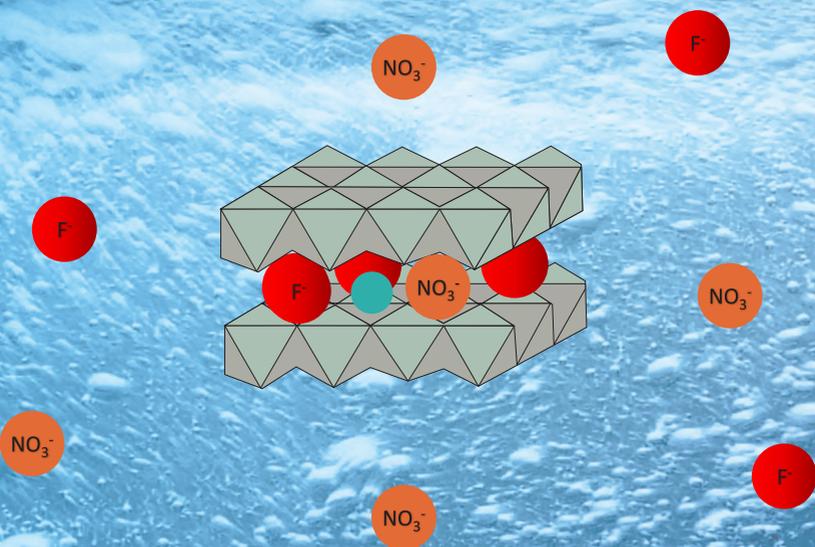


TRATAMENTO DE ÁGUAS COM EXCESSO DE ÂNIONS FLUORETO E NITRATO UTILIZANDO HDLs COMO ADSORVENTES

Sibele B. C. Pergher
Leonardo Andrés Cano
Hugo Mozer Barros Eustáquio
Vilma Araújo da Costa
Loiva Liana Santos Borba
Anne Priscila Oliveira da Silva
Fábio Garcia Penha
Carlos Alberto Martinez Huitle
Rogério Marcos Dallago



Ministério da Saúde
Fundação Nacional de Saúde

gráfica e editora
CAULE DE PAPIRO®

**Tratamento de águas com
excesso de ânions fluoreto
e nitrato utilizando HDLs
como adsorventes**



Editora	<i>Rejane Andréa Matias Alvares Bay</i>
Conselho Editorial	<i>Francisco Fransualdo de Azevedo Celso Donizete Locatel Evaneide Maria de Melo Márcia da Silva Alessandra Cardozo de Freitas Márcio Adriano de Azevedo José Evangelista Fagundes Helder Alexandre Medeiros de Macedo Júlio César Rosa de Araújo Samuel Lima Silvano Pereira de Araújo Dilma Felizardo</i>
Revisão	<i>Os autores</i>
Capa e Diagramação Eletrônica	<i>Caule de Papiro</i>

Sibele B. C. Pergher
Leonardo Andrés Cano
Hugo Mozer Barros Eustáquio
Vilma Araújo da Costa
Loiva Liana Santos Borba
Anne Priscila Oliveira da Silva
Fábio Garcia Penha
Carlos Alberto Martinez Huitle
Rogério Marcos Dallago

Tratamento de águas com excesso de ânions fluoreto e nitrato utilizando HDLs como adsorventes

Programa de Pesquisa em Saúde e Saneamento
(FUNASA)



Natal, 2018



Esta obra é disponibilizada nos termos da Licença Creative Commons – Atribuição – Não Comercial – Compartilhamento pela mesma licença 4.0 Internacional. É permitida a reprodução parcial ou total desta obra, desde que citada a fonte.

Esta Apostila é um dos produtos da pesquisa, "Tratamento de águas com excesso de ânions fluoreto e nitrato utilizando HDLs, argilas e zeólitas como adsorventes", desenvolvida com recursos do Programa de Pesquisa em Saúde e Saneamento da Funasa.

A coleção institucional do Ministério da Saúde pode ser acessada, na íntegra, na Biblioteca Virtual em Saúde do Ministério da Saúde: <www.saude.gov.br/bvs>.

