a 25°C, granulometria de -200+400 Mesh (tamanhos compreendidos entre 0,074 e 0,037 mm) concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI) e pH inicial 2,0. Nesta figura verifica-se que inicialmente ocorre uma rápida remoção de cromo até pH 5 e depois uma eliminação do mesmo em solução até pH 7, que é maior quanto mais diluída for a suspensão. O pH final se estabiliza em torno de 4 e 4,5 para as suspensões mais diluídas (1 e 2 g de argila/l de solução), e para as demais suspensões o pH final fica entre 7 e 8.

Experimentalmente, verificou-se que quando os testes são conduzidos a pH ácido, a filtração da suspensão ao final do período de 24 horas torna-se difícil. E o grau de dificuldade é aumentado para as suspensões mais diluídas. Esta dificuldade de filtração sugere uma solubilização da argila em soluções ácidas, pois com a solubilização há a formação de partículas muito finas durante a realização do teste de remoção de cromo da solução. Nas duas amostras mais diluídas, o volume da solução foi relativamente grande (750 e 1500 ml respectivamente), para uma mesma massa de hidrotalcita usada (1,5 g), de forma que essa dissolução e conseqüentemente a formação de partículas finas foi maior, impossibilitando a filtração e mascarando ou resultando em erros na determinação da concentração de cromo.

A solubilização da argila em função do pH já foi estudada anteriormente por OOKUBO, OOI, HAYASHI, em 1993, quando eles verificaram que a hidrotalcita torna-se imprópria para ser utilizada em valores de pH inferiores a 3,5. Acima de pH 5,0, essa solubilização é desprezível, razão pela qual nas suspensões mais concentradas a solubilização é menor (filtração mais fácil), pois o volume da solução é relativamente pequeno para a quantidade de argila utilizada, e o pH sobe muito rapidamente. À medida que as suspensões ficam mais diluídas tem-se um volume relativamente grande de solução para a quantidade de argila utilizada, de forma solubilizar maior quantidade de argila, e como a quantidade de OH^- liberados na dissolução não é suficiente para neutralizar todo o volume da solução, o pH final é menor que à medida que a suspensão se torna mais diluída.

A Figura 4.21 mostra a isoterma obtida a partir dos testes realizados com pH inicial da solução igual a 2,0, embora esta tenha sido determinada em condições de operação não adequadas para a hidrotalcita, pode-se verificar que os pontos obtidos a concentrações mais elevadas de Cr(VI) (suspensões mais diluídas), fogem à tendência natural da isoterma, em função da solubilização, e conseqüentemente das perdas do material adsorvente. Desta forma, não é conveniente fazer a remoção de Cr(VI) usando-se soluções com pH igual a 2,0.

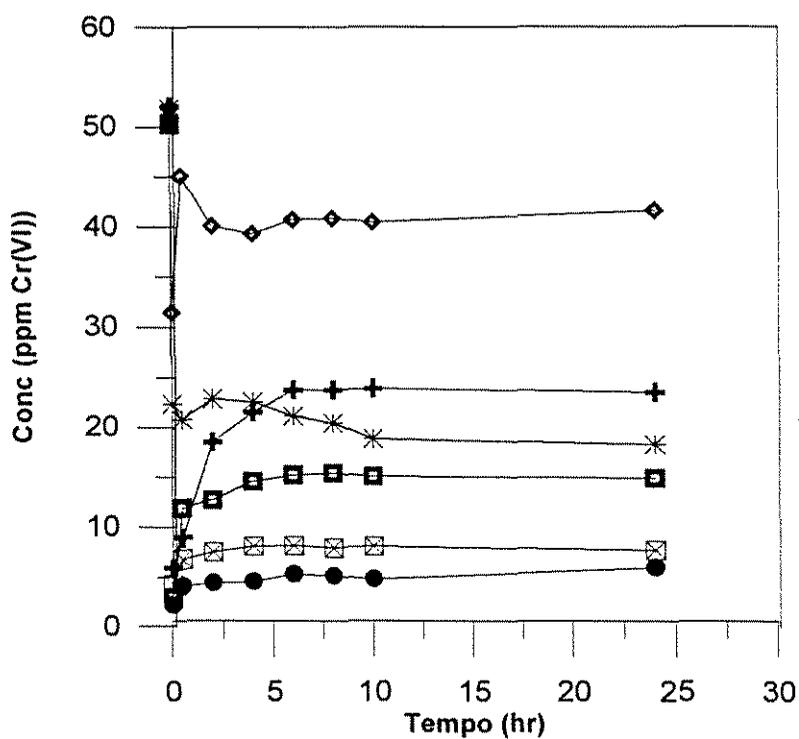
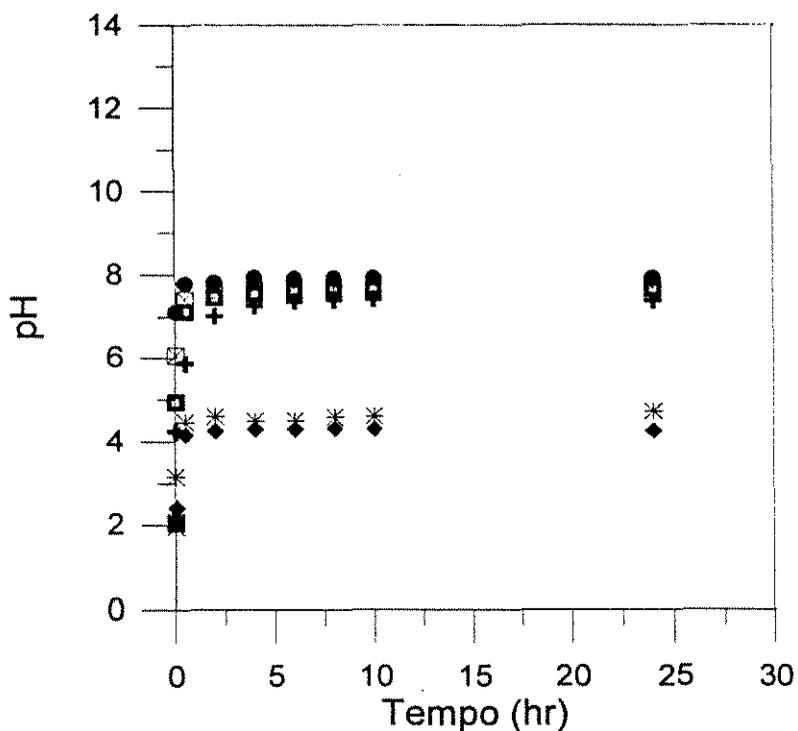


Figura 4.20- Variação do teor de Cr(VI) e pH da solução, usando a hidrotalcita na forma carbonato. Conc inicial de 50 ppm, pH inicial 2 usando HCl como acidificante, e granulometria da partícula de -200+400 mesh.

(◆) 1g/l, (*) 2 g/l, (+) 5 g/l, (□) 10 g/l, (⊗) 16,7 g/l e (●) 26,7 g/l de argila

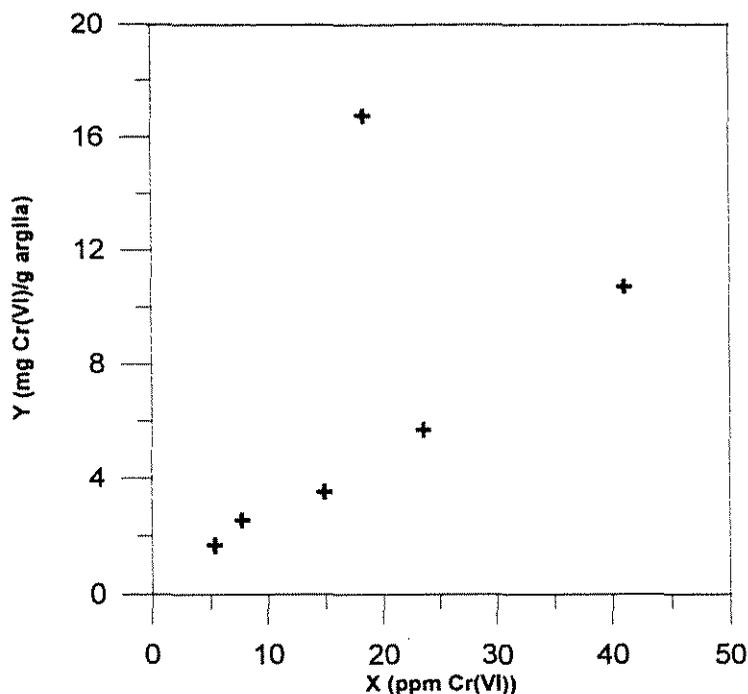


Figura 4.21 - Isotherma obtida a concentração inicial de 50 ppm de Cr(VI), pH inicial de 2,0, usando HCl como acidificante, granulometria de -200+400 Mesh

Partindo-se dos resultados apresentados acima, onde se usou a hidrotalcita na forma carbonato como um adsorvente dos íons Cr(VI) de soluções aquosas, as seguintes observações podem ser feitas:

- A hidrotalcita se apresenta como um possível trocador de íons, na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas;
- A forma carbonato apresenta baixa eficiência na remoção dos íons Cr(VI), devido à maior afinidade dos íons carbonato pelos sítios positivos presentes na hidrotalcita;
- A presença de íons cloreto e nitrato, assim como o tamanho das partículas do sólido não exercem influência sobre o equilíbrio da adsorção;
- A remoção de Cr(VI) é favorecida pelo pH ácido, mas a valores de pH abaixo de 5 ocorre a solubilização do sólido adsorvente, que é muito acentuada a valores inferiores a 4,0, tornando esta uma condição operacional imprópria para a adsorção.

Como a hidrotalcita na forma carbonato não é eficiente na remoção de Cr(VI) e a valores de pH inferiores a 4 tem-se grande solubilização da argila, foi testado o efeito

memória da hidrotalcita calcinada, onde tem-se uma reconstrução da estrutura através da remoção de ânions presentes na solução, que no presente caso seriam ânions de Cr(VI).

4.3.2 - REMOÇÃO DE Cr COM HIDROTALCITAS CALCINADAS

A hidrotalcita quando calcinada até uma determinada temperatura (600°C), apresenta o chamado 'efeito memória', que é a reconstrução da estrutura original da argila através do contato com uma solução aquosa de ânions.

Nesta seção serão apresentados resultados da remoção do Cr(VI) de uma solução aquosa mediante à reconstrução de hidrotalcitas calcinadas a diferentes temperaturas.

Em testes realizados usando uma suspensão de 5 gramas de hidrotalcita calcinada a 500°C por litro de solução 50 ppm de Cr(VI), verificou-se que houve uma remoção completa dos íons Cr(VI). Assim, a fim de se estudar o comportamento da reconstrução da hidrotalcita, foram feitos testes com concentração inicial de Cr(VI) em solução de 500 ppm, cujos resultados serão reportados abaixo.

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 mostram o comportamento do pH e do teor de Cr(VI) de soluções contendo hidrotalcitas calcinadas a 400, 500, 600, 700 e 800°C, respectivamente, para diversas concentrações de suspensões, com concentração inicial da solução de 500 ppm de Cr(VI), remoção conduzida a 25°C, pH inicial em torno de 4,5 e partículas com granulometrias de -200+400 Mesh (tamanhos compreendidos entre 0,037 e 0,074 mm), classificadas antes da calcinação.

Para todas as temperaturas de calcinação estudadas, verifica-se que a quantidade de Cr(VI) removida é muito superior que na hidrotalcita antes da calcinação. Nas Figuras 4.22 e 4.23 estão apresentados resultados da reconstrução da hidrotalcita calcinada a 400 e 500°C, respectivamente. O pH inicial da solução de 500 ppm de Cr(VI) é em torno de 4,5. A reconstrução de uma hidrotalcita calcinada até 500°C envolve inicialmente uma troca entre os grupos OH⁻ do produto da calcinação ($Mg_{0.73}Al_{0.27}O(OH)_{0.27}$) e os ânions da solução, simultaneamente ocorre uma reconstrução da estrutura lamelar da hidrotalcita. Com um aumento da temperatura de calcinação (superior a 400°C), esse óxido básico $Mg_{0.73}Al_{0.27}O(OH)_{0.27}$, perde os grupos OH⁻ se transformando num óxido misto $Mg_{0.73}Al_{0.27}O_{1.135}$, cuja reconstrução é mais difícil, mas ainda é possível. A reconstrução

acontece segundo as equações 4.1 e 4.2 (pág. 50), com liberação de OH⁻ que provoca aumento do pH.

Verifica-se que com um aumento da temperatura de calcinação torna-se mais lenta a taxa de remoção do Cr(VI) da solução, possivelmente devido à presença em maior proporção do óxido $Mg_{0.73}Al_{0.27}O_{1.135}$ citado acima. Acima de 700°C já se inicia a transformação desse óxido misto numa fase espinélio ($MgAl_2O_4$) e no óxido de magnésio (MgO) que não mais permite reconstruir a estrutura lamelar da hidrotalcita. Verifica-se também em muitos casos uma descontinuidade no processo de remoção de cromo ou a reconstrução da argila com o surgimento de patamares nas curvas de concentração e pH. Estes patamares são mais pronunciados quanto maior for a temperatura de calcinação e menor a concentração da suspensão.

De uma forma geral, pode-se verificar que, a reconstrução é um processo lento. A calcinação provoca a evolução dos íons OH⁻ e CO₃²⁻ e água da região interlamelar, conforme visto no Capítulo 2. Esta evolução se dá através da formação de crateras (poros) nas lamelas, sem que haja a esfoliação, transformando a hidrotalcita numa estrutura tridimensional e porosa com ligações do tipo M-O-M, onde M = Mg²⁺ ou Al³⁺ entre as lamelas originais. Com a imersão desse sólido calcinado em uma solução contendo íons, estas ligações são rompidas e novamente formadas restaurando os grupos OH com fechamento das crateras e recuperação da estrutura lamelar. Todo esse processo sugere que esteja ocorrendo uma resistência à reconstrução, pois as ligações entre as lamelas devem ser novamente quebradas para dar lugar às ligações originais da hidrotalcita, reconstruindo assim a estrutura original. Com um aumento da temperatura de calcinação, o óxido misto formado passa de $Mg_{0.73}Al_{0.27}O(OH)_{0.27}$ a $(Mg_{0.73}Al_{0.27}O_{1.135})$, tornando mais difícil a reconstrução. Acima de 700°C já se tem o surgimento da fase spinel $MgAl_2O_4$, juntamente com o MgO puro, cuja reconstrução não é mais possível.

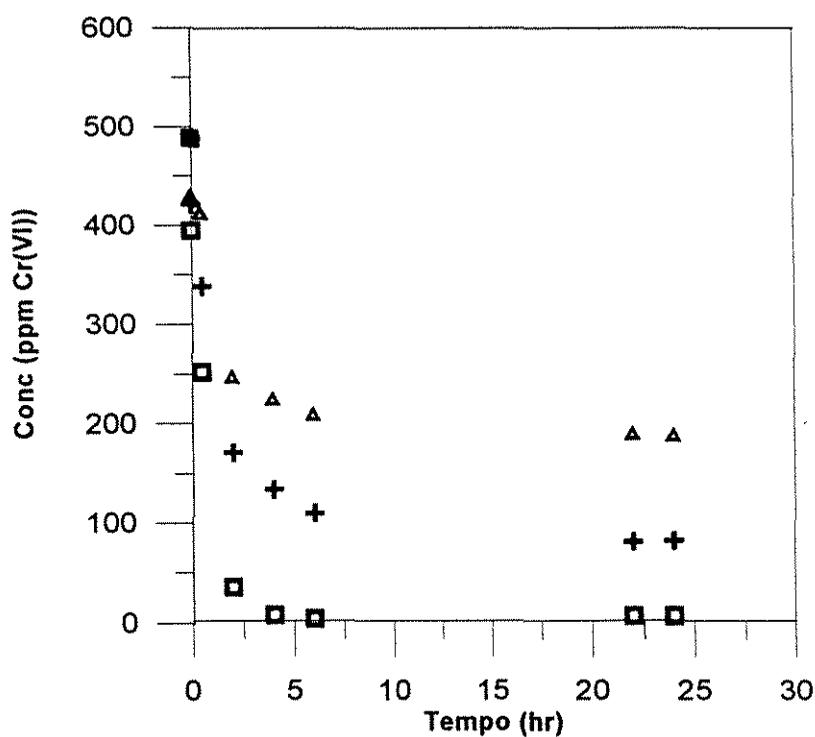
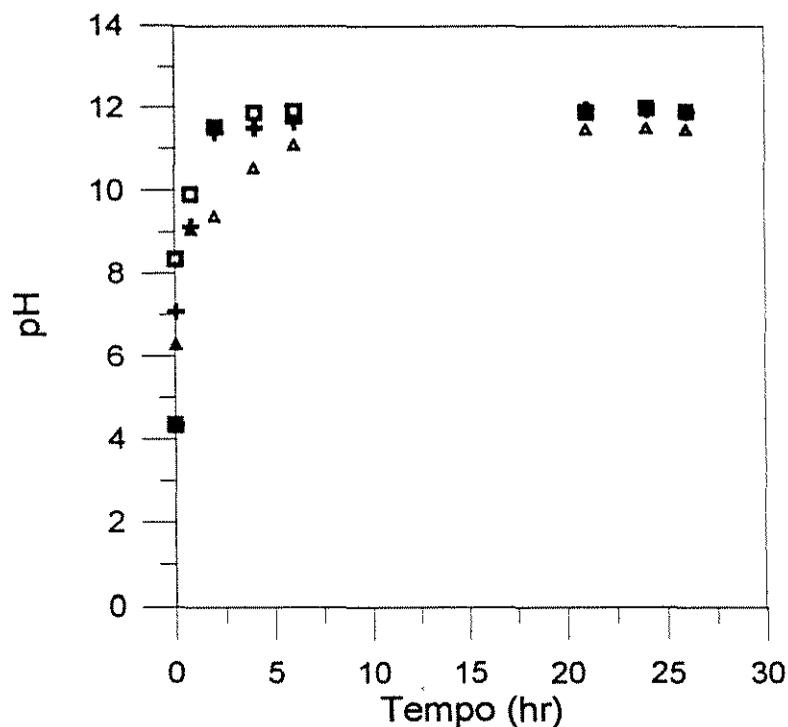


Figura 4.22 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 400°C, adsorção a 25°C, granulometria da partícula -200+400 Mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI).