Tiragem: 1ª edição – 2017 – 600 exemplares

Elaboração, distribuição e informações

Ministério da Saúde (MS)
Fundação Nacional de Saúde (Funasa)
Departamento de Engenharia de Saúde Pública (Densp)
Coordenação de Informação e Tecnologia em Saneamento
Coordenação Geral de Cooperação Técnica em Saneamento (Codet)

SAUS, Quadra 4, Bloco N, 6º andar, Ala sul
CEP: 70070-040, Brasília – DF
Tel.: (61) 3314-6278
Home page: <http://www.funasa.gov.br>

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)
Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL)
Av. Senador Salgado Filho, 3000
Bairro Lagoa Nova
CEP 59078-970, Natal – RN
Tel: (61) 33422230

Colaboradores

Sibebe B. C. Pergher
Leonardo Andrés Cano
Hugo Mozer Barros Eustáquio
Vilma Araújo da Costa
Loíva Liana Santos Borba
Anne Priscila Oliveira da Silva
Fábio Garcia Penha
Carlos Alberto Martinez Huitle
Rogério Marcos Dallago

Projeto gráfico, diagramação e impressão

Editora Caule de Papel
Rua Serra do Mel, 7989, Cidade Satélite
Pitumbu | 59.068-170 | Natal/RN | Brasil
site: cauledepapiro.com.br
Telefone: 84 3218 4626

Impresso no Brasil / Printed in Brazil

Divisão de Museu e Biblioteca – Funasa
Catalogação na Fonte.

Brasil. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde.

Tratamento de águas com excesso de ânions fluoreto e nitrato utilizando HDLs como adsorventes/ Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde; colaboradores Sibebe B. C. Pergher... [et al.] – Natal : Caule de Papel, 2017.

92 p.

ISBN 978-85-92622-41-1

1. Tratamento da Água. 2. Qualidade da Água. 3. Purificação da Água. I. Título.

RN

CDU 628.1

Títulos para indexação

Em inglês: Treatment of water with excess fluoride and nitrate anions using HDLs as adsorbents
Em espanhol: Tratamiento del agua con un exceso de aniones fluoruro, y nitrato empleando HDLs como adsorbentes

Sumário

Apresentação	7
Resumo	9
Introdução	11
Revisão da literatura	13
Problemática dos nitratos e fluoretos	13
Hidróxidos Duplos Lamelares	27
Síntese dos adsorventes - HDLs	37
Testes de adsorção em batelada	41
Regeneração e aplicação do adsorvente em processos sucessivos	43
Ensaio em fluxo contínuo	45
Pré-tratamento da água	45
Construção do filtro e vazão de funcionamento	46
Tempo de utilização do filtro e parâmetros a serem definidos.....	54
Preparação da hidrotalcita	55
Estudo do tamanho de partícula	55
Estudo da quantidade de adsorvente e vazão de água	59
Estudo da regeneração do adsorvente	62
Montagem de um filtro de construção caseira	68
Ensaio com filtro de construção caseira	72
Conclusão	75
Referências	77

Apresentação

A presente apostila apresenta os resultados mais relevantes obtidos do projeto intitulado “Tratamento de águas com excesso de ânions fluoreto e nitrato utilizando HDLs, argilas e zeólitas como adsorventes” referente ao edital 01/2011 do Programa de Pesquisa em Saúde e Saneamento da FUNASA, termo de cooperação 003/2012, desenvolvido pelo Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Resumo

O objetivo principal do projeto foi buscar um adsorvente efetivo para a remoção de nitratos e fluoretos de águas para consumo humano. Foi construído um filtro a base de leito fixo para ser utilizado em águas de poços artesianos, beneficiando diretamente a população. Para atingir estes objetivos, inicialmente se realizou um *screening* de diversos adsorventes a base de HDLs, argilas e zeólitas para avaliar quais materiais são mais adequados para a remoção de nitratos e fluoretos. Os materiais mais promissores foram os HDLs e os mesmos foram empregados em um leito fixo e amostras reais. Os melhores resultados foram obtidos para o HDL com tamanho de partícula acima de 1mm e com vazão de água abaixo de 0,2 mL/s. O filtro é empregado com 30g de HDL e consegue-se água potável durante 10h de uso contínuo (equivalente a 4L de água tratada). O adsorvente pode ser regenerado através de calcinação a 450°C e tratamento ácido com HCl. Esta metodologia foi desenvolvida na forma de filtros de fácil construção caseira para serem usados em poços da região ou uso doméstico.

Palavras-chave: nitratos, fluoretos, HDLs, filtros, tratamento de água, tratamento eletroquímico.

Introdução

A presente apostila apresenta os resultados mais relevantes do projeto intitulado “Tratamento de águas com excesso de ânions fluoreto e nitrato utilizando HDLs, argilas e zeólitas como adsorventes”.

O objetivo principal do projeto foi buscar um adsorvente efetivo para a remoção de nitratos e fluoretos de águas para consumo humano. Construíram-se filtros que pudessem ser utilizados em águas de poços artesianos, beneficiando diretamente a população.