Suspensões de (Δ) 3 g/l, (+) 5 g/l e (□) 10 g/l

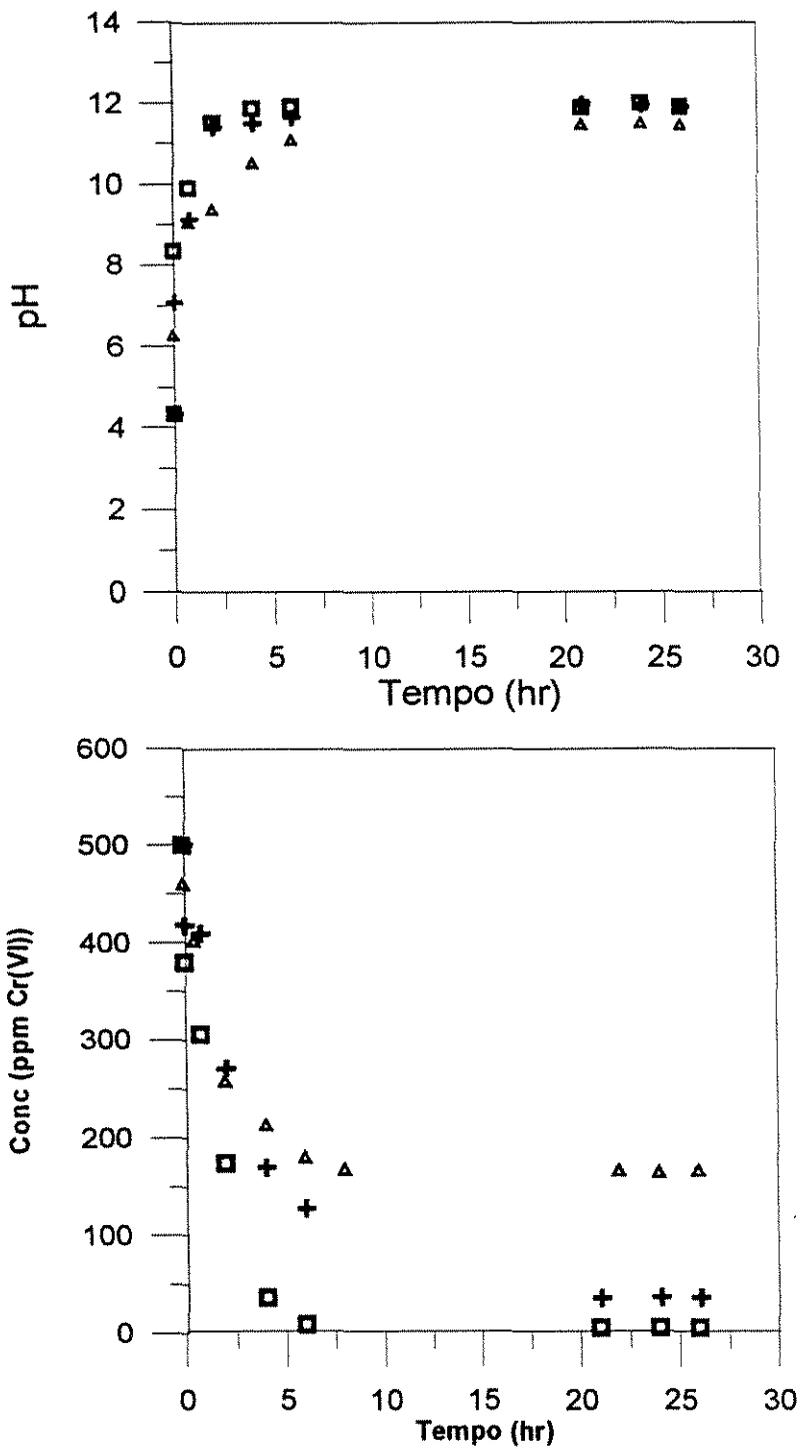


Figura 4.23 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 500°C, adsorção a 25°C, granulometria de -200+400 Mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI). Suspensões de (Δ) 3 g/L, (+) 5 g/L e (□) 10 g/L

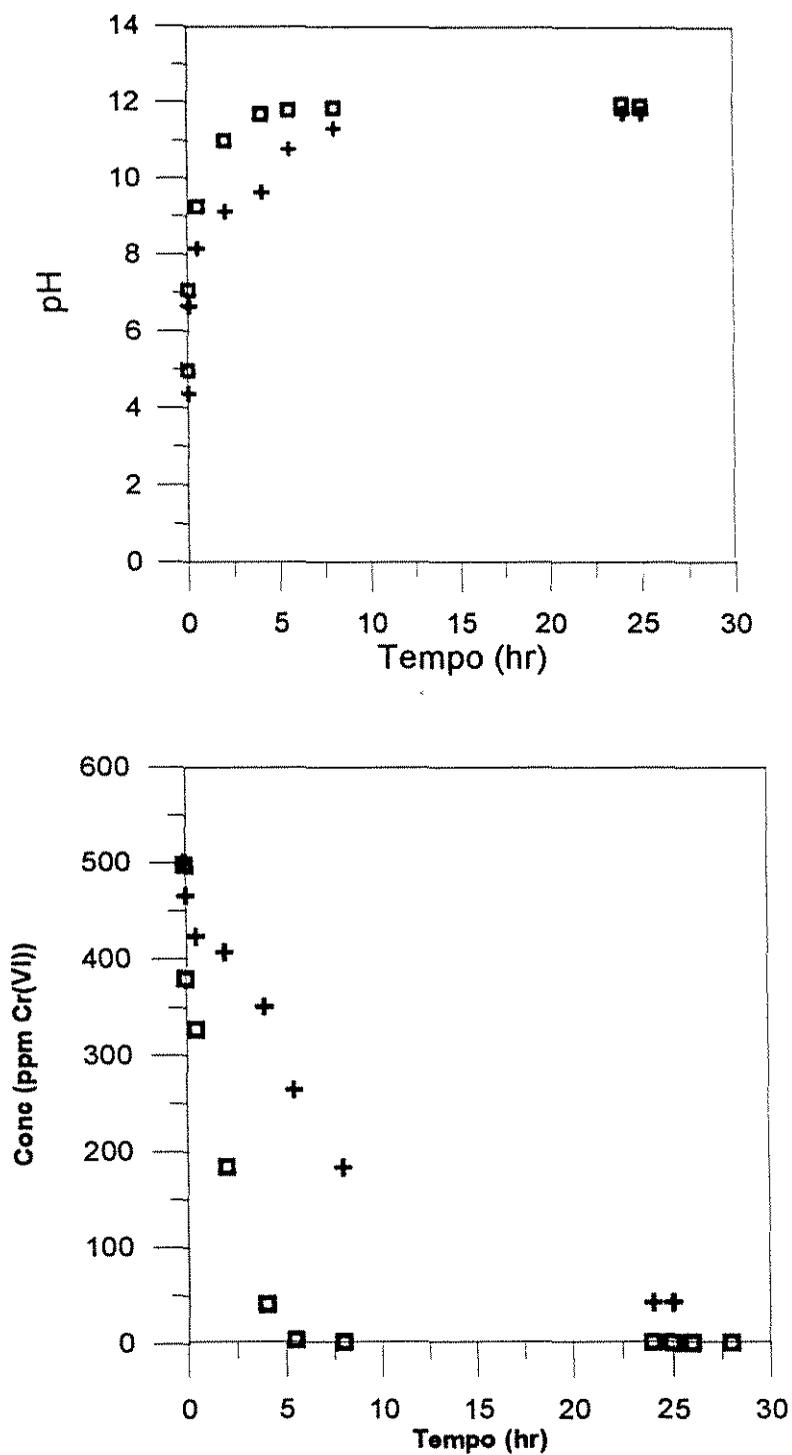


Figura 4.24 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 600°C, adsorção a 25°C, granulometria da partícula -200+400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI).

Suspensões de (+) 5 g/l e (□) 10 g/l

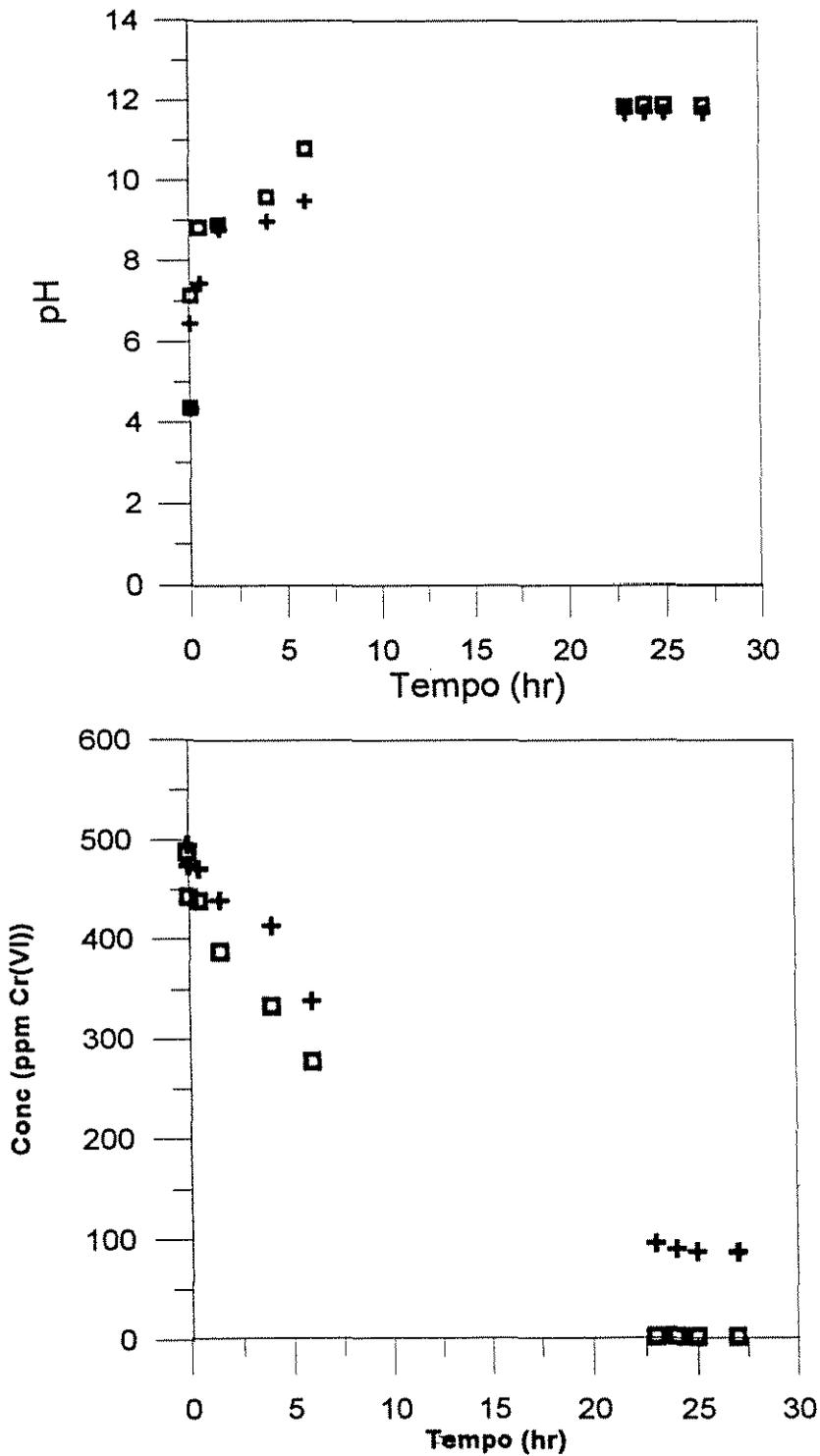


Figura 4.25 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 700°C, adsorção a 25°C, granulometria da partícula -200+400 Mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI).

Suspensões de (+) 5 g/l e (□) 10 g/l

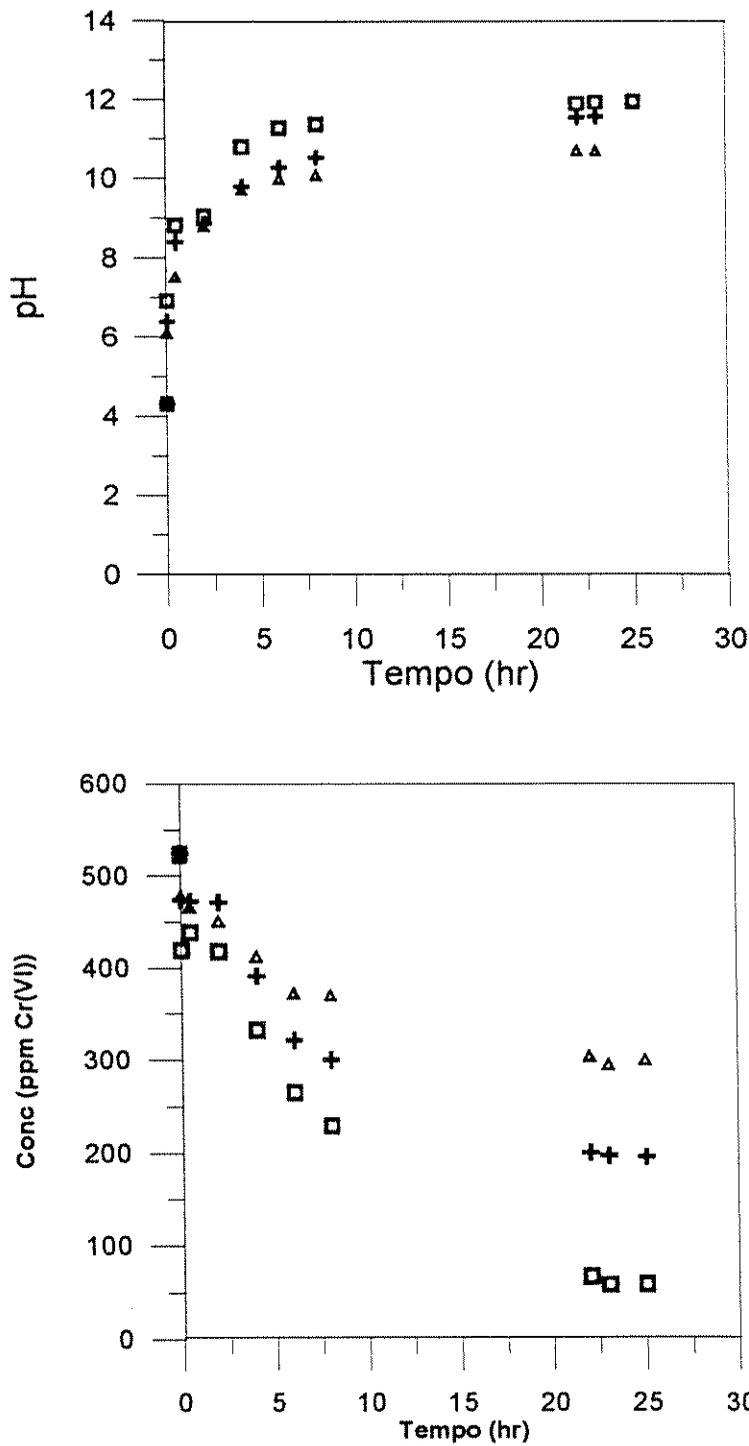


Figura 4.26 - Reconstrução com Cr(VI) usando HT calcinada a 800°C, adsorção a 25°C, granulometria da partícula -200+400 mesh, concentração inicial 500 ppm de Cr(VI).

Suspensões de (Δ) 3 g/l, (+) 5 g/l e (□) 10 g/l

As isotermas determinadas para a hidrotalcita calcinada a 400, 500, 600, 700 e 800°C estão apresentadas na Figura 4.27, da qual pode-se concluir que a maior remoção de cromo ocorreu quando a hidrotalcita foi calcinada a 500 e 600°C. A forma calcinada a 400°C provavelmente sofreu a reconstrução parcial com a umidade e CO₂ da atmosfera. Em temperaturas de calcinação mais elevadas ocorrem mudanças irreversíveis na estrutura da hidrotalcita, com a transformação do óxido misto de magnésio e alumínio (Mg_{0.73}Al_{0.27}O_{1.135}), passível de reconstrução em novas fases de óxidos (MgO e MgAl₂O₄). Essas novas fases óxidas foram comprovadas através das análises de difração de raio X, de amostras calcinadas a 800°C, com o surgimento de picos de com valores de *d* de 2,4 e 2,8Å, característicos do MgAl₂O₄. Esse aluminato não favorece a reconstrução da estrutura da hidrotalcita, de forma que à medida que aumenta a temperatura de calcinação, maior a quantidade desse óxido presente na estrutura e menor a quantidade final removida, como visto na Figura 4.27.

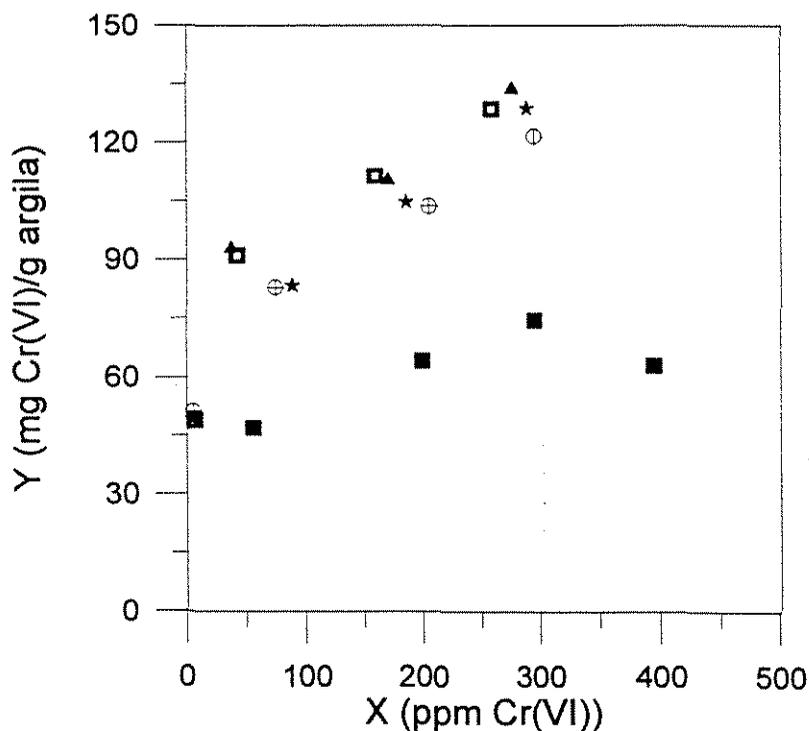


Figura 4.27 - Isotermas de reconstrução da hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.

Temperatura de adsorção de 25°C, partículas -200+400 mesh

(○) 400°C, (▲) 500°C, (□) 600°C, (★) 700°C e (■) 800°C

A máxima concentração de Cr(VI) na fase sólida acontece para uma concentração de equilíbrio de aproximadamente 270 ppm de cromo em solução em contato com a hidrotalcita calcinada a 500°C, cerca de 138 mg de Cr(VI)/g de argila calcinada. Isso corresponde a 5,31 mEq de CrO_4^{2-} / g de argila, aproximadamente 90% da a capacidade teórica que é de 5,95 mEq/g de argila, resultando num sólido de coloração alaranjada. A coloração alaranjada do sólido é típica dos íons dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, indicando que esses íons estão presentes nesta fase. Como em concentrações de 500 ppm de Cr(VI) a solução já se encontra numa região próxima à linha limite entre a predominância das espécies $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , têm-se uma concentração de dicromato maior que na solução de 50 ppm. Isso indica que esses íons estão sendo preferencialmente removidos, e que com um aumento continuado da remoção dos íons HCrO_4^- e CrO_4^{2-} , tem-se um aumento da concentração total de Cr(VI) no interior dos poros, podendo estar ocorrendo uma dimerização desses íons em dicromato aumentando a sua concentração na partícula, e lhe conferindo uma coloração alaranjada. No processo de troca iônica com os íons carbonato da hidrotalcita original isso não ocorre devido à maior seletividade da hidrotalcita pelos íons carbonato que pelos íons cromato.

Diante dos resultados acima apresentados, verifica-se que a hidrotalcita calcinada se comporta como um adsorvente de Cr(VI) melhor que a forma carbonato, e que a temperatura de calcinação indicada para se obter uma maior remoção de cromo está entre 500 e 600°C, ou 400°C se se conseguir eliminar as dificuldades de manipulação com o sólido calcinado a esta temperatura, pois a esta temperatura, os efeitos da reconstrução pelo ar são mais pronunciados, iniciando-se mais rapidamente. Esta reconstrução reduz a quantidade final de cromo removido, pois alguns sítios já foram ocupados. À temperatura de 400°C a taxa de reconstrução é mais rápida e não possui patamares. Conclui-se que a reconstrução da hidrotalcita calcinada é um método possível para a remoção de cromo de soluções aquosas, mesmo em concentrações superiores às normalmente encontradas em sistemas de tratamentos de águas industriais.

4.3.3 - REMOÇÃO DE Cr(VI) USANDO AS FORMAS CLORETO E NITRATO

As hidrotalcitas nas formas cloreto e nitrato foram obtidas à partir da hidrotalcita calcinada a 500°C, segundo dois procedimentos, no primeiro a argila calcinada sofre apenas um tratamento de cloração conforme o descrito no item 3.5 do Capítulo 3. A segunda forma de obtenção da forma clorada (ou nitrada) foi submeter a hidrotalcita calcinada por três vezes consecutivas ao mesmo processo de cloração ou nitração. As argilas obtidas das duas maneiras, tanto a clorada como a nitrada, foram submetidas a testes de remoção de Cr(VI) de uma solução cuja concentração inicial foi de 500 ppm, que possui um pH inicial em torno de 4,5, partículas com granulometria, caracterizados antes da calcinação, de -50+100 Mesh (tamanhos compreendidos entre 0,297 e 0,149 mm) para diversas concentrações da suspensão.

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram os resultados da concentração de cromo na solução e do comportamento do pH na remoção de Cr(VI) com o tempo, usando uma hidrotalcita reconstruída com o íon cloreto e nitrato, respectivamente, em apenas um estágio de cloração ou nitração. Em ambos os casos pode-se verificar uma rápida remoção inicial de Cr(VI) com pequena elevação de pH, com estabilização do pH entre 7 e 8,5. Esta elevação de pH pode ser referente à pequena dissolução da hidrotalcita ou à presença de íons CO_3^- e OH^- na estrutura da hidrotalcita que numa troca iônica provocam uma elevação do pH da solução. As suspensões mais diluídas estabilizam a um valor menor de pH que as mais concentradas..

O pH inicial da solução é em torno de 4,5 e a espécie iônica predominante do Cr(VI) é o HCrO_4^- , praticamente todos os íons carbonato em solução são referentes ao CO_2 absorvido em água. Quando em contato com a solução os íons cloreto presentes na intercâmara da hidrotalcita são trocados pelos íons HCrO_4^- e CO_3^{2-} .

No final do teste de remoção de Cr(VI) pela hidrotalcita, obteve-se um sólido alaranjado, em todas as concentrações da suspensão. Esta coloração é característica dos íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). A pH 4,5, e concentração total de 500 ppm de Cr(VI) possui uma coloração alaranjada, o que indica a presença de dicromato na solução, embora não seja a espécie predominante de Cr(VI). Os íons cloreto são trocados pelos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- presentes em solução. Além disso, com uma adsorção continuada dos íons HCrO_4^- e CrO_4^{2-} está-se elevando a concentração total de cromo na região interlamelar, que dependendo do

pH pode ocorrer uma dimerização desses íons em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Se comparadas com as formas calcinadas, verifica-se que a taxa de remoção de Cr(VI) é muito mais rápida nas formas cloreto e nitrato que a forma calcinada, pois nesta última, envolve recuperação da estrutura lamelar, a partir de uma estrutura tridimensional, enquanto que nas formas cloreto e nitrato tem-se apenas a troca iônica.

A taxa de remoção de cromo usando a forma nitrato é mais rápida que na forma cloreto, pois nela o espaçamento interlamelar é maior, favorecendo a difusão dos íons entre as lamelas.

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram a variação da concentração de Cr(VI) na solução e o comportamento do pH em função do tempo, quando usa-se uma hidrotalcita reconstruída com o íon cloreto e nitrato, respectivamente, em três estágios consecutivos de cloração ou nitratação. O processo de troca, a coloração final, as espécies iônicas presentes são as mesmas que para a hidrotalcita clorada em apenas um tratamento.

O pH final nos processos de troca iônica com as formas cloreto e nitrato é inferior ao obtido para a forma calcinada, pois na forma calcinada, além da pequena solubilização, esta acontecendo um processo de reconstrução que provoca liberação de íons OH^- e CO_3^{2-} que elevam o pH.

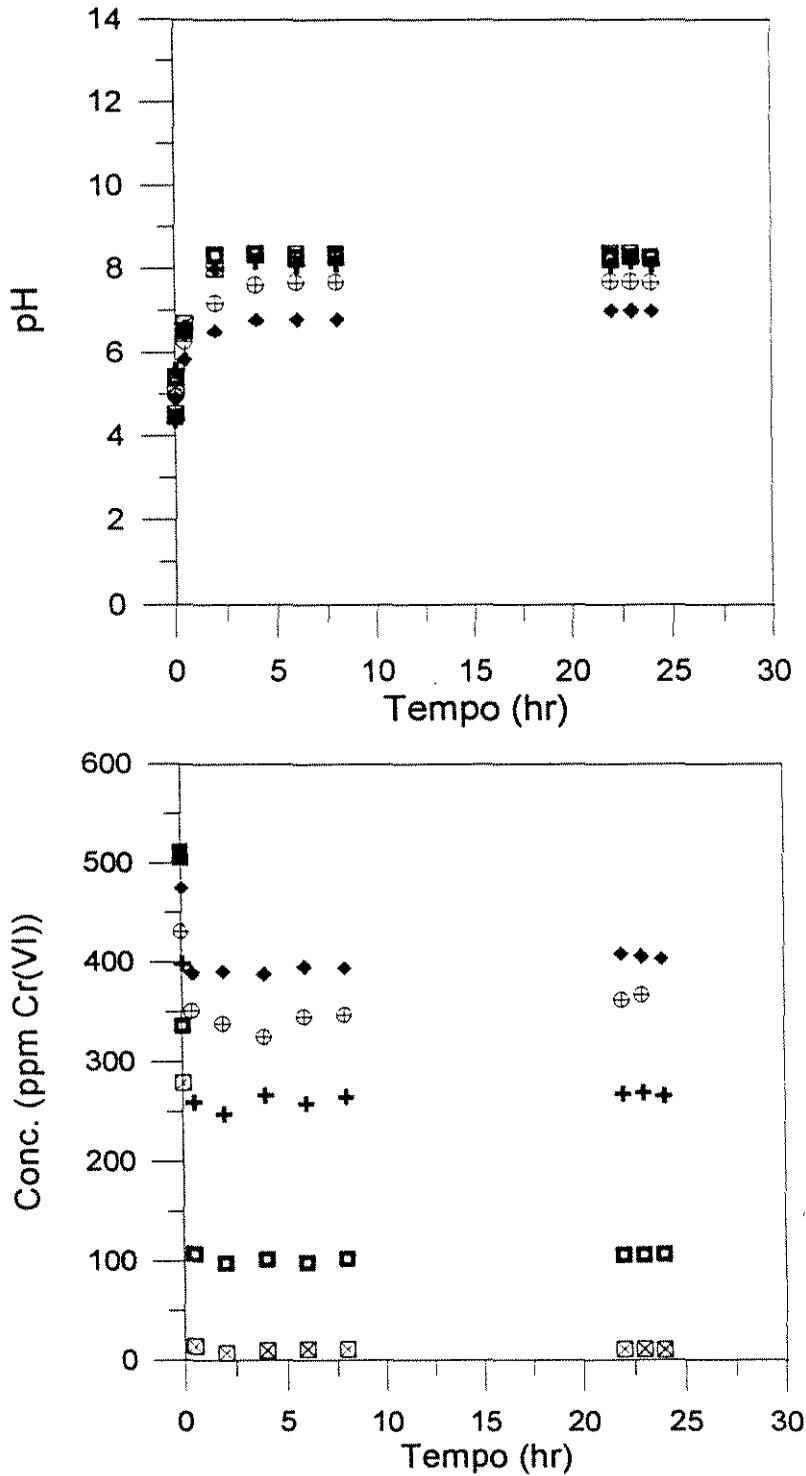


Figura 4.28 - Variação da concentração de Cr(VI) e pH da solução com o tempo, usando hidrotalcita clorada uma vez, concentração inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de -50+100 mesh. (◆) 1,8 g/l, (⊕) 3,0 g/l, (+) 5 g/l, (■) 10 g/l, (⊗) 16,7 g/l

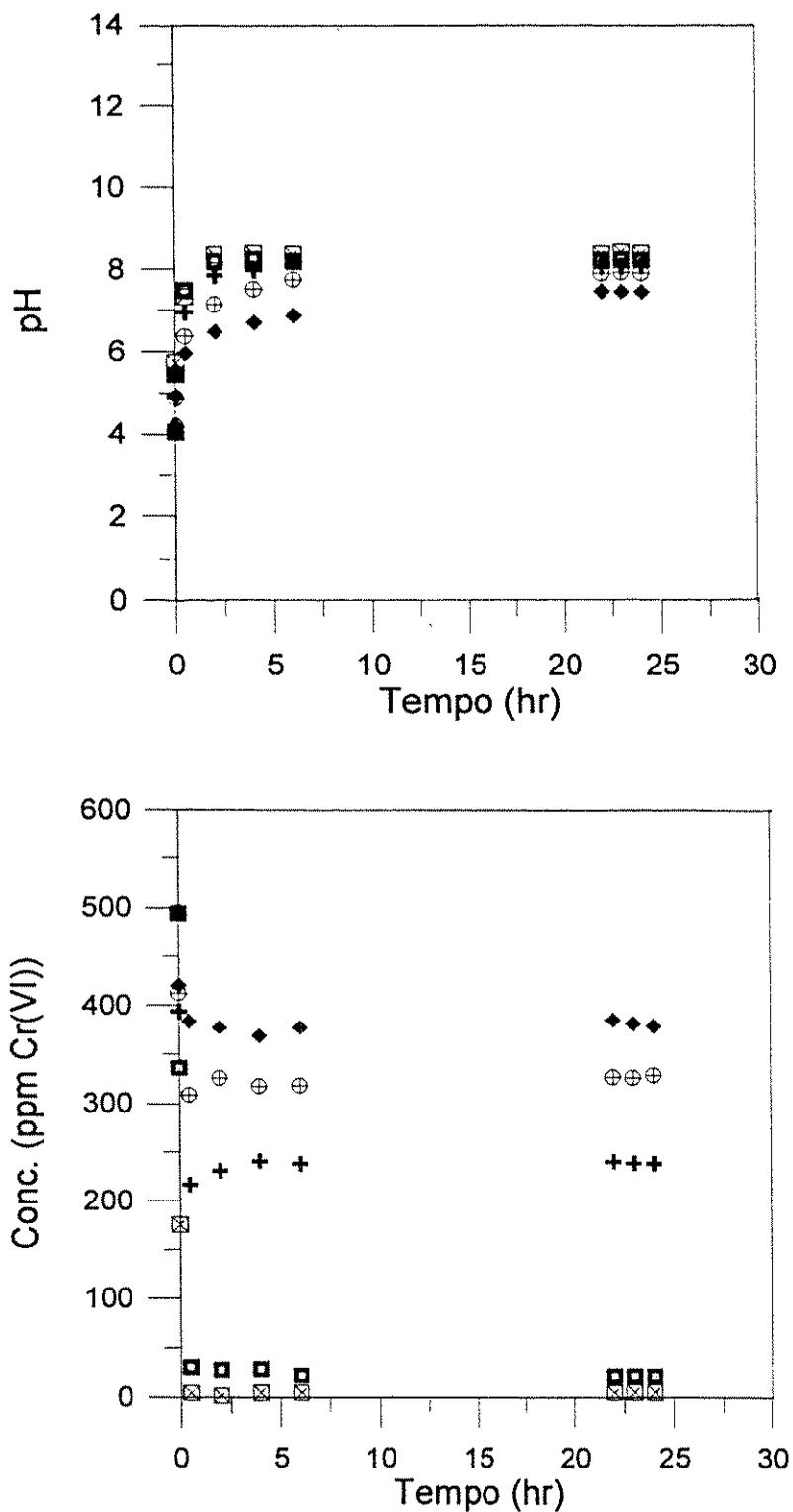


Figura 4.29 - Variação da conc. de Cr(VI) e pH da solução com o tempo usando hidrotalcita nitrada em um estágio, conc. inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de - 50+100 mesh. (◆) 1,8 g/l, (⊕) 3,0 g/l, (+) 5 g/l, (■) 10 g/l, (⊗) 16,7 g/l

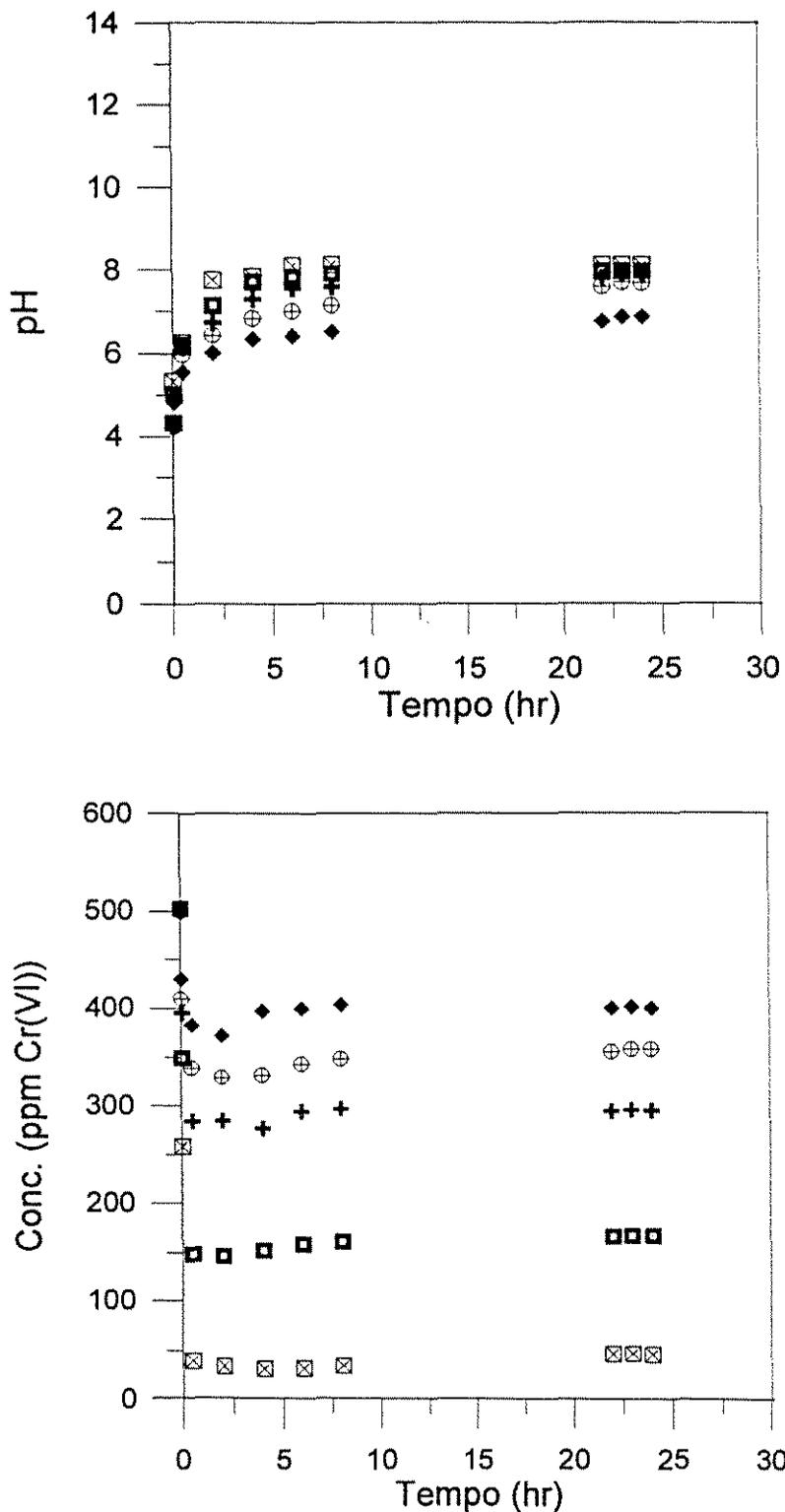


Figura 4.30 - Variação da conc. de Cr(VI) e do pH da solução com o tempo, usando hidrotalcita clorada em três estágios, conc. inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de - 50+100 mesh. (◆) 1,8 g/l, (⊕) 3,0 g/l, (+) 5 g/l, (□) 10 g/l, (⊗) 16,7 g/l