Para atingir estes objetivos, inicialmente se realizou um *screening* de diversos adsorventes a base de HDLs, argilas e zeólitas para avaliar quais materiais são mais adequados para a remoção de nitratos e fluoretos. Uma vez selecionado os materiais mais promissores se realizou um estudo empregando leito fixo e amostras reais. A metodologia foi desenvolvida na forma de filtros para serem usados em poços da região.

Chegou-se a conclusão de que vários materiais podem ser empregados como adsorventes para nitratos e fluoretos, sendo que para ambos o mais adequado seria compostos tipo hidrotalcitas. Para alcançar eliminações maiores processos conjugados seriam mais adequados, tais como adsorção conjugada ao tratamento eletroquímico.

A seguir se apresenta uma revisão da literatura sobre a problemática dos nitratos e fluoretos, bem como sobre os materiais empregados como adsorventes, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs). A continuação se apresenta a metodologia empregada para a síntese e caracterização destes materiais, bem como sua aplicação para eliminação dos contaminantes. E por último se apresenta a confecção dos filtros e a montagem do sistema para ser empregado em uso doméstico.

Revisão da literatura

A seguir se comenta a problemática ambiental dos nitratos e fluoretos em águas e posteriormente se apresenta os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), materiais potenciais para a remoção de nitratos e fluoretos.

Problemática dos nitratos e fluoretos

O nitrato constitui um componente químico notório no ambiente cuja fonte principal de ingestão humana está em alimentos e água potável. Uma estimativa realizada revela que 85% do nitrato ingerido por um ser humano estão nos vegetais, contudo, levando-se em conta a atual “geração fast food” nota-se que tal fato é utópico, sendo a água potável o principal vetor de ingestão dessa espécie aniônica.

Dados da organização mundial de saúde, OMS, revelam o acentuado aumento na concentração de nitrato nas águas superficiais em muitos países ao longo desses últimos 30-40 anos e que as principais razões para essa tendência foram o aumento do uso de fertilizantes artificiais, mudanças

no uso da terra e disposição de resíduos de provenientes da agricultura (WHO, 2011).

O nitrato é usado principalmente em fertilizantes inorgânicos. É também utilizado como um agente oxidante e na produção de explosivos, quando purificado o nitrato de potássio é utilizado para fazer vidro. Nitrito de sódio é usado como um conservante de alimentos, em especial em carnes curadas. O nitrato é também, por vezes, adicionado aos alimentos para servir como um reservatório para nitrito. Nitratos ocorrem naturalmente em plantas, para as quais é um nutriente essencial. Nitratos e nitritos são também formados endogenamente em mamíferos, incluindo os seres humanos (Gangolli, 1994).

Nitrato pode atingir tanto as águas superficiais e as águas subterrâneas como consequência da produção da atividade agrícola (incluindo o excesso de aplicação de fertilizantes nitrogenados inorgânicos e adubos), de tratamento de águas residuais e da oxidação de resíduos nitrogenados produtos em excrementos humanos e animais, incluindo fossas sépticas. Nitrito também pode ser formado quimicamente em tubos de distribuição por bactérias.

Em condições aeróbicas, o nitrato pode infiltrar-se em quantidades relativamente grandes para o aquífero, quando não há material vegetal em crescimento para assimilar o

nitrato e quando a rede de movimento de água no solo é baixa para o aquífero. A degradação ou a desnitrificação espontânea ocorre apenas em pequena medida no solo e nas rochas que formam o aquífero. Em condições anaeróbias, o nitrato pode ser desnitrificado ou quase completamente degradado para nitrogênio. A quantidade de água, a presença de outros nutrientes é também importante na determinação do destino de nitrato no solo (Dubrovsky & Hamilton, 2010).

No ar, são formados a partir processos industriais, veículos automotores e agricultura intensiva. Nitrato está presente no ar principalmente na forma de ácido nítrico e em aerossóis inorgânicos, bem como radicais de nitrato orgânico gasosos ou aerossóis. Estes são removidos por deposição húmida e seca.

As concentrações de nitrato até 5 mg/L foram observadas na água de chuva em áreas industriais. Nas áreas rurais, as concentrações são um pouco menores. A concentração de nitratos nas águas superficiais é normalmente baixa (0 - 18 mg/L), mas pode chegar a níveis elevados, como resultado de escoamento agrícola, escoamento de despejo ou contaminação com dejetos humanos ou de animais. A concentração muitas vezes flutua com as estações e pode aumentar quando o rio está alimentado por aquíferos ricos em nitrato. As concentrações de nitratos têm aumentado gradualmente

em muitos países europeus nas últimas décadas No Reino Unido, por exemplo, um aumento médio anual de 0,7 mg/L tem sido observado em alguns rios. Entretanto, na maioria dos países, os níveis de nitrato na água potável derivados da água de superfície excedem 10 mg/L. Em algumas áreas, as concentrações alcançaram níveis ainda mais elevados devido ao escoamento e a descarga de esgoto e de resíduos de efluentes industriais. (WHO, 1985a).