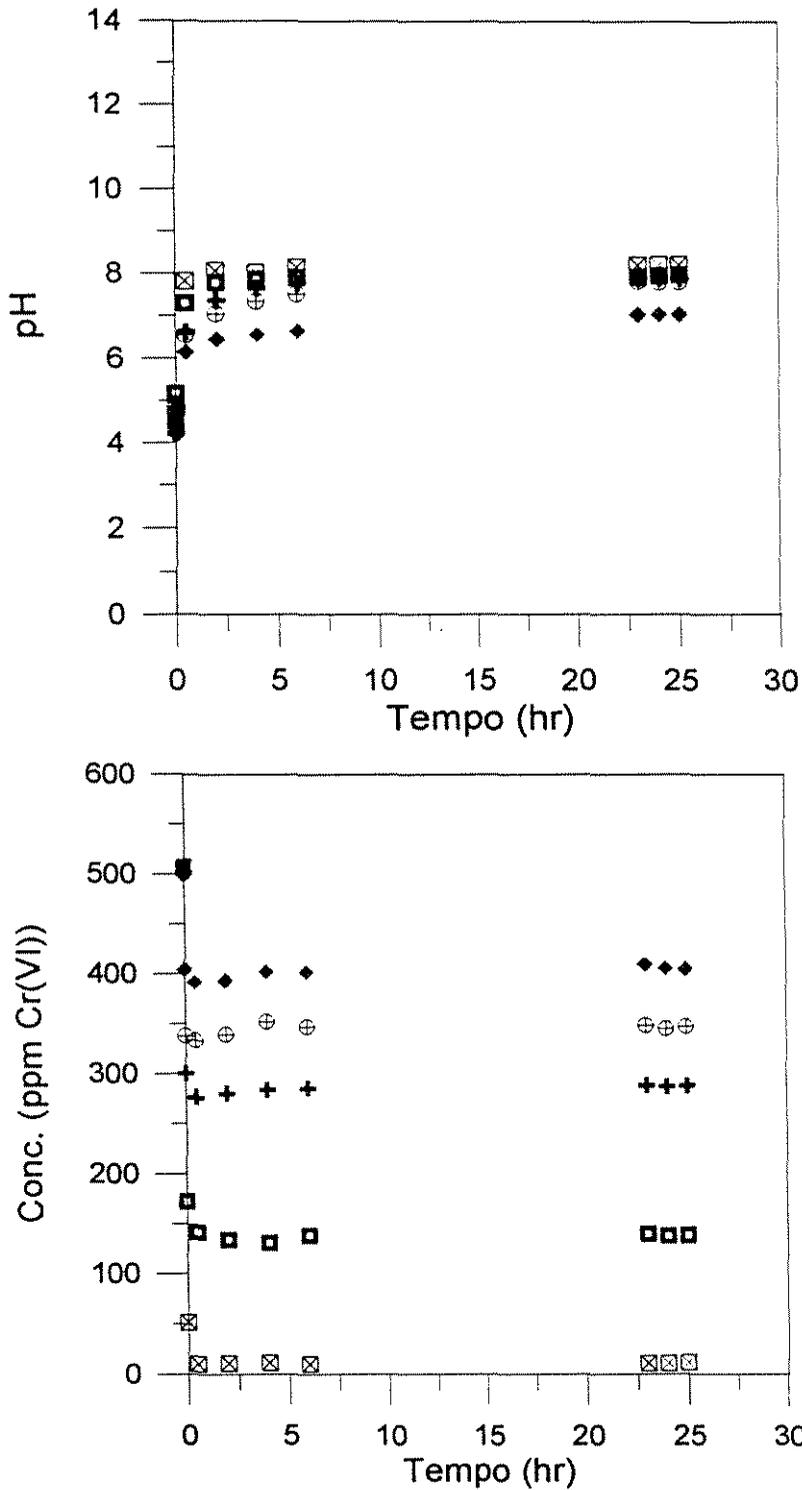


Figura 4.31 - Variação da conc. de Cr(VI) e do pH da solução com o tempo, usando hidrotalcita nitrada em três estágios, conc. inicial de 500 ppm de Cr(VI), granulometria de - 50+100 mesh. (◆) 1,8 g/l, (⊕) 3,0 g/l, (+) 5 g/l, (■) 10 g/l, (⊗) 16,7 g/l

A Figura 4.32 mostra a isoterma para as duas formas nitrato e as duas formas cloreto obtidas. Analisando-se as isotermas obtidas para os produtos das duas reconstruções verifica-se que a hidrotalcita que sofreu um estágio de cloração ou nitração teve uma adsorção levemente superior do que a amostra que, como sofreu três estágios consecutivos de cloração ou nitração. Com três estágios de cloração ou nitração a argila está mais exposta ao CO_2 contido em soluções aquosas. Isso sugere que a reconstrução é acompanhada por elevação de pH, e CO_2 se transforma em HCO_3^- acima de pH 5, pode haver maior incorporação de carbonato na estrutura. Numa troca iônica, esses íons carbonato têm preferência sobre os demais íons, reduzindo a quantidade final removida de Cr(VI). Desta forma pode-se concluir que apenas um estágio é suficiente para a reconstrução da hidrotalcita na obtenção das formas cloreto e nitrato, além de ser a metodologia mais indicada, pois reduz o contato da argila com soluções aquosas que fatalmente contêm íons carbonato e que atuam desfavoravelmente na remoção de Cr(VI) pela hidrotalcita nas formas cloreto e nitrato. Entre as formas cloreto e nitrato, verifica-se que a forma nitrato é a mais eficiente na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas, pois apresentou maior taxa de remoção que as demais, além da quantidade final removida. Isso está de acordo com a literatura (MIYATA, 1983), que afirma cloreto possui maior seletividade do que os íons nitrato significando que este é menos atraído pela estrutura da hidrotalcita do que o cloreto, que está mais preso à estrutura. Além disso, a forma nitrato apresenta um maior espaçamento interlamelar, segundo a literatura, e este maior espaçamento facilita a difusão dos íons no interior das lamelas de forma a acelerar a taxa de adsorção, embora não altere o equilíbrio da troca comparando com a forma cloreto.

A hidrotalcita na forma clorada possui fórmula $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.27}\cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$, com capacidade máxima teórica de troca de 3,95 mEq/g de argila isenta de água interlamelar. Pela Figura 4.32, verifica-se que o ponto de máxima adsorção de Cr(VI) ocorre a aproximadamente 400 ppm de cromo na solução, que equivale a cerca de 57 mg de Cr(VI)/g de argila, correspondendo a 2,19 mEq de CrO_4^{2-} /g de argila seca. Isso significa que houve uma adsorção de 55,4 % da capacidade teórica máxima da argila, um percentual 10 vezes superior ao obtido com a forma carbonato, para as mesmas condições de concentração.

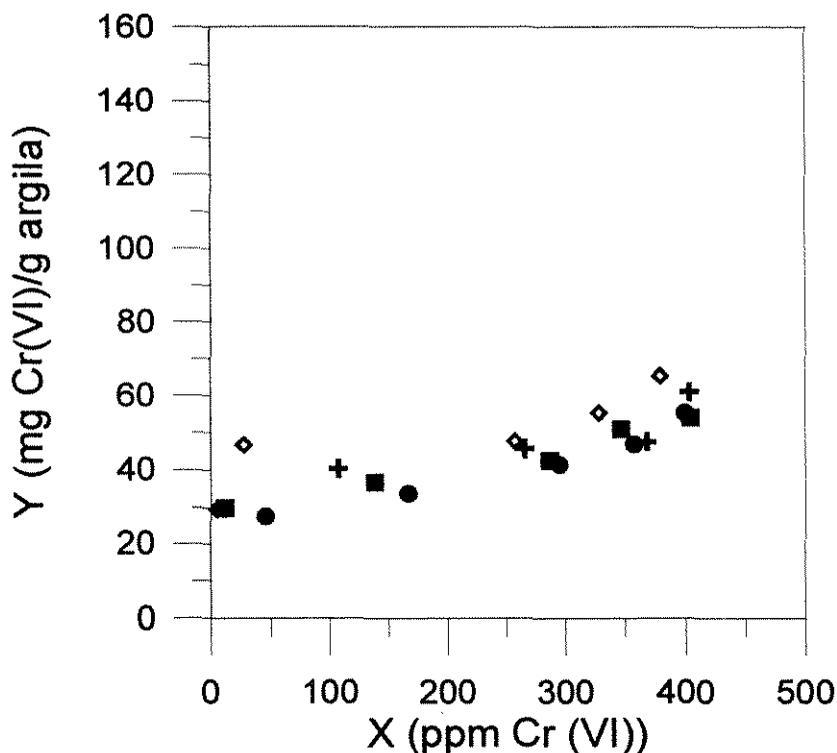


Figura 4.32 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C usando a hidrotalcita clorada segundo um estágio de cloração (+) e três estágios de cloração(●), e nitrada segundo um tratamento de nitração (◇) e três tratamentos de nitração (■)

A fórmula da hidrotalcita na forma nitrato é $Mg_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2(NO_3)_{0,27} \cdot 0,54H_2O$, cuja capacidade teórica máxima de troca é de 3,57 mEq/g de argila isenta de água. Pela Figura 4.32, verifica-se que a máxima adsorção de Cr(VI) ocorreu a 380 ppm de cromo na solução no equilíbrio, o que equivale a uma concentração na fase sólida de 65,8 mg de Cr(VI)/ g de argila. Isso corresponde a 2,53 mEq de CrO_4^{2-} /g de argila, ou seja, 71 % da capacidade teórica máxima da argila, um percentual maior que na forma cloreto.

Analisando os resultados das formas calcinadas, cloreto e nitrato, verifica-se que a quantidade removida de Cr(VI) usando uma hidrotalcita calcinada é maior que nas outras duas formas. Mas, deve-se considerar que a forma calcinada já perdeu 40% de seu peso (análises de TGA) quando calcinada a 500°C. Como as formas clorada e nitrada já recuperaram a sua estrutura original, e conseqüentemente a massa perdida na calcinação por adsorção de água e um ânion, a isoterma obtida usando argila calcinada deve ser corrigida

em relação a hidrotalcita original. A Tabela 4.7 apresenta os resultados desta correção feita para a forma calcinada a 500°C.

Tabela 4.7 - Tabelas dos valores de adsorção obtidos usando hidrotalcita calcinada a 500°C corrigidos em relação à hidrotalcita original

Amostra	y mg Cr(VI)/g HT	Y _{corrigido} mg Cr(VI)/g HT	x mg Cr(VI)/l sol
1	49,4	29,64	6,71
2	92,7	55,62	37,04
3	110,2	66,12	169,90
4	133,7	80,22	276,03
5	128,8	77,28	383,18

Na Figura 4.33 estão representadas as isotermas obtidas com a forma calcinada e essa mesma isoterma depois de corrigida, das formas cloreto e nitrato, e comparando-as pode-se concluir que a reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C com cromato remove maior quantidade de cromo hexavalente, no equilíbrio, que as hidrotalcitas na formas cloreto e nitrato, para a faixa de concentração estudada. Mas, por outro lado, comparando a cinética de adsorção das três formas através das Figuras 4.24 e 4.29 a 4.33 verifica-se que a adsorção é mais rápida nas formas clorada e nitrada. Isso sugere que na reconstrução a transformação da estrutura tridimensional porosa em uma estrutura lamelar envolve mais dificuldades que a troca iônica das formas cloreto e nitrato.

Portanto conclui-se que as formas calcinada e cloreto e nitrato, obtidas através da reconstrução da hidrotalcita calcinada a 500°C, podem ser utilizadas para remoção de cromo hexavalente, sendo que a forma calcinada apesar de remover uma quantidade final maior que nas formas cloreto e nitrato, resulta em remoção mais lenta. Além disso, na forma calcinada não existem íons competidores nem maior seletividade para determinado íon, e sim a reconstrução da estrutura com a espécie iônica em maior quantidade em solução. Nas formas cloreto e nitrato, pode estar havendo alguma competição entre esses íons e os íons Cr(VI) removidos.

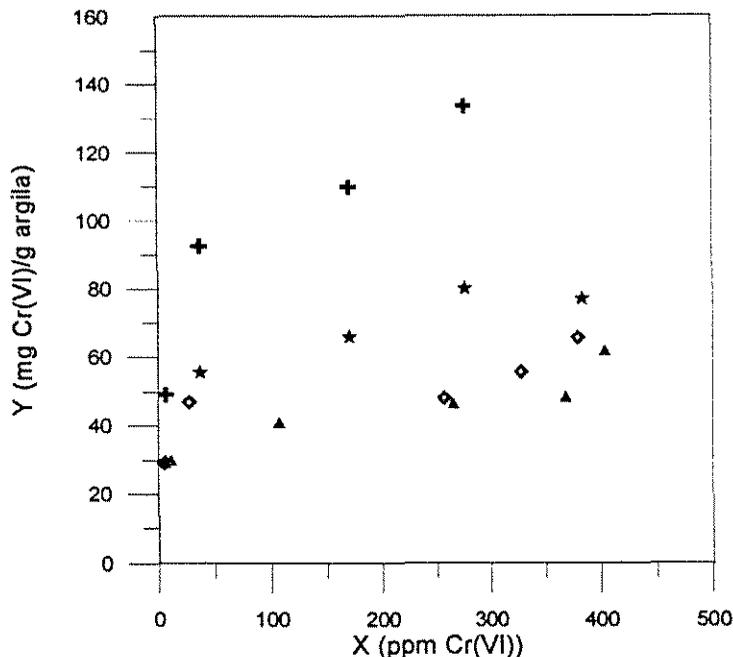


Figura 4.33 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) a 25°C para as formas cloreto (▲), nitrato (◆), calcinada a 500°C (+) e calcinada corrigida para a hidrotalcita original (★)

4.3.4 - ISOTERMAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Como o objetivo deste trabalho é a remoção de cromo hexavalente de resíduos aquosos, e a concentração normalmente encontrada deste cromo está em torno de 50 ppm, a região de maior interesse é a baixas concentrações de Cr(VI), por isso tornou-se necessário um maior detalhamento nesta região, além de um estudo a diferentes temperaturas de adsorção. Este estudo foi realizado para a hidrotalcita nas formas calcinada a 500°C, cloreto e nitrato, e foram determinadas isotermas a temperaturas de 5, 25, 40 e 50°C.

4.3.4.1 - FORMA CALCINADA

Foi estudado o comportamento da hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas frente à remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

As condições de adsorção foram, para a forma calcinada, concentração inicial de 500 ppm, sem ajuste de pH, granulometria da partícula de -200+400 Mesh (tamanhos compreendidos entre 0,074 e 0,037 mm). Os testes foram realizados a diferentes concentrações de argila em solução a fim de determinar as isotermas na região desejada.

As Figuras 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 apresentam os resultados obtidos quando a adsorção é realizada a 5, 25, 40 e 50°C, respectivamente, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C. Como já foi visto anteriormente, a reconstrução é acompanhada por elevação de pH. A taxa de remoção do cromo da solução, e conseqüentemente a elevação do pH, é mais rápida quanto maior for a temperatura à qual é submetida a suspensão. A 5°C tem-se menor remoção, e estabilização do pH a um valor mais elevado que a temperaturas mais elevadas. Isto pode ser devido à maior concentração de íons carbonato adsorvidos na solução a temperaturas mais baixas ou que o equilíbrio não tenha sido atingido.

Na Figura 4.38, para uma concentração de 5 gramas de argila calcinada por litro de solução de Cr(VI), numa concentração de 500 ppm, foi construído o gráfico para as 4 temperaturas a fim de melhor visualizar esse comportamento.

Na reconstrução tem-se um processo de difusão dos ânions e de água no interior dos poros da argila calcinada. Tanto a taxa de reconstrução da estrutura como a taxa de difusão são facilitadas para temperaturas mais elevadas.

A Figura 4.39 mostra as isotermas obtidas para a forma calcinada a 500°C para as várias temperaturas de remoção e verifica-se que quando a temperatura é mais baixa (5°C) tem-se uma redução da concentração de Cr(VI) na hidrotalcita, indicando que a adsorção foi menor. Isso sugere que a temperaturas mais elevadas o CO₂ adsorvido na solução é mais facilmente eliminado para a atmosfera de forma a reduzir a quantidade de íons carbonato na solução, e a competição na remoção de Cr(VI) pela argila.

Já nos casos a temperaturas mais elevadas, a diferença de temperatura foi se tornando menos significativa a ponto de entre 40 e 50°C não haver variação na velocidade de remoção de cromo e nem nas isotermas obtidas.

Enfim, um aumento na temperatura de adsorção resulta num aumento da taxa de remoção de cromo, tornando menos significativa a desvantagem da reconstrução sobre a troca iônica das formas cloreto e nitrato, que é a lentidão do processo.

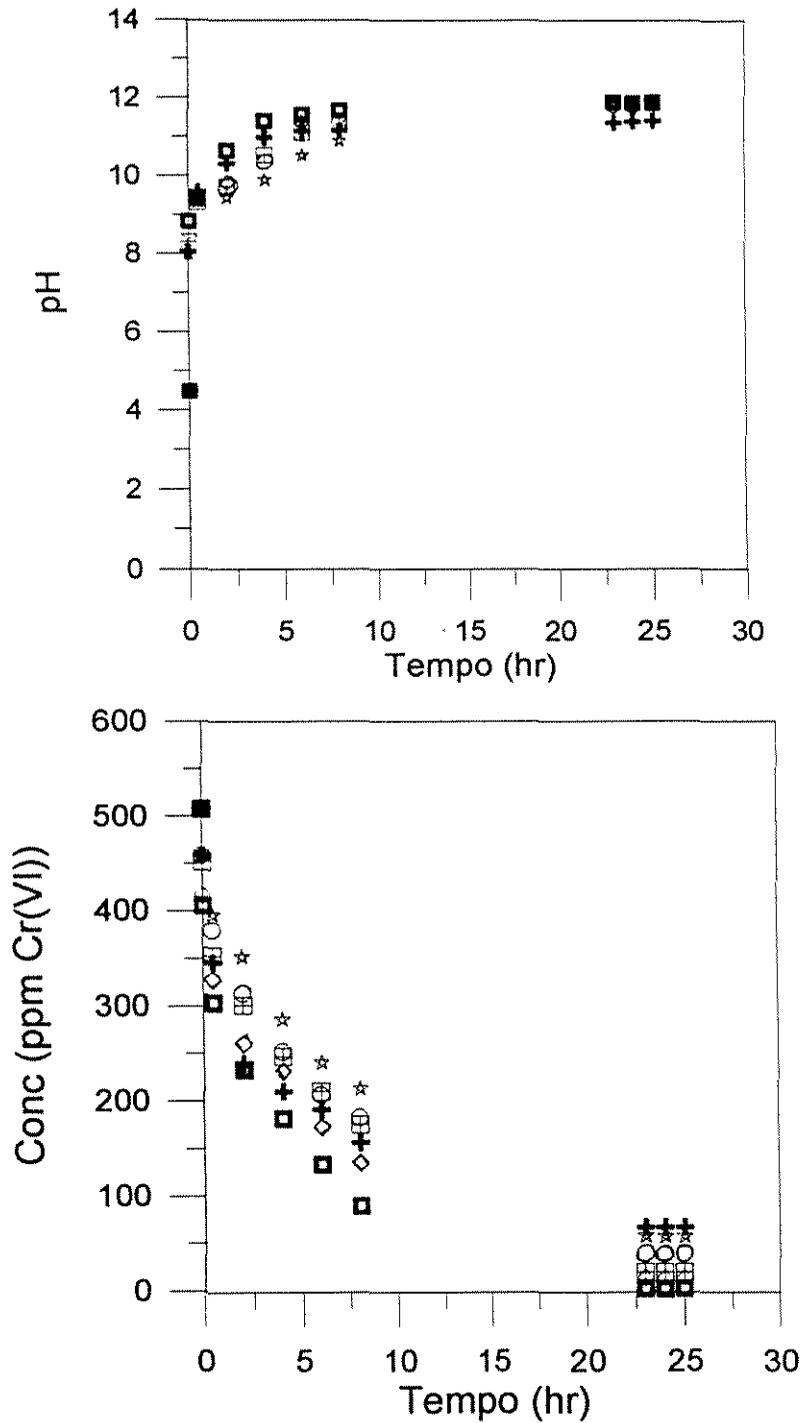


Figura 4.34 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 5°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C, para as suspensões de 10 (■), 8,33 (◇), 7,5 (⊞), 6,67 (○), 5,83 (☆) e 5,0 g/l (+). -200+400 Mesh

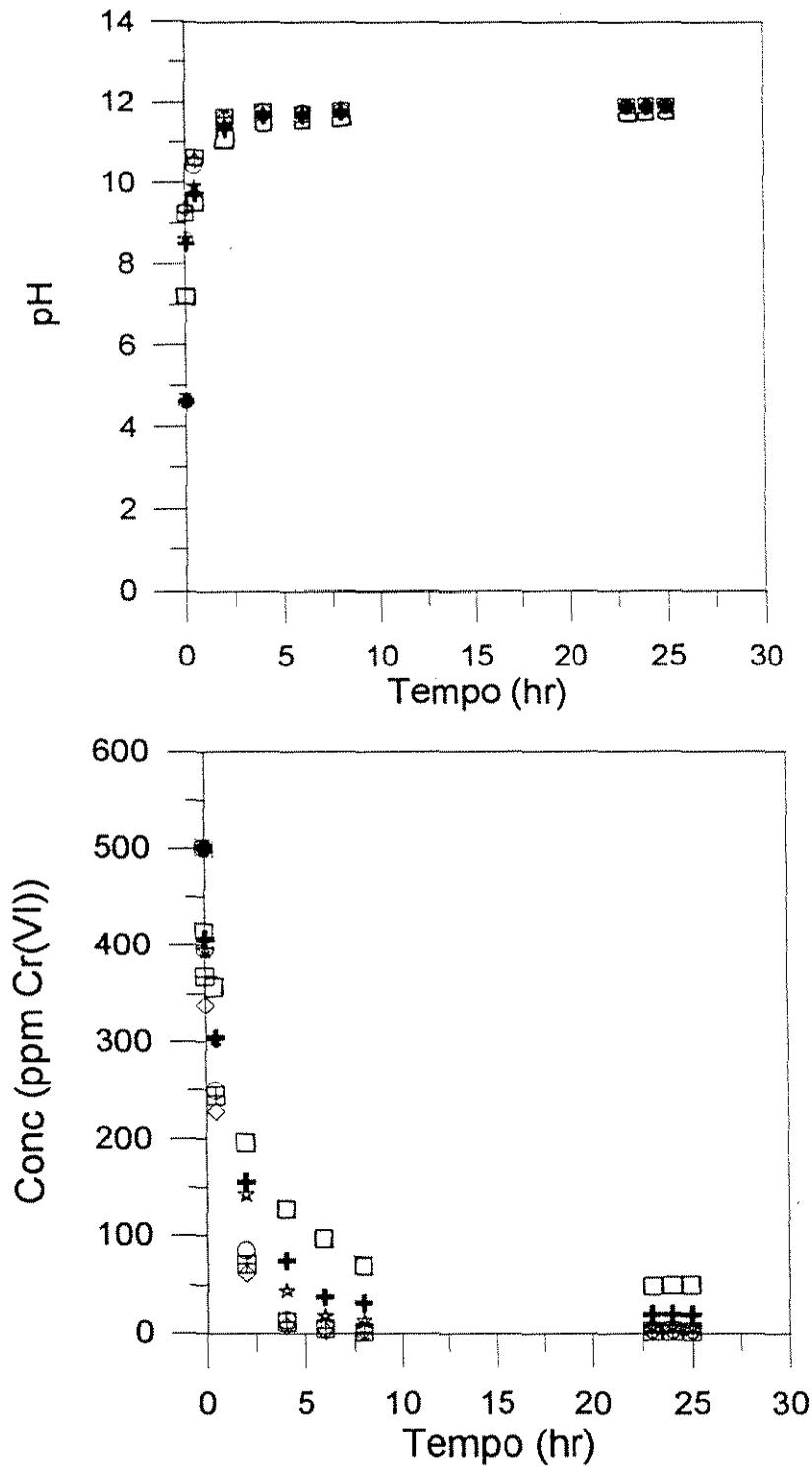


Figura 4.35 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 25°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C, para as suspensões de 8,33 (◇), 7,5 (⊕), 6,67 (○), 5,83 (☆), 5,0 g/l (+) e 4,17 g/l (□). -200+400 mesh

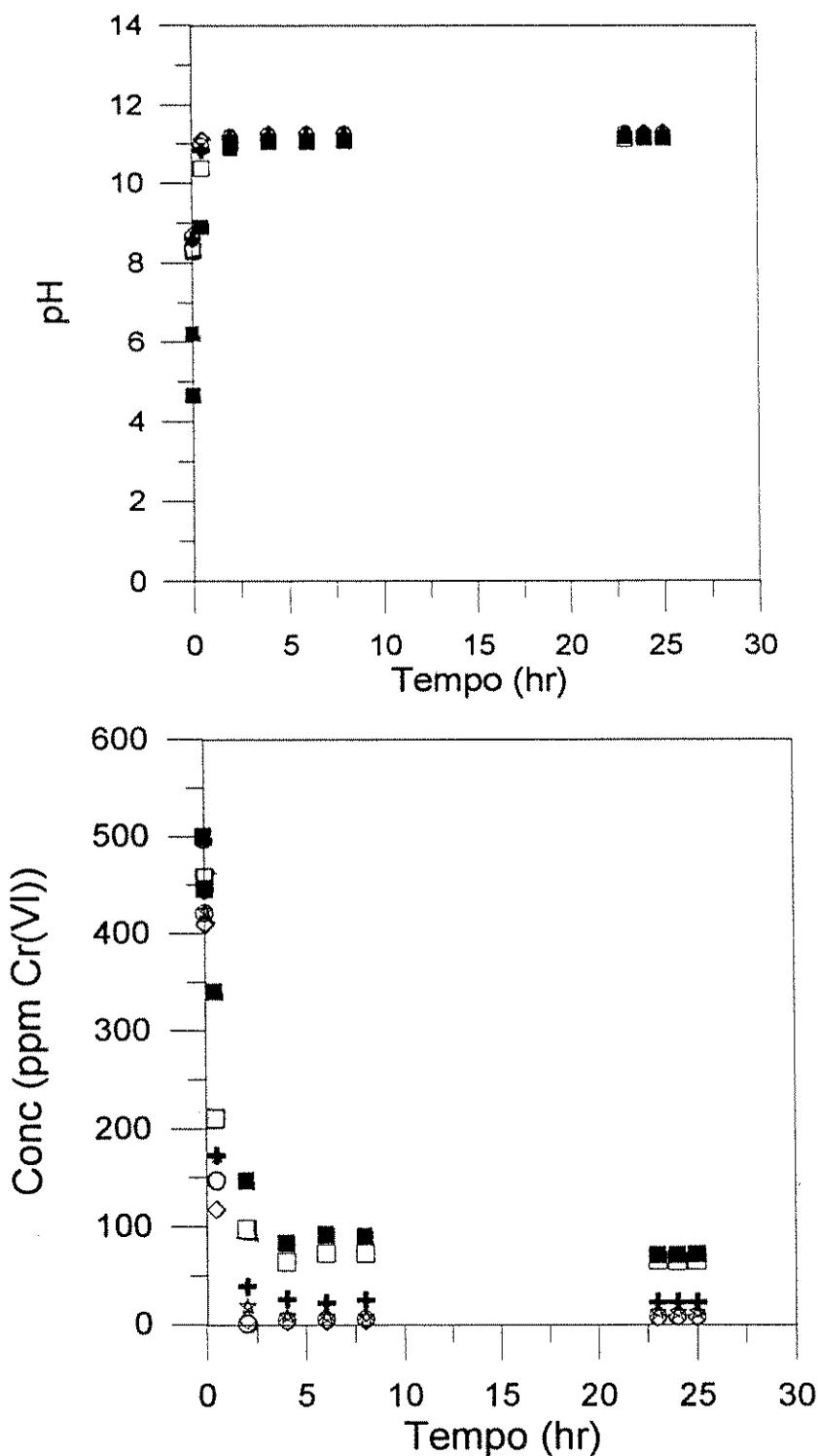


Figura 4.36 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 40°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C, para as suspensões de 8,33 (◇), 6,67 (○), 5,83 (☆), 5,0 (+), 4,17 (□) e 3,13 g/l (■). -200+400 Mesh

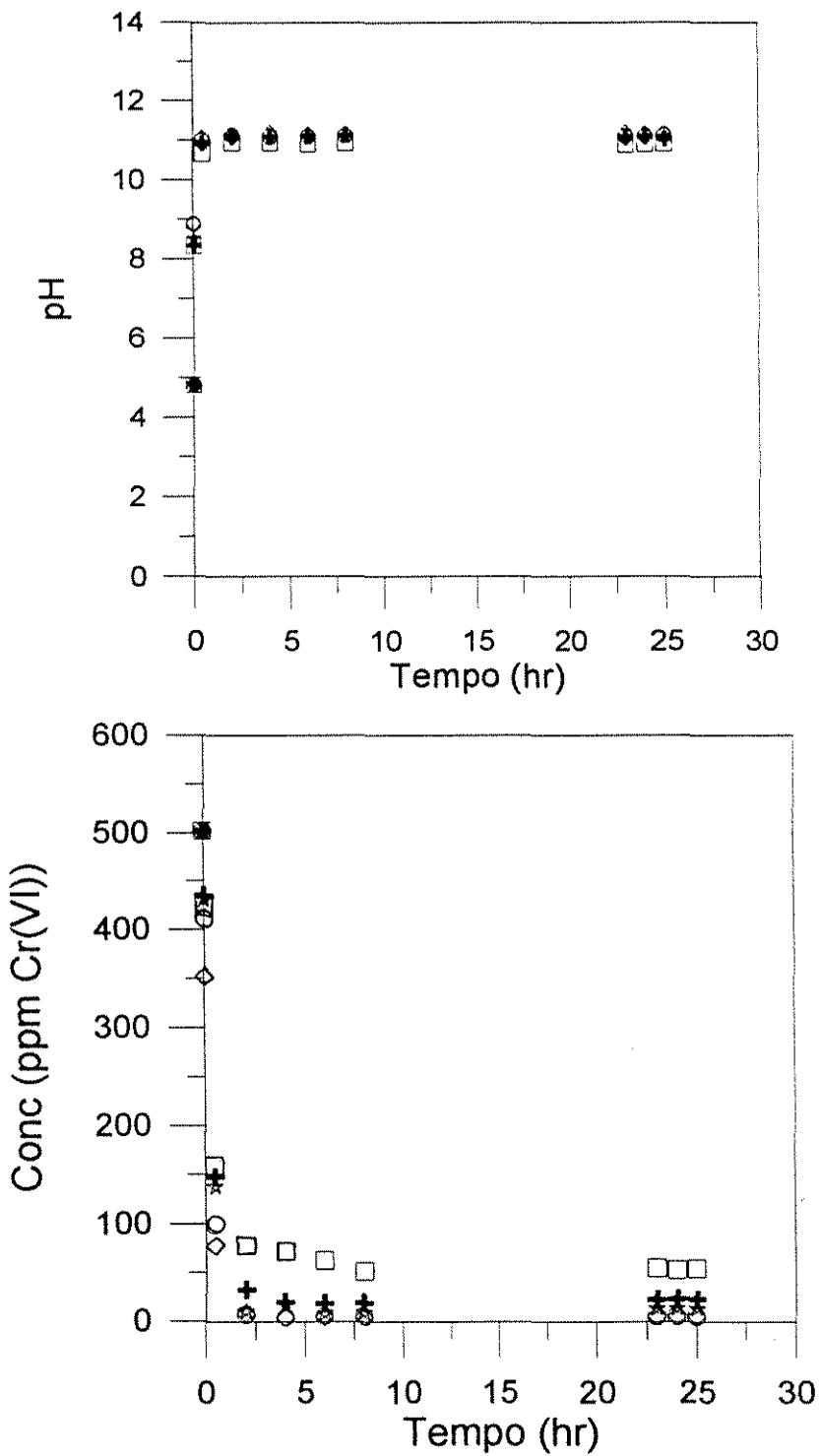


Figura 4.37 - Variação da conc. de Cr(VI) do pH da solução com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 50°C, usando uma hidrotalcita calcinada a 500°C, para as suspensões de 8,33 (◇), 6,67 (○), 5,83 (☆), 5,0 (+), 4,17 (□) e 3,13 g/l (■) -200 + 400 Mesh

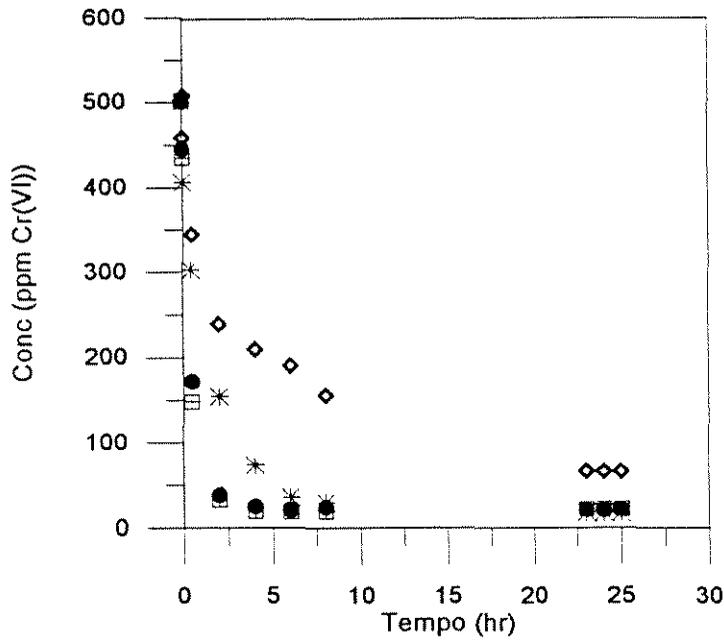


Figura 4.38 - Remoção de Cr(VI) de uma solução, a usando hidrotalcita calcinada a 500°C, numa concentração da suspensão de 5 g/l de solução a 500 ppm, a 5 (◇), 25 (✱), 40 (●) e 50°C (◻). -200+400 Mesh

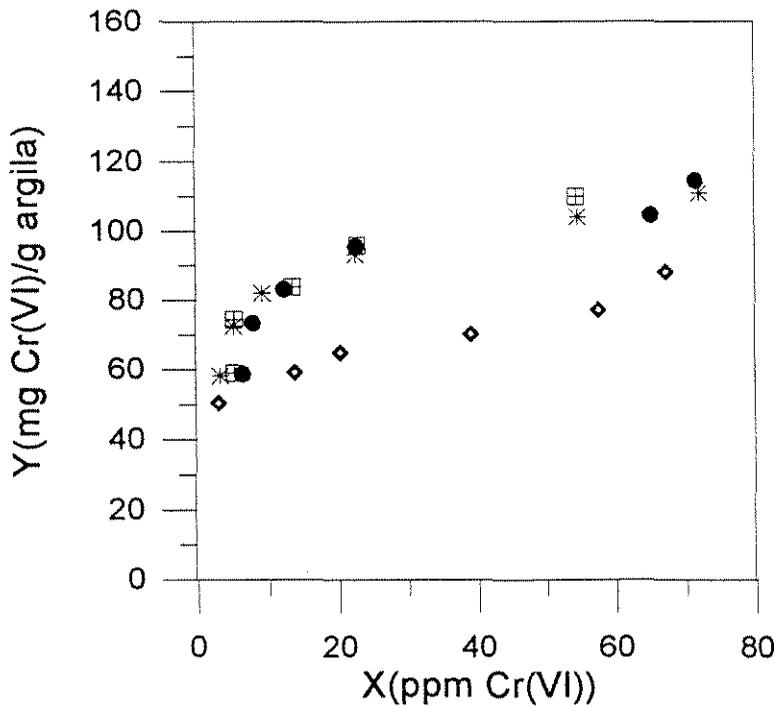


Figura 4.39- Isotermas de adsorção de Cr(VI), a usando hidrotalcita calcinada a 500°C, a 5 (◇), 25 (✱), 40 (●) e 50°C (◻). 200 - 400 mesh