A organização mundial de saúde indica como consumo médio de nitrato por dia é de 43-131 mg. Contudo, dados da literatura revelam que a ingestão diária pela maioria da população mundial está em proporções superiores e alarmantes. O consumo de água, uma necessidade vital, é o maior vetor de ingestão desta espécie (WHO, 1985b; Bonnell, 1995).

Dados reportados na literatura estimam que a dose letal de nitrato para um adulto é de 330 mg de íon nitrato por kg de peso (Lee et. al, 1986). Obviamente, é hipoteticamente impossível que se possa ingerir toda essa quantidade em uma única situação. Contudo, repetidas exposições são as geradoras dos problemas agravantes atribuídos a essa espécie. O ânion nitrato por si só apresenta baixa toxicidade, mas seu ciclo natural de transformar-se em nitrito torna essa espécie perigosa para o ser humano.

Dados da literatura revelam que 80% da quantidade de nitrato ingerida pelo consumo de água, se transforma em nitrito no organismo (Winton et. al, 1971). Exposições em médio prazo são notórias, uma vez que acarreta a redução de hemoglobina, proteína responsável pelo transporte de oxigênio ao sistema circulatório (Lopes, 2001).

A taxa de mortalidade por malformações em recém-nascidos no momento do nascimento foi relatada significativamente mais elevada numa zona da Austrália, onde os abastecimentos de água potável continham mais de 15 mg de nitrato por litro. Em um estudo mais detalhado (caso-controle) dentro da mesma área, as concentrações de 5 - 15 mg/L, e em excesso de 15 mg/L, foram associados, respectivamente, com cerca três e quatro vezes o risco de crianças malformadas quando comparados com uma concentração inferior a 5 mg/L. Muitas das malformações envolvem o sistema nervoso central (Scragg et. al, 1982).

Um estudo (Horing, 1988) em meninas de 12 a 15 anos de idade, em abstinência de iodo, indicou um aumento significativo na incidência de bócio na tireoide na amostra de população exposta a uma concentração de nitrato na água para beber igual 22,5 mg/L em comparação com a população exposta a concentração de 7,5 mg/L de nitrato.

As águas subterrâneas são as principais fontes de água potável em regiões com escassez de água superficial, sendo em algumas localidades utilizadas como complemento às águas superficiais. Geralmente, é consumida pela população sem levar em conta sua qualidade, principalmente em regiões onde tais problemas com qualidade da água subterrânea são preocupantes devido à infiltração de fertilizantes, agrotóxicos, esgotos domésticos irregulares e excrementos de animais, algo comum em regiões de semiárido.

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia Estatística (IBGE, 2007), IBGE, revelam que atualmente 67% das famílias rurais nos estados que compõem o Semiárido Brasileiro não possuem acesso à rede geral de abastecimento de água, sendo que 43% utilizam poços ou nascentes, e 24% utilizam outras formas de acessar a água, que compreendem inclusive, buscas em fontes distantes, com longas caminhadas diárias (média de 36 dias de locomoção por ano), para o uso de uma água muitas vezes inadequada ao consumo humano.

Os tratamentos para remoção de nitratos em águas, podem ser divididos em três grupos: físicos, biológicos e químicos.

Os tratamentos físicos se baseiam na remoção de um ou mais compostos de acordo as propriedades dos contaminantes, sendo a adsorção a propriedade mais utilizada.

Por exemplo, na remoção de compostos orgânicos com carvão ativado ou resinas poliméricas, dito processo tem a vantagem de que se realiza em condições suaves de pressão e temperatura, neste processo o contaminante se remove do meio líquido e fica adsorvido na superfície do carvão ativado. A desvantagem destes processos é o tratamento posterior que se deve dar ao meio (carvão ativado) para sua reutilização. Isso ocorre por que estes métodos somente transferem o contaminante de fase, quer dizer o levam de um meio líquido a um meio sólido, o que eleva os custos de operação de dito processo consideravelmente (Gonzalez-Serrano et al., 2004).

Os tratamentos biológicos constituem uma série de processos de tratamento que tem em comum a utilização de microrganismos (entre as que destacam as bactérias) para realizarem a eliminação de componentes indesejáveis da água aproveitando a atividade metabólica dos mesmos sobre a matéria orgânica (Coronas et al.,1999). A aplicação tradicional consiste na eliminação de matéria orgânica biodegradável, tanto solúvel como coloidal, assim como a eliminação de compostos que contém elementos nutrientes: N e P (Derbyshire et al.,2007). É um método que oferece bons resultados, porém em virtude da elevada concentração de certos contaminantes, as bactérias sofrem uma mutação

em nível celular o que faz este método inviável. Além disso, como no caso dos métodos físicos, também se produz material (lodos residuais) aos quais se deve lhes dar um tratamento posterior (Terry et al.,2002).