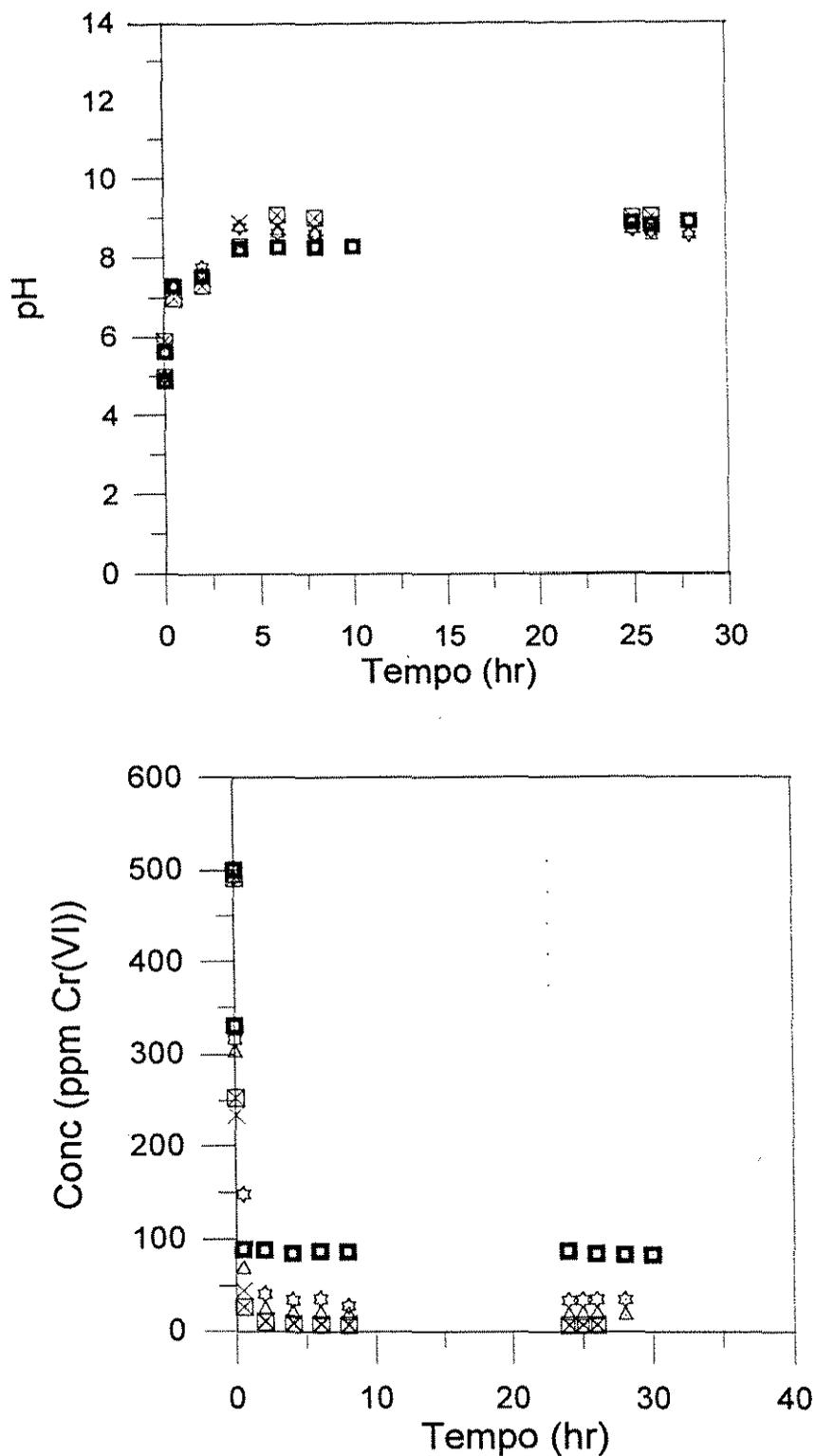


Figura 4.40 - Variação da conc. de cromo e do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 5°C, usando uma hidrotalcita na forma cloreto, para as suspensões de 16,7 (⊗), 15 (⊗), 13,3 (△), 11,67 (☆), 10 g/l (■)

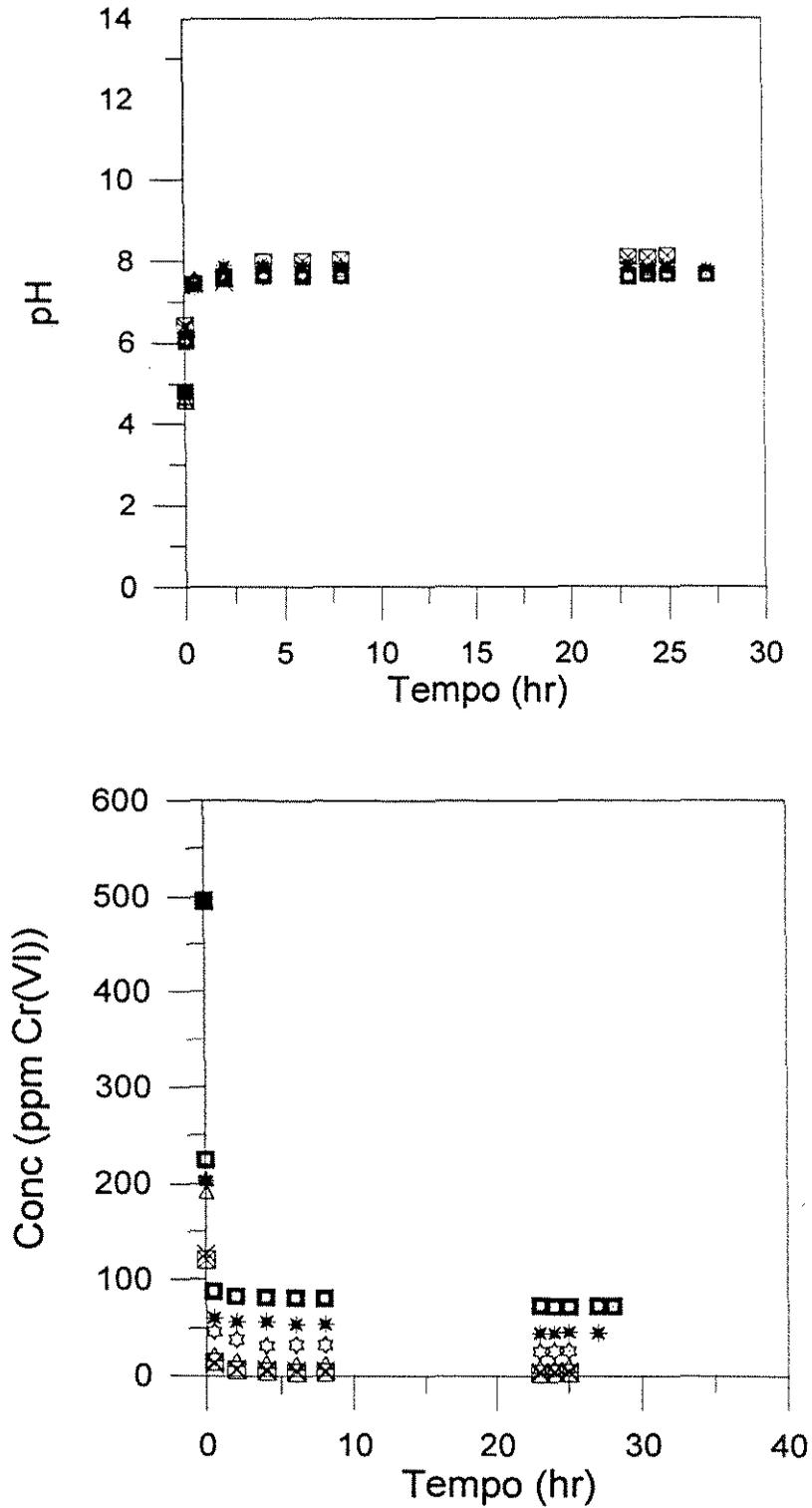


Figura 4.41 Variação da conc. de cromo e do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 50°C, usando uma hidrotalcita na forma cloreto, para as suspensões de 16,7 (⊗), 15 (⊗), 13,3 (Δ), 11,67 (☆), 10,8 (*) e 10 g/l (■)

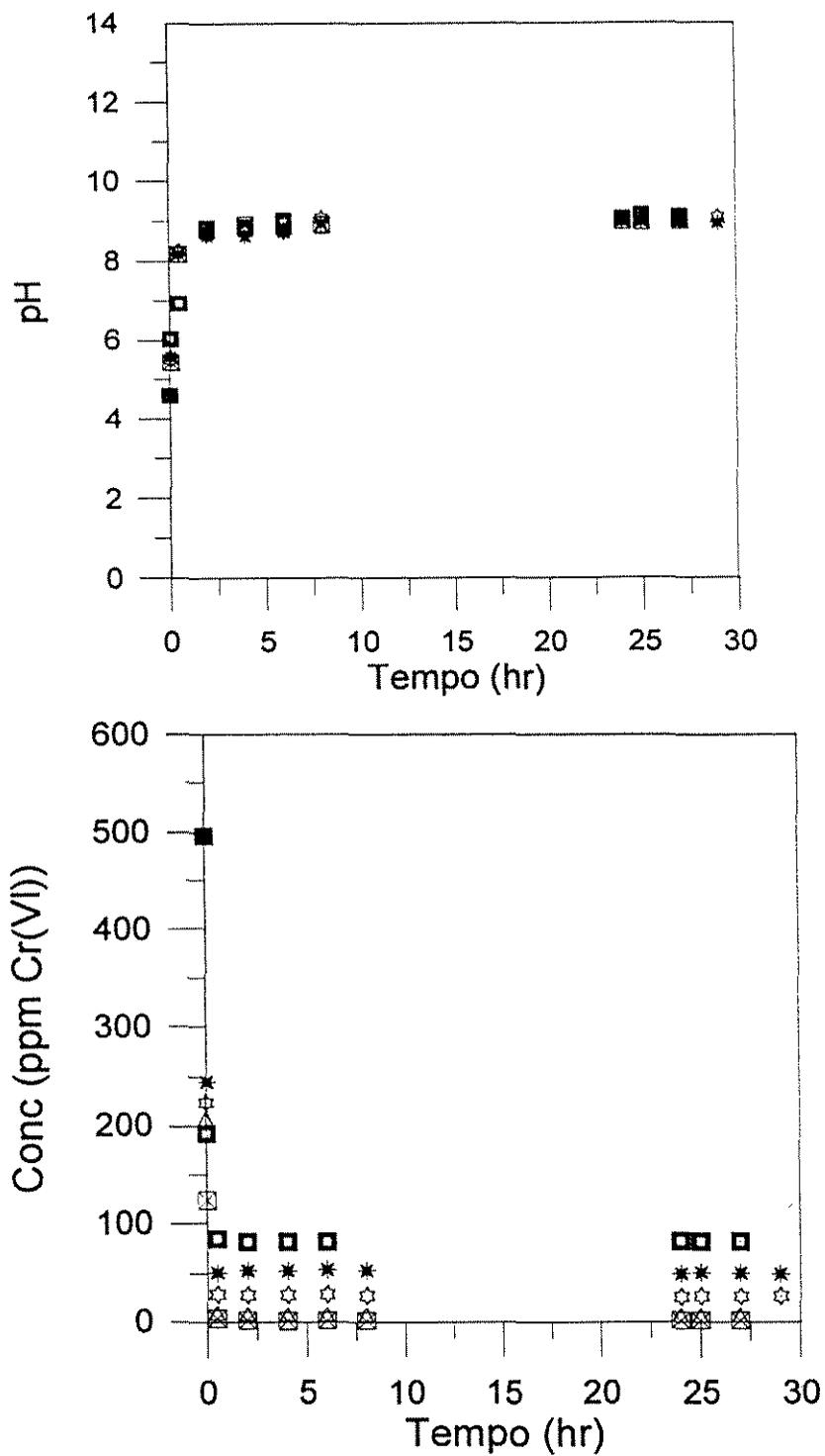


Figura 4.42 - Variação da conc. de cromo e do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 5°C, usando uma hidrotalcita na forma nitrato, para as suspensões de 16,7 (⊗), 13,3 (△), 11,67 (☆), 10,8 (*) e 10 g/l (□)

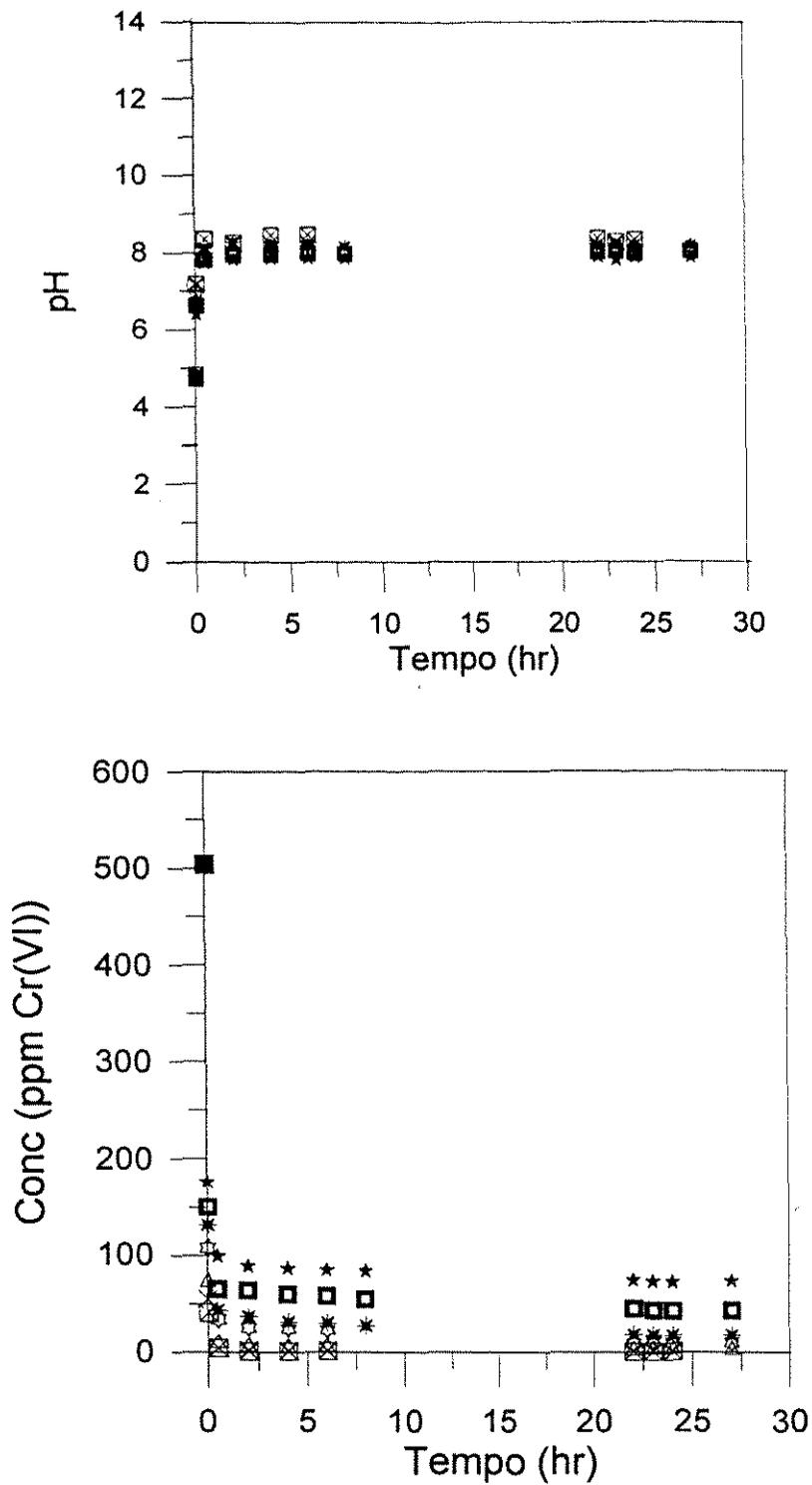


Figura 4.43 - Variação da conc. de cromo e do pH com o tempo. Conc. inicial de 500 ppm, a 50°C, usando uma hidrotalcita na forma nitrato, para as suspensões de 16,7 (⊗), 15 (⊘), 13,3 (△), 11,67 (☆), 10,8 (*), 10 (□) e 9,16 g/l (★)

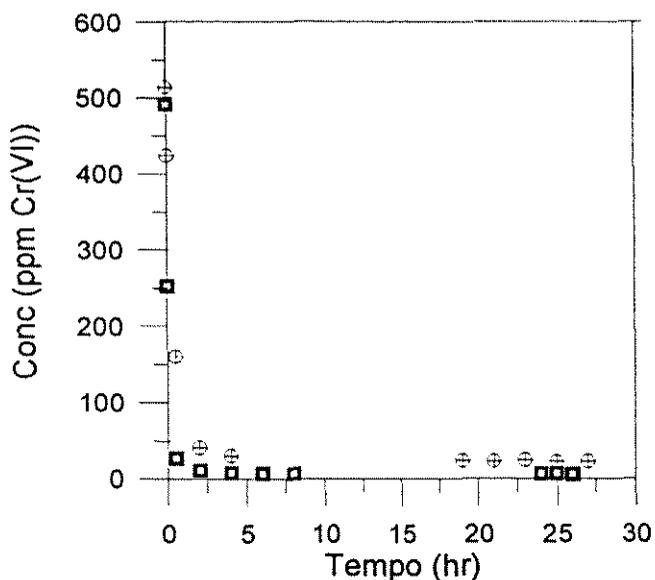


Figura 4.44 - Remoção de Cr(VI) a 5°C usando a hidrotalcita clorada numa concentração da suspensão de 13,3 g/l de solução de 500 ppm com partículas de -100+200 Mesh (■) e -50+100 Mesh (⊕)

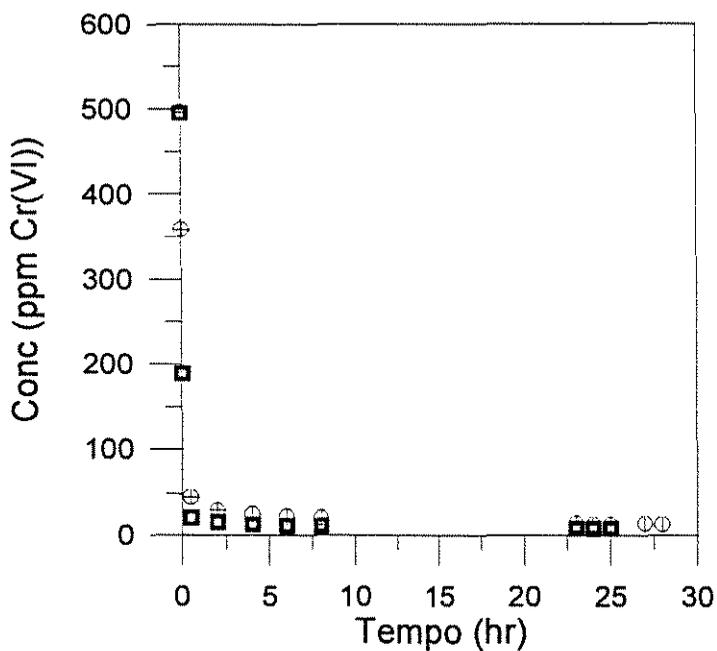


Figura 4.45 - Remoção de Cr(VI) a 50°C usando a hidrotalcita clorada numa concentração da suspensão de 13,3 g/l de solução de 500 ppm com partículas de -100+200 Mesh (■) e -50+100 Mesh (⊕)

As isotermas obtidas para as duas temperaturas estão representadas na Figura 4.46, para a forma clorada e 4.47 para a forma nitrato, e delas pode-se comprovar que o estado de equilíbrio é muito pouco influenciado pela temperatura.

Diante dos resultados obtidos não se tornou necessário determinar isotermas a 25 e 40°C, pois as isotermas a 5 e 50°C foram praticamente coincidentes, e o comportamento muito semelhantes nos dois casos, indicando que em temperaturas intermediárias a mesma tendência se repetirá.

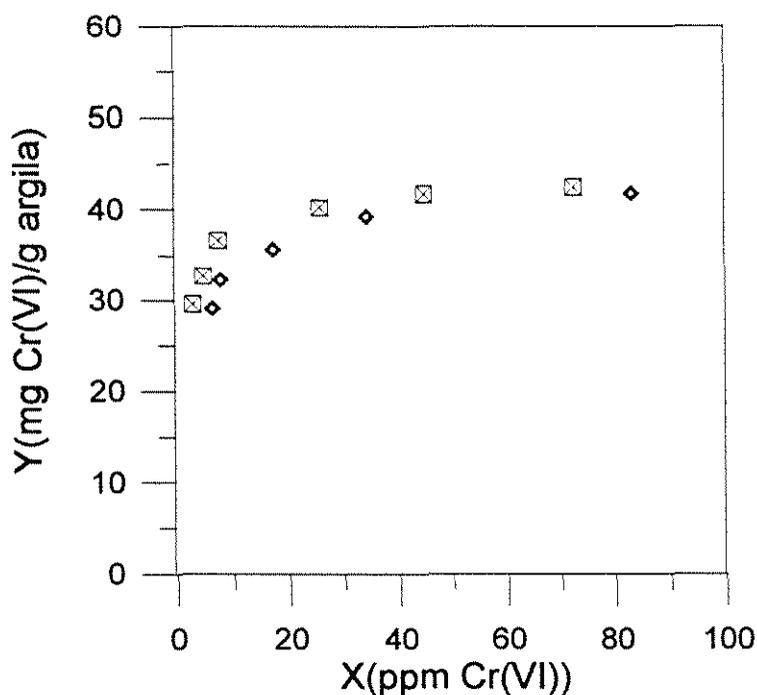


Figura 4.46 - Isotermas de remoção de Cr(VI) usando a forma cloroeto, a 5 (◇) e 50°C (⊗), granulometria -100+200 Mesh e concentração inicial da solução de 500 ppm

Na Figura 4.48 tem-se uma comparação entre as isotermas de remoção de Cr(VI) usando a hidrotalcita nas formas cloroeto e nitrato e hidrotalcita calcinada a 500°C e corrigida com relação à hidrotalcita original, numa faixa de concentração entre 0 e 100 ppm de Cr(VI) na solução. Onde conclui-se que numa forma reconstruída, onde acontece uma remoção de Cr(VI) por meio troca iônica, a temperatura praticamente não influencia o

estado de equilíbrio, conforme visto na literatura. No caso da reconstrução, um aumento da temperatura leva a uma maior remoção dos íons da solução.

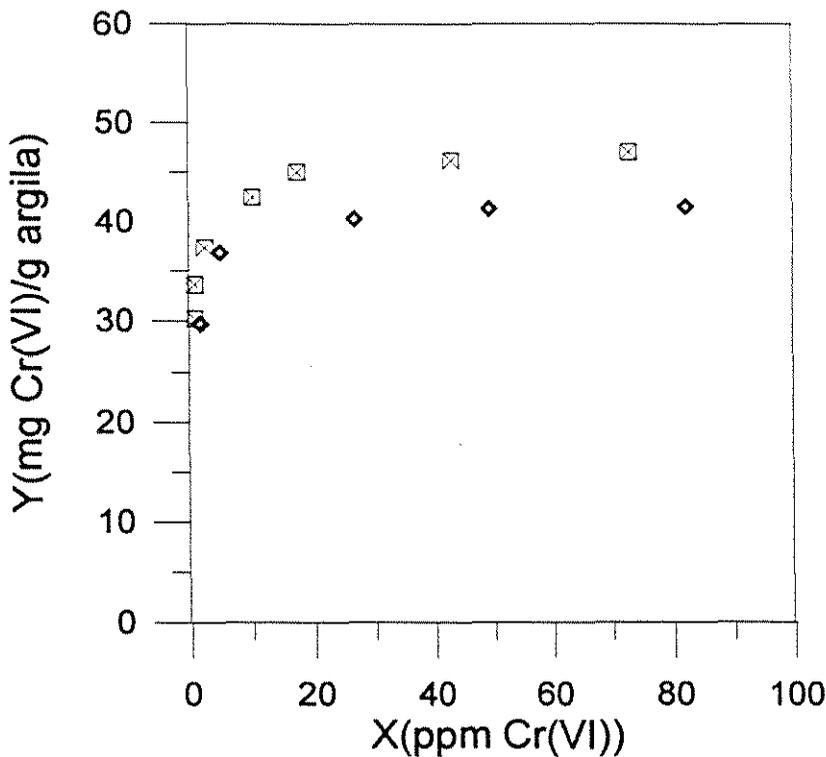


Figura 4.47 - Isotermas de remoção de Cr(VI) usando a forma nitrato, a 5 (◇) e 50°C (⊗), granulometria -100+200 Mesh e concentração inicial da solução de 500 ppm

Temperaturas mais elevadas reduzem a principal limitação da forma calcinada que é a lentidão do processo de reconstrução, embora as taxas de remoção não sejam tão elevadas quanto nas formas cloreto e nitrato, que são favorecidas pelo aumento de temperatura. A forma nitrato também é favorecida pelo aumento de temperatura tanto na quantidade final removida como na taxa de remoção. O íon nitrato é menos seletivo que o íon cloreto, sendo portanto mais facilmente trocado que o cloreto e a temperaturas mais elevadas a quantidade de íons carbonato presentes na água é menor do que em temperaturas mais baixas, competindo pelos sítios.

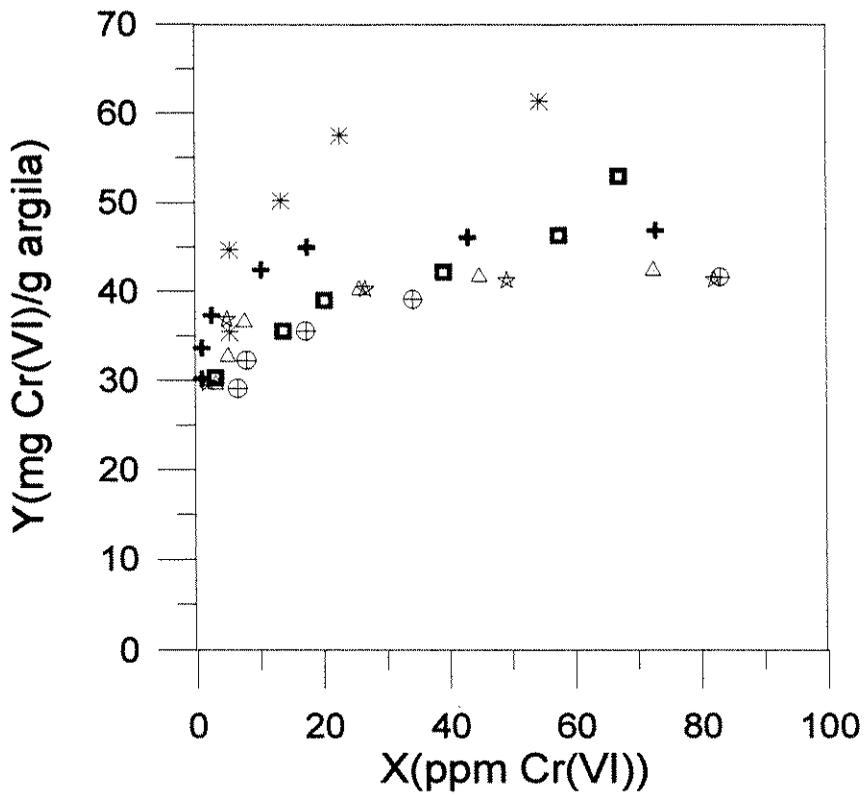


Figura 4.48 - Isotermas da hidrotalcita na forma cloreto a 50°C (\triangle) e 5°C (\oplus), forma nitrato a 50°C (\oplus) e 5°C (\star), e forma calcinada e corrigida a 5°C (\square) e 50°C (\star)

Enfim, na região de interesse industrial, ou seja, em concentrações em torno de 50 ppm de cromo hexavalente, verifica-se que a forma calcinada ainda é a que apresenta maior eficiência na remoção de cromo, e que quanto maior a temperatura de remoção, maior será a quantidade final removida.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A síntese da argila aniônica utilizada foi realizada segundo o método da coprecipitação, com tratamento de envelhecimento a 65°C por 24 horas. Análises de raio X permitem concluir que o produto obtido possui a estrutura lamelar típica de compostos tipo hidrotalcita. As análises químicas e termogravimétricas indicam a composição da hidrotalcita obtida como $Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(CO_3)_{0.135}.0.55H_2O$. A hidrotalcita caracterizada foi utilizada como um adsorvente na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

Foi feita a calcinação da hidrotalcita obtida a diferentes temperaturas, e verificou-se que acima de 400°C ocorre a perda da característica lamelar, e o aparecimento da estrutura do óxido de magnésio, MgO, e que quando calcinada acima de 700°C ocorre a segregação de uma fase espinélio, $MgAl_2O_4$.

O material calcinado a 500°C e tratado com diferentes soluções contendo ânions cloreto, nitrato e cromato apresentou nas análises de raio X a reconstrução da estrutura lamelar original da hidrotalcita, e as análises de infravermelho e ATG indicam a presença desses íons na estrutura. Observou-se ainda que apenas um estágio de nitração ou cloração é suficiente para a obtenção das formas nitrato e cloreto, respectivamente. Em todos os casos, observou-se presença do íon carbonato, através das análises de infravermelho.

A forma carbonato original usada em testes de remoção de cromo a 25°C apresentou para uma concentração de equilíbrio de 40 ppm de Cr(VI) uma remoção de aproximadamente 5,5 mg Cr(VI)/g de argila que representa 5% da capacidade teórica de troca. Acidulando-se a solução de cromo com HCl e HNO₃ a remoção é aumentada, embora tenha se observado que a hidrotalcita é solúvel a pH inferior a 5,0. Quando a solução é acidulada com H₂SO₄, a remoção de cromo pela argila cai significativamente.

Das formas calcinadas a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 e 800°C), a que apresentou maior remoção de cromo foi a 500°C, na qual a uma concentração de equilíbrio de 50 ppm de Cr(VI) removeu cerca de 90 mg Cr(VI)/g de argila a uma temperatura de adsorção de 25°C. A 800°C, esta remoção é reduzida a aproximadamente 35 mg Cr(VI)/g de argila, para a mesma concentração de cromo no equilíbrio.

Nos testes de remoção de Cr(VI) conduzidos a 25°C usando as formas cloreto e nitrato para uma concentração de equilíbrio de 50 ppm de Cr(VI) obteve-se uma remoção de aproximadamente 35 mg Cr(VI)/g de argila.

Reduzindo a temperatura de adsorção para 5°C, existe uma pequena redução na remoção de cromo, enquanto que um aumento dessa temperatura para 50°C, essa quantidade removida permanece quase inalterada. A taxa de remoção das formas carbonato, cloreto e nitrato é muito rápida, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos a uma temperatura de 25°C na adsorção, e a temperaturas mais elevadas esse tempo de equilíbrio tende a diminuir.

Na forma calcinada a 400°C, o equilíbrio começa a ser atingido a aproximadamente 6 horas a uma temperatura de 25°C na adsorção. Com um aumento na temperatura de calcinação esse tempo aumenta progressivamente. Aumentando-se a temperatura de adsorção tem-se uma redução no tempo de equilíbrio, podendo chegar a 2 horas quando a adsorção é conduzida a 50°C.

Em síntese, conclui-se que deve-se eliminar o íon carbonato da hidrotalcita, e que isso pode ser feito através da calcinação ou mudança do íon interlamelar através da reconstrução de uma hidrotalcita calcinada. Observou-se que na calcinação a quantidade removida de cromo é maior, mas que a taxa de remoção é menor se comparada com as outras formas estudadas.

Cabe por fim lembrar a necessidade de trabalhos experimentais futuros estudando a forma hidróxido (meixnerita); regeneração direta das formas cloreto, nitrato e hidróxido; fazer clorações e nitrações a temperaturas mais elevadas a fim de reduzir os efeitos dos íons carbonato presentes em soluções aquosas; regeneração da forma reconstruída com cromo através do carbonato e posterior calcinação da forma carbonato obtida e sua utilização em processos contínuos de remoção de cromo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NR10004- Resíduos Sólidos, ABNT, Forum Nacional de Normalização, set/1987;
- BISH, D. L., Anion-exchange in takovite: application to other hydroxide minerals, Bull. Miner., v.103, n.170-175, 1980;
- BOLTO, B. A., PAWLOWSKI, L., Wastewater Treatment by Ion Exchange, 1987;
- BOSE, M., Anal. Chem. Acta, v. 10, p. 201-207, (1954);
- BRINDLEY, G.W., KIKKAWA, S., Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite, Clays and Clay Miner., v.28, n.2, p87-91, 1980;
- CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catalysis Today, vol.11, n° 2, 1991;
- CHANG, R., Chemistry, Second Edition, New York, Randon House, 1984;
- CORMA, A., FORNÉS, V., REY, F., Hydrotalcites as base catalysts: influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol, J. of Catal., v.148, p.205-212, 1994;
- COTTON, F.A., WILKINSON, G., Basic Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., p.111, 1976;
- D'AVILA, J.S., MATOS, C.M., CAVALCANTI, M.R., "Heavy metals removal from wastewater by using activated peat". In: 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Bahia. Trabalhos Técnicos - Vol. 3, ABEC, p. 73-80;
- DAY Jr., R. A., UNDERWOOD, A. L., Quantitative Analysis, 5ª ed., Editora Prendice Hall, p. 418-441;

- GASTUCHE, M.C., BROWN, G., MORTLAND, M. M., Mixed magnesium-aluminium hydroxides - I, Clay Miner., v.7, p.177, 1967;
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., Chemistry of the Elements, John Wiley & Sons, New York, Pergamon Press, 1976;
- HELFFERICH, F., Ion Exchange, New York, McGraw-Hill Book Company, p.320, 1962;
- HUANG, C.P., WU, M.H., Chromium removal by carbon adsorption, Water Poll. Control Fed. v. 47, n.10, p. 2437-2445, 1975;
- HUANG, C.P., WU, M.H., The removal of Chromium(VI) from dilute aqueous solution by activated carbon, Water Reserch, v. 11, pp. 673-679, 1977;
- KUNIN, R., Ion Exchange Resins. Reprint, Flórida, Krieger Publ. Co., 1985;
- LECOURS, M., KALLAGUINE,S., RAMALHO, R.S., Adsorption sur la tourbe du chrome hexavalent present dans les e aux residuaires, RBE - Caderno de Engenharia Química, v.9, n.1, p80-107;
- LINSTEDT, D. K., *et al.*, Trace element removals in advanced wastewater treatment process, J. Water Poll. Control Fed., v. 13, 1507, 1971;
- MASCOLO, G., MARINO, O., Discrimination between synthetic Mg - Al double hydroxides and related carbonate phases, Thermoc. Acta, v.35, p.93, 1980;
- MARINO, O., MASCOLO, G., Thermal stability of Mg,Al double hydroxides modified by anionic exchange, Thermoc. Acta, v.55, p.377, 1982;
- MCKENZIE, A. L., FISHEL, C. T., DAVIS, R. J., Journal of Catalysis, 138, 547-61, 1992;
- MIYATA, S., Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, Clays and Clay Mineral, v.28, n.1, p.50-6, 1980;

- MIYATA, S., Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, Clays and Clay Mineral, v.31, n.4, p.305-11, 1983;
- MIYATA, S., The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties - I: the systems $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^-$, $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$, $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^-$, $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ and $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$, Clays and Clay Mineral, v.23, p.369-375, 1975;
- MIYATA, S., KUMURA, T., Chem. Letters, p. 843, 1973;
- MIYATA, S., OKADA, A., Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties - the systems $Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-}$ Clays and Clay Mineral, v.25, p.14-8, 1977;
- NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, London, p. 328, 1963;
- NEWMAN, J., REED, L., Weak base vs. strong base anion-exchange resins for the recovery of chromate from cooling tower blowdown, AIChE Symp. Ser., Water - 1979, v.196, p.76, 1980;
- NEMEROW, N.L., Liquid waste of industry. Theories, practice of treatment., Addison-weskey Publ. Co., Reading Mass., 145, 1971;
- OOKUBO, A., OOI, K., HAYASHI, H., Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound, Langmuir, v.9, p.1418-1422, 1993;
- REICHLER, W.T., Anionic clay minerals, Chemtech, v.16, p.58, 1986;
- REICHLER, W.T., KANG, S. Y., EVERHARDT, D. S., The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, J. of Catal, 101, 352-59, 1986;

- REY, F., FORNES, V., Thermal decomposition of hydrotalcites, J. Chem. Soc. Faraday Trans., v.88, n.15, p.2233-2238, 1992;
- ROSS, G. J., KODAMA, H., Propertues of a synthetic magnesium-aluminium carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite, The Amer. Miner., v.52, p.1036, 1967;
- ROUXLET, P. G., TAYLOR, H. F. W., Thermal decomposition of sjögrenite and pyroaurite, Chimia, v.23, p.480-485, 1969;
- SATO, T., WAKABAYASHI, T., SHIMADA, M., Adsorption of various anions by magnesium aluminium oxide ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., v.25, p.89-92, 1986;
- SENGUPTA, A. K., CLIFFORD, D., Chromate ion exchange mechanism for cooling water, Ind. Eng. Chem. Fundam., v.25, p. 249-258, 1986;
- SHARMA, D.C., FORSTER, D.F., Removal of hexavalent chromium using sphagnun moss peat, Wat. Res., v.27, n.7, p. 1201-1208, 1993;
- SNELL, F. D., Photometric Determination of Traces of Metals. 4^a Ed., Part II-A, p. 408-417, 1978;
- SPRUNG, R., MOURA, J. C., "Ensaio de Remoção de Cr(VI) de Soluções Aquosas com Argilas". Anais do XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos. v.III, p. 1004-1014, 1994, Ouro Preto, MG.
- TAYLOR, H. F. W., Crystal srtructures of some double hydroxide minerals, Miner. Mag., v.39, n.304, p.377-389, 1973;
- VALCHEVA-TRAYKOVA, M.L., DAVIDOVA, N. P. , "Thermal Decomposition of Mg-Al- hydrotalcite Material", J. of Material Science, v. 28, p. 2157-2162, 1993;

YAMAMOTO, K., KIOCHI, Y., OSAMU, Y., Recovery of chromate from cooling tower blowdown by ion-exchange resins, *Proc. cooling Tower Inst. Meet.*, Houston, 1975;

WILLEMS, G.J., BLATON, N. M., PEETERS, O. M., RANTER, C. J., "The Interaction of Chromium (VI), Chromium (III) and Chromium (II) with Diphenylcarbazide, Diphenylcarbazone and Diphenylcarbadiazone", *Anal. Chim. Acta*, v. 88, p. 345-352, 1977;

ZOTTER, K., LICSKÓ, I., Removal of chromium (VI) and other heavy metals from groundwaters in neutral and alkaline media, *Wat. Sci. and Techn.*, v.26, n.1-2, p. 207-216, 1992;

APÊNDICES

APÊNDICE 1

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO USADA NA RECONSTITUIÇÃO

Na reconstituição deseja-se uma concentração de 10 vezes o número de equivalentes do cloreto ou nitrato necessários para suprir a capacidade teórica máxima da hidrotalcita calcinada, que é de 7.1 mEq/g de hidrotalcita.