Nos tratamentos químicos, um método altamente atrativo que se apresenta para a eliminação de nitratos é a redução catalítica, tanto os nitratos como os nitritos podem ser eliminados da água empregando um agente redutor como hidrogênio, ácido fórmico, dentre outros, empregando um catalisador (Strukul et al., 2000). Este processo também é conhecido como desnitrificação no qual o nitrato seguiria o mesmo caminho da reação que a desnitrificação biológica até a formação de nitrogênio gás. Entretanto, também aparece um produto indesejável, amônia. Portanto, o sistema catalítico é um dos fatores chaves para o desenvolvimento deste processo a alcançar a máxima seletividade até nitrogênio gás. Este processo utiliza catalisadores baseados em metais nobres suportados. O suporte mais estudado tem sido alumina ainda que também tenha sido utilizada sílica, óxido de titânio, óxido de zircônio, carvão ativado (Ilinich et al., 2003).

Compostos a base de flúor tem inúmeras aplicações na nossa sociedade. Uma importante aplicação do flúor é em pastas dentifrícias e a fluoretação da água de

abastecimento público, pois em quantidade adequada, é considerado benéfico à saúde humana (principalmente em crianças), promovendo o endurecimento da matriz mineral dos dentes e esqueleto, sendo eficaz na prevenção da cárie dentária, a primeira por recomendação médica e a segunda por recomendação legal (Peixoto, 1998).

A ingestão prolongada de teor adequado de flúor estabiliza o sistema esquelético através do desenvolvimento dos cristais de apatita, diminuindo a sua solubilidade (Wang et al., 2007). No entanto, o flúor em excesso pode ter efeitos deletérios na dentição que são devidos à sua absorção sistêmica durante o desenvolvimento do dente, resultando na má formação do osso, conhecida como fluorose dental, que é um aumento na porosidade do esmalte na superfície dentária. Essa porosidade, que é o resultado de uma hipomineralização do esmalte, pode ser vista em microrradiografias, principalmente na superfície do esmalte. (Fejerskov, 2007)

O excesso de flúor pode causar também fluorose esquelética (Harinarayan et al., 2006), fluorose nos tecidos não rígidos, como pele e nervos, distúrbios gastrointestinais, problemas no sistema nervoso, distúrbios urinários, problemas de infertilidade e abortos em mulheres, distúrbios cerebrais em crianças e problemas socioeconômicos como os observados na Índia (Das et al., 2003, Lv 2007a e Kamble

et al., 2007) e na China (Ayoob et al., 2007 e Sathish et al., 2007).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a concentração ótima de íons fluoreto é de 1,5 mg/L em água potável. No entanto, este nível não é estável e varia entre 0,7 e 1,25 mg/L, dependendo da temperatura média anual. A ingestão de água com quantidade em excesso de flúor (> 2 mg/L) causa fluorose dental. Acima de 4 mg/L pode conduzir a fluorose esquelética (Wang et al., 2007, Campos, 2005 e Castillo et al., 2007).

Os habitantes de cidades que possuem água fluoretada apresentam menor incidência de cáries dentárias. No Brasil, nem todas as cidades fazem uso de água fluoretada. No entanto, a maioria dos cremes dentais possuem flúor. Por esta e outras razões, deve-se tomar o devido cuidado quanto ao maior ou menor teor de flúor que ingerimos, uma vez que um excesso do mesmo pode causar sérios danos à saúde. Por exemplo, em concentrações entre 2 e 3 mg/L, o flúor causa o escurecimento dos dentes. Acima de 50 mg/L pode causar sérios efeitos de intoxicação. A ingestão de 150 mg de NaF (fluoreto de sódio) pode causar náuseas, vômitos, diarreia e dores abdominais agudas (Peixoto, 1998).

De acordo com Whitford (1996), além do consumo de água fluoretadas, contribuem para a ingestão crônica de

flúor o consumo de alimentos, bebidas, produtos odontológicos e determinados tipos de medicamentos. Também pode ocorrer mediante a exposição a vapores e gases industriais, caracterizando-se em uma doença ocupacional. Na fluorose industrial, os sintomas primários estão vinculados ao sistema músculo-esquelético, como restrição dos movimentos articulares e formação de exostose. Características radiológicas incluem formação de osso novo, osteoesclerose, calcificação e ou ossificação de ligamentos (Caroselli, 2006).

A concentração do flúor nas águas naturais é muito variada, desde níveis traço ($\mu\text{g/L}$), podendo chegar a concentrações de até 2.800 mg/L, como na África Oriental (Fawell et al., 2006; Gaciri et al., 1993). Sua concentração está diretamente vinculada a conjunto de fatores, tais como: temperatura, pH, presença ou não de complexos minerais, íons precipitados e colóides, solubilidade de minerais, capacidade de troca iônica de minerais, granulometria e tipo da litologia e o tempo de residência das águas (Apambire et al., 1997).

Os minerais que influenciam na variação da concentração hidrogeoquímica do fluoreto são a: fluorita, apatita, mica, anfibólio e certos tipos de argilas além da vermiculita. Destes, a fluorita é o principal mineral controlador da concentração do fluoreto em águas. É um mineral de baixa

solubilidade que compõem pedras ígneas e sedimentares. A presença de fluoreto também é comumente associado com atividade vulcânica. Águas térmicas, especialmente as de pH elevado, também são ricas em fluoreto. As concentrações de Ca, Na, hidroxilas e certos complexos iônicos podem alterar a taxa de dissolução dos fluoretos e na quantidade liberada na água. Elevadas concentrações de Na (sódio), proporcionam um aumento na solubilidade do fluoreto, resultando em águas contendo elevadas concentrações de fluoreto (>30 mg/L) (Panagoulas et al.,2006)

Além das fontes minerais naturais, transporte aéreo de poeira e liberação de aerossóis do mar podem introduzir na atmosfera quantidades consideráveis de partículas e gases contendo flúor.

Dentre as principais fontes antropogênicas, destacam-se as atividades de incineradores a carvão, fundição de alumínio e outros metais não-ferrosos, produção de superfosfatos e outros adubos minerais (Mirleam et al., 2002), fabricação de vidro e cerâmica (Almeida et al., 2001; Fortes et al., 2003; Oliva et al., 2005) e enriquecimento de urânio (Sathish et al., 2007).

O flúor é encontrado na atmosfera principalmente na forma de ácido fluorídrico (HF) ou tetrafluoreto de silício, sendo o mais fitotóxico dos poluentes atmosféricos, pois

pode causar injúrias em espécies suscetíveis em concentrações atmosféricas de 10 a 1.000 vezes menor (menos que 1 mg/L) que outros poluentes, como o ozônio, o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio (Chaves et al., 2002). Em áreas não industriais, a concentração de fluoreto no ar é tipicamente baixa (0,05–1,90 $\mu\text{gF}/\text{m}^3$). Em áreas onde carvão contendo fluoreto é queimado ou fertilizantes de fosfato são produzidos ou usados, a concentração de fluoreto no ar é maior. (Fawell et al., 2006)

Nas precipitações atmosféricas, a concentração de flúor varia de 1 a 1.000 mg/L. Em áreas industriais, pode atingir 10 mg/L, tendo em vista que o flúor gasoso é emitido sob formas prontamente hidrolisáveis. Nas plantas, o flúor é absorvido principalmente pelas folhas, podendo ocorrer absorção da solução do solo pelas raízes, mas somente em solos muito ácidos ou arenosos. Na forma gasosa, penetra nos tecidos, sobretudo através dos estômatos e, em menor proporção, pela cutícula e lenticelas de ramificações. Em solução, o flúor é absorvido por toda a superfície foliar, chegando até as margens e o ápice por meio da corrente transpiratória, onde é acumulado, promovendo injúrias (Chaves et al., 2002).

É sabido que as emissões de fluoretos são responsáveis por doenças respiratórias, corrosão de materiais, perda do

brilho de vidros, toxicidade para plantas (ex. pinheiros, parreiras, aveia, trigo, etc.) com implicações na cadeia alimentar humana e chuvas ácidas. (Oliva et al., 2005)

Muitos métodos têm sido aplicados na remoção do excesso de fluoreto em água potável. Um dos mais difundidos é a precipitação química onde são utilizados sais de cálcio e alumínio, resultando na formação de precipitados de fluoreto ou simultânea co-precipitação de fluoreto com um consequente precipitado. Sua limitação está vinculada à elevada probabilidade de contaminação da água potável devido a presença de substâncias químicas indesejáveis e a geração de resíduos sólidos (Sathish et al., 2007; Eskandarpour et al., 2008). Outros processos, como os baseados no emprego de membranas (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise, diálise), apesar da elevada eficiência, apresentam-se inviáveis economicamente (são caros e com elevados custos de manutenção) (Sathish et al., 2007).

Os processos adsorptivos apresentam-se como uma alternativa viável para a remoção de fluoreto de águas, pois associam elevadas taxas de remoção a baixos custos operacionais. Neste sentido, nos últimos anos a atenção dos cientistas tem sido focada ao estudo de diferentes tipos de materiais adsorventes naturais ou sintéticos, como alumina (Ayoob et al., 2008; Ayoob et al., 2007), alumínio,

carvão, cinzas, zeólitas, calcário, argila da China, bentonita (Mahramanlioglu, et al., 2002), caulinita, hidroxiapatita, carvão de osso (Castillo et al., 2007), zircônio impregnado a fibra de carbono, (Eskandarpour et al., 2008), quitosana (Kamble et al., 2007), zircônio (IV) impregnado com fibra de colageno (Sathish et al., 2007; Liao et al., 2005), biomassa (Sinha et al., 2003) e hidróxidos duplos lamelares (HDL). (Wang et al 2007; Lv, 2007a; Das et al., 2003; Lv et al., 2006; Lv et al 2007b; Parker et al., 1995).

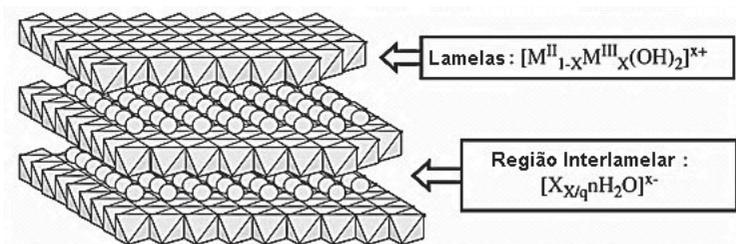
Hidróxidos Duplos Lamelares

O termo “Hidróxidos Duplos Lamelares” (Martin & Pinnavaia, 1986) designa hidróxidos duplos constituídos pela presença de dois cátions metálicos em camada do tipo brucita (mineral natural de $Mg(OH)_2$), contendo espécimes aniônicas em um domínio interlamelar para compensação de deficiência de carga negativa na camada (Crepaldi & Valim, 1998). Geralmente, os cátions metálicos são um bivalente e outro trivalente. Contudo, há relatos de literatura que reportam HDL's contendo cátions com outras combinações de carga (Zr^{4+} e Li^+) (Taylor, 1984; Serna et al., 1982), metais idênticos em estados de oxidação diferentes (Fe^{2+} - Fe^{3+} , por exemplo) (Marangoni, 2005) e um misto de cátions com cargas iguais ($Cu,Zn-Al-CO_3$, por

exemplo) (Santos & Correa, 2011). Além disso, quando se refere aos hidróxidos duplos lamelares também é usado o termo “composto do tipo hidrotalcita” (Crepaldi e Valim, 1998). Tal fato acaba por gerar confusões de referências na literatura. Como, por exemplo, Frost e Musumeci (2006) trata HDL como sinônimo de Hidrotalcita. Entretanto, como já descrito anteriormente, o termo HDL é “geral”, refere-se a hidróxidos duplos com dois cátions metálicos e ânions nas lamelas. Já a Hidrotalcita é um HDL natural que tem como cátion bivalente o Mg^{2+} , como cátion trivalente o Al^{3+} e ânion interlamelar o CO_3^{2-} (Martin & Pinnavaia, 1986), cuja simetria é romboédrica (simetria hexagonal: manasseíta). O uso de denominações como os empregados para as argilas naturais (hidrotalcita, piroaurita, etc.) não é recomendado no caso de materiais sintéticos, pois estas últimas não apresentam composição bem definida como as naturais. Entretanto, o termo “argilas aniônicas” pode ser aplicado tanto para o material natural como o sintético (Crepaldi & Valim, 1998).

A fórmula geral tanto para as camadas tipo brucita, como para região interlamelar de um Hidróxido Duplo Lamelar é ilustrada na Figura 1 (Forano, et al., 2006).

Figura 1 – Representação Estrutural dos Hidróxidos Duplos Lamelares: fórmula geral das camadas fórmula geral do domínio interlamelar.
Adaptado de Forano et al. (2006)



As formas em que um determinado sistema de HDL é representado são diversas. Entretanto, a forma mais comum é $M^{2+}-M^{3+}-A^y-$. Tal notação geralmente é modificada quando se tem um sistema onde há mais de um cátion bivalente ou/e trivalente, podendo variar dependendo do autor.

Os cátions divalentes podem ser: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} . Já os cátions trivalentes podem ser: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , V^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} e Sn^{3+} . Como citado anteriormente, há relatos de HDLs contendo Zr^{4+} e Li^+ . HDLs com Ti^{4+} também são relatados, mas tal ocorrência vem sendo bastante refutada pela literatura (Intissar et al, 2007). Tais combinações esporádicas (monovalente e tetravalente) só existem para argilas aniônicas sintéticas, ou seja, não há relatos de tal ocorrência naturalmente (Forano et al., 2006)

O limite da razão M^{2+}/M^{3+} depende da diferença dos raios iônicos entre o par de cátions constituinte da camada. Tal razão pode chegar a 3,5 para o Mg-Al-HDL e 12,9 para Mg-Ga-HDL (Allmann, 1968), valores maiores geram uma distorção no octaedro e conseqüente instabilidade. HDLs com razão M^{2+}/M^{3+} muito pequena ($\ll 1,0$) gerariam um aumento no número de octaedros contendo M^{3+} . Devido à impossibilidade de ligações $M^{3+}-OH-M^{3+}$ (Stanimirova, 2004) não se pode ter octaedros contendo M^{3+} vizinhos, por conta da carga da hidroxila (ânion monovalente) (Brindley & Kikkawa, 1979).

A região interlamelar de um HDL se apresenta de forma bem definida, cujas distâncias interlamelares estão em torno de 0,3 - 3 nm (Yang et al, 2002), contendo ânions e moléculas de água livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas, tais espécimes (ânions e água) estão dispostos de forma bastante desordenada se comparadas às camadas positivas (Belloto et al., 1996). Os HDLs contêm uma rede de moléculas de água nas galerias entre as camadas que são hidrogênios ligados à rede hospedeira e um a outro, através de complexação ou ligações de hidrogênio, sendo também vizinhas do ânion compensador de carga (Mehrotra, 1992).

Um aspecto importantíssimo quanto o espaço interlamelar é a orientação que determinados ânions podem adquirir. Quando ânions interlamelares interagem com as camadas, modificações de dinâmica molecular são esperadas (Forano et al., 2006), podendo formar camadas duplas, aumentando assim o espaçamento basal mais que o teoricamente esperado (Reis, 2009). Espaçamentos basais muito curtos podem ser obtidos com a intercalação de ânions volumosos, por causa da orientação plana que esses adquirem, por exemplo, $V_{10}O_{28}^{6-}$ (Otero et al, 2012). Dados de difração de raios X (DRX) também úteis para conhecimento sobre a forma que os ânions interlamelares se encontram arranjados nos domínios suscetíveis. Por exemplo, caso o segundo pico de difração possua a metade do espaçamento basal do primeiro, implica que o ânion interlamelar está arranjado verticalmente (Drezdson, 1988). Além disso, a intercalação de determinados ânions em HDLs diminui a simetria dessas espécimes, no caso do HDL Mg-Al acontece para CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e ClO_4^- (Iyi et al., 2011). A Tabela 1 ilustra alguns ânions intercaláveis em HDLs. Íons carbonato apresentam extrema afinidade pelos HDLs, logo são os que apresentam maior capacidade de estabilização da estrutura lamelar. A capacidade de estabilização da estrutura lamelar está intimamente ligada à densidade de carga do ânion, raio

iônico e geometria, pois de tais fatores depende a atração eletrostática existente entre as lamelas e o ânion (Roy et al., 1992). A ordem de afinidade para alguns ânions inorgânicos mais comuns é a seguinte (Miyata, 1975; Miyata, 1983; Miyata, 1973): $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$.

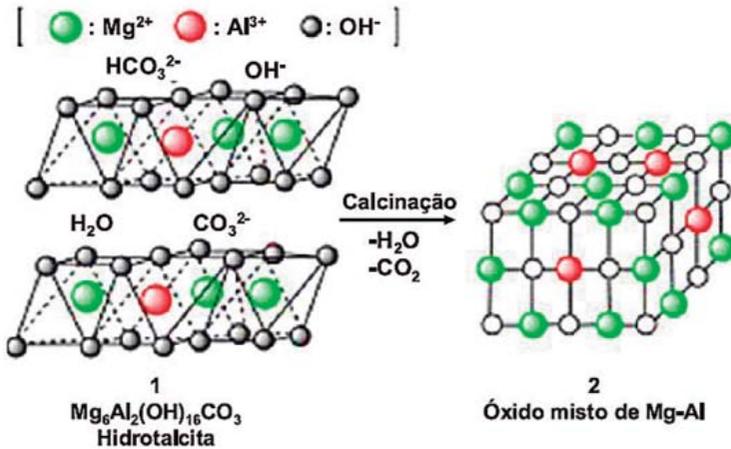
Tabela 1 – Ânions intercaláveis em HDLs.
Adaptado de Naime Filho et al. (2009)

Tipo	Espécimes