Cálculo

Capacidade teórica máxima da hidrotalcita calcinada = 7.1 mEq/g hidrotalcita

Equivalente grama do cloreto = 35.5

$$nEq = \frac{m}{Eq}$$

$$m_{cr} = 7,1 \times 35,5$$

$$m = 252,05 \text{ mg Cl}^-/\text{g argila}$$

NaCl	Cl ⁻
------	-----------------

58,5	35,5
------	------

x	252,05
---	--------

x = 415,35 mg NaCl/g argila

x = 0,415 g NaCl/g argila

10 x 0,415 = 4,15 g NaCl

Como, para um volume de 100 ml:

$$M = \frac{m}{PM.V}$$

$$M = \frac{4,15}{58,5,0,1} = 0,71M$$

Para o nitrato foi feito o mesmo procedimento de cálculo.

APÊNDICE 2

PREPARO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

Foram realizados testes utilizando diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). Mas em todos os casos, estas foram preparadas a partir de diluições de uma solução de 1000 ppm de Cr(VI), previamente preparada.

Preparo da solução de 1000 ppm de Cr(VI)

Foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de Cr(VI) usando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ - fornecido pela Labsynth com grau de pureza de 99.5 %), de acordo com o cálculo abaixo:

$$1000 \text{ ppm} = 1 \text{ g de Cr(VI)/l de solução}$$



$$294.2 \text{ g} - 103.992 \text{ g}$$

$$x - 1 \text{ g}$$

$$x = 2.8291 \text{ g de } K_2Cr_2O_7$$

foi pesado em um béquer limpo e seco, 2.829 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente seco em estufa a $110^\circ C$ por 2 horas e resfriado em dessecador, dissolvido em água deionizada, transferido para um balão volumétrico de 1 litro e este completado com água deionizada até a marca do balão.

Obs: Testes realizados anteriormente indicam que esta solução deve ser utilizada 48 horas após o preparo e deve ser estocada em local protegido contra a luz.

Preparo de uma solução de 50 ppm de Cr(VI)

A partir da solução de 1000 ppm foi feita diluição para obtenção de 1 litro de uma solução de 50 ppm em Cr(VI), da seguinte forma:

$$CV = C'V'$$
$$1000. V = 50. 1000$$
$$V = 50 \text{ ml}$$

Usando uma pipeta volumétrica de 50 ml pipetou-se 50 ml da solução de 1000 ppm, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se com água deionizada até a marca.

Preparo de uma solução de 500 ppm de Cr(VI)

A partir da solução de 1000 ppm faz-se diluição para obtenção de 1 litro de uma solução de 500 ppm em Cr(VI), da seguinte forma:

$$CV = C'V'$$
$$1000. V = 500. 1000$$
$$V = 500 \text{ ml}$$

Usando um balão volumétrico de 500 ml mediu-se 500 ml da solução de 1000 ppm, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se com água deionizada até a marca.

Preparo de uma solução de 50 ppm de Cr(VI) a pH = 2.0

- No preparo de 1 litro de solução 50 ppm de Cr(VI), partindo-se de uma solução de 1000 ppm, a pH = 2,0 usando o ácido clorídrico (HCl) 1M para o ajuste do pH.

Concentração do ácido para um pH 2 na solução final é de 0.01 M. E para isso, foi feito o seguinte cálculo:

$$CV = C'V'$$
$$1 . V = 0,01 . 1000$$
$$V = 10 \text{ ml de HCl}$$

Para uma concentração de Cr(VI) de 50 ppm fez-se:

$$CV = C'V'$$

$$1000 \cdot V = 50 \cdot 1000$$

$$V = 50 \text{ ml da solução } 1000 \text{ ppm de Cr(VI)}$$

Usando uma pipeta volumétrica, pipetou-se 50 ml da solução de 1000 ppm de Cr(VI), transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml, já contendo aproximadamente 500 ml de água deionizada. Também usando uma pipeta volumétrica pipetou-se 10 ml de uma solução de HCl 1M que foi transferido para o mesmo balão de 1000 ml. O balão foi completado até a marca usando água deionizada.

Obs: Da mesma forma foi preparada a solução de pH 2 usando o ácido nítrico (HNO₃) ou o ácido sulfúrico (H₂SO₄) como agente acidulante, apenas trocando o HCl 1 M por HNO₃ 1M ou H₂SO₄ 1M.

APÊNDICE 3

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI) ADSORVIDA PELA HIDROTALCITA

A determinação da concentração de cromo hexavalente presente na fase sólida depois que o sistema atingiu o equilíbrio é feita através das seguintes variáveis obtidas experimentalmente:

- Concentração de Cr(VI) na solução no estado de equilíbrio = X (mg Cr(VI)/l sol)
- Concentração inicial de Cr(VI) na solução = C^o (mg Cr(VI)/l sol)
- Volume de solução utilizado no teste de adsorção = V_{sol} (l)
- Massa de hidrotalcita utilizada no teste de adsorção = M_{HT} (g)

O cálculo da determinação da concentração de cromo adsorvida (Y (mg Cr(VI)/g de hidrotalcita) é feito pela fórmula abaixo:

$$Y = \frac{(C^o - X) \cdot V_{sol}}{M_{HT}}$$

APÊNDICE 4

PROCEDIMENTOS PRELIMINARES À DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO CROMO HEXAVALENTE

Na determinação do Cr(VI), usa-se a difenilcarbazida como agente complexante, resultando numa solução violeta em meio ácido.

A espécie colorida deve-se à formação de um complexo, que ainda não é suficientemente conhecido pela literatura. Em soluções alcalinas, a difenilcarbazida não reage com o cromato.

A difenilcarbazida é comercialmente impura, pois esta se oxida muito facilmente com o oxigênio do ar para formar a difenilcarbazona, daí a necessidade de determinar curvas de calibração com uma certa frequência.

1 - DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de Cr(VI) usando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), conforme visto no Apêndice 2, e a partir dessa solução de 1000 ppm foi feita diluição para 10 ppm, conforme o cálculo abaixo:

$$CV = C'V'$$

$$1000 \cdot V = 10 \cdot 500$$

$$V = 5 \text{ ml}$$

ou seja, foi diluído 5 ml da solução 1000 ppm em um balão volumétrico de 500 ml e completado com água deionizada.

Foi preparada uma solução de difenilcarbazida (DPC), conforme o visto no Capítulo 3.

Observações:

1. A DPC fornece coloração violeta em presença de Cr(VI) pela formação de um complexo ainda não identificado na literatura.
2. A solução de DPC deve ser protegida da luz e do ar. É uma solução incolor e deve ser descartada quando se tornar marrom. A coloração marrom indica que a difenilcarbazida se oxidou a difenilcarbazona e/ou difenilcarbadiazona. Para proteger da luz, o balão contendo a solução de DPC é envolvido em papel alumínio e mantido em local escuro.

Foi preparada solução de H₂SO₄ 6 N, conforme o visto no capítulo 3, ou seja conforme o seguinte cálculo:

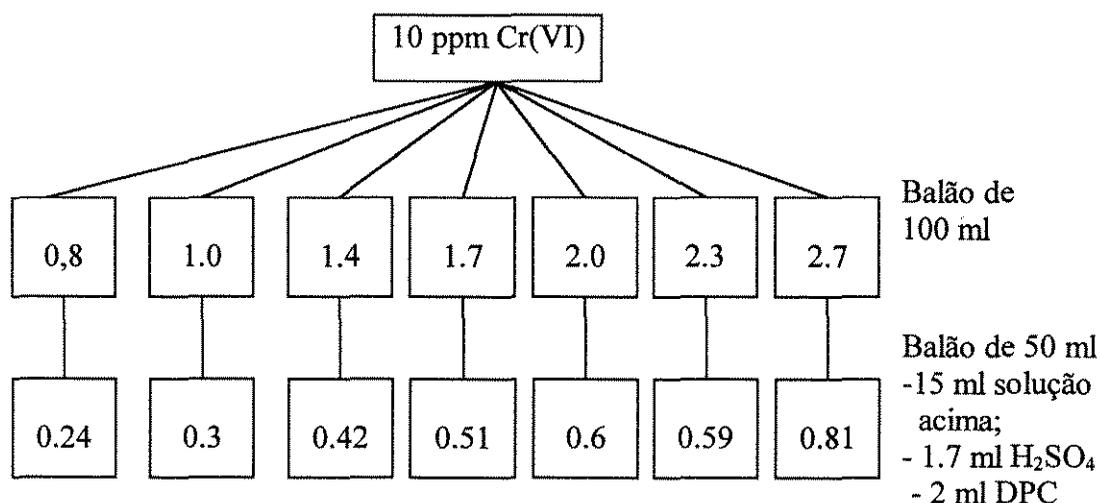
$$VN = V'N'$$

$$36N \cdot V = 6N \cdot 100$$

$$V = 16.7 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4 \text{ 36N ou 96\%}$$

ou seja, foram diluídos 16,7 ml de H₂SO₄ 96% em um balão volumétrico de 100 ml com água deionizada e completado com a mesma água. Esta diluição é muito exotérmica e deve se proceder jogando-se o ácido sobre a água, em um banho de gelo para resfriar a solução resultante, e nunca o contrário.

Para fazer a curva de calibração, foram preparadas as soluções padrão abaixo esquematizadas, por meio de diluições da solução de 10 ppm de Cr(VI).



A figura acima significa que, a partir da solução de 10 ppm foram feitas as devidas diluições em balão volumétrico de 100 ml conforme concentração desejada, ou seja, pipetou-se 8 ml da solução de 10 ppm e diluiu-se para 100 ml com água deionizada obtendo uma solução de 0,8 ppm conforme o cálculo abaixo:

$$C.V = C'.V'$$

$$10 . V = 0.8 . 100$$

$$V = 8 \text{ ml da solução de } 10 \text{ ppm}$$

Foi repetido o mesmo procedimento para as demais concentrações apresentadas no esquema anterior.

Pipetou-se 15 ml de cada solução obtida e transferiu-se para um balão de 50 ml contendo 1.7 ml de H_2SO_4 6N. Adicionou-se 2 ml de DPC e aferiu-se com água deionizada. Obtêve-se soluções coloridas com as concentrações vistas no esquema anterior. Essas concentrações foram calculadas da seguinte forma:

$$C . V = C' . V'$$

$$0.8 . 15 = C' . 50$$

$$C' = 0.24 \text{ ppm de Cr(VI)}$$

Obs: Foi usado 1.7 ml de H_2SO_4 para acidular a solução, uma vez que a acidez ideal para a formação do complexo colorido é de 0.2 N de H_2SO_4 . Nesta concentração de ácido o complexo se forma instantaneamente e é estável.

$$C . V = C' . V'$$

$$6 . V = 0.2 . 50$$

$$V = 1.7 \text{ ml de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Foi feito um branco:

2 ml DPC

1.7 ml H_2SO_4 6N

água deionizada para aferir balão de 50 ml

E a absorvância foi medida usando um espectrofotômetro UV-Visível num comprimento de onda de 540 nm, que já foi provado anteriormente ser o comprimento de onda ideal para a adsorção de cromo (VI).

Observações:

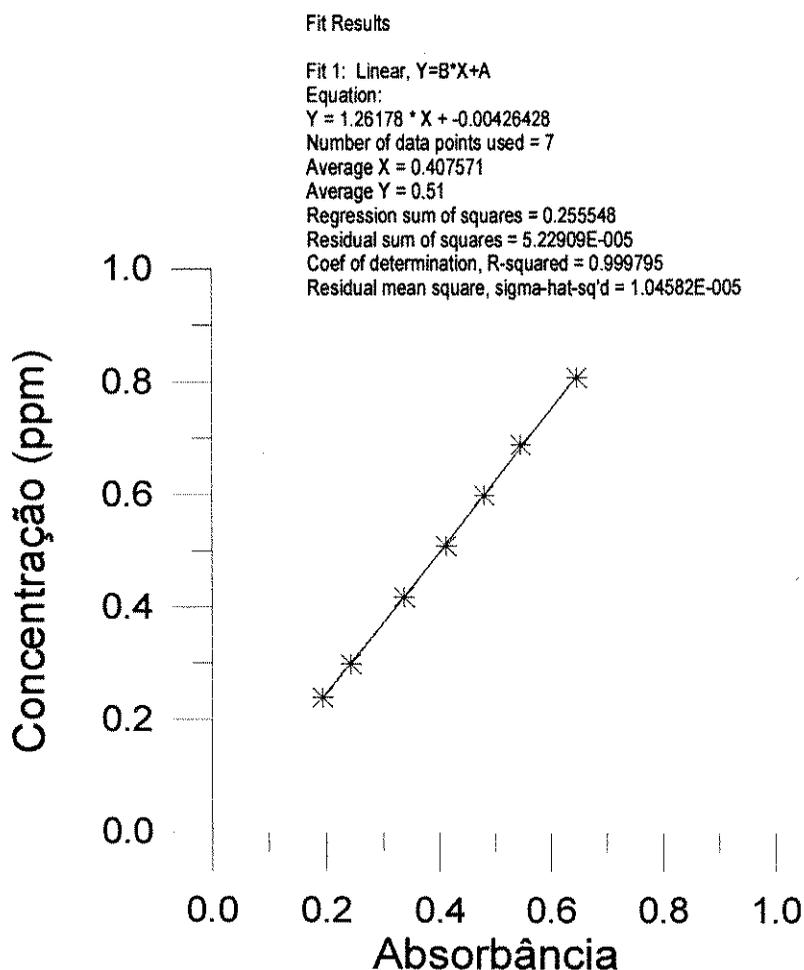
1. O Cr(III) não forma complexo colorido com a difenilcarbazida.
2. A cubeta deve ser completamente limpa com papel absorvente.

2 - RESULTADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DIA 18/01/95

A adsorção de cromo hexavalente obedece a lei de Beer, o que quer dizer que há uma relação linear entre a concentração de cromo e a absorvância.

Obs: Essa curva de calibração foi determinada na região linear entre 0,25 e 0,8 ppm de concentração, pois esta região de absorvância é a mais indicada para fazer as leituras, por ser uma faixa de menor erro, como visto no Capítulo 3.

Curva de determinação do menor erro de leitura do equipamento:



3 - CÁLCULO DO FATOR DE DILUIÇÃO

C_1 (1ml)
 dilui para 100 ml
 ↓
 C_2 (5 ml)
 dilui para 50 ml
 ↓
 C_3

Daí tem-se que:

$$C_1 \cdot 1 = C_2 \cdot 100$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot 1}{100}$$

$$C_2 = \frac{50 \cdot C_3}{10}$$

igualando:

$$\frac{C_1 \cdot 1}{100} = \frac{50 \cdot C_3}{10}$$

$$C_1 = \frac{50 \cdot 100}{1 \cdot 10} \cdot C_3$$

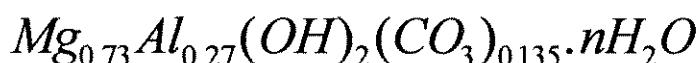
$$C_1 = 500 \cdot C_3$$

Logo, o fator para a diluição de 1/100//10/50 é 500.

APÊNDICE 5

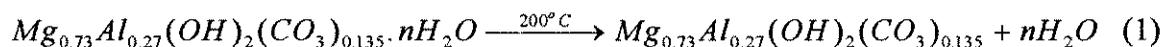
DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLÉCULAS DE ÁGUA NA FÓRMULA DA HIDROTALCITA OBTIDA EM LABORATÓRIO

A fórmula da hidrotalcita como resultado das análises químicas é:

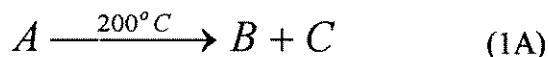


Usando-se as análises de TGA, pode-se determinar o valor de n na fórmula acima, da seguinte maneira:

- Pela figura 4, temos que a perda de peso até 200°C é de 12.8%. Como a massa inicial usada para a análise foi de 9.996 mg, e pela equação (1), que representa a perda de peso quando aquecida até 200°C, temos que:



Sintetizando (1) em (1A):



Temos que:

$$9.996 \qquad 100\%$$

$$x \qquad 12.8\%$$

$$x = 1.279 \text{ mg foi perdida}$$

$$9.996 - 1.279 = 8.717 \text{ mg}$$

Como o peso molecular do composto B é 66.91, temos que:

PM(A)	PM(B)
PM(A)	66.91
9.996	8.717

$$PM(A) = 76.73$$

Logo:

$$n = \frac{PM(A) - PM(B)}{PM(H_2O)}$$

$$n = 0.55$$

E a fórmula fica:

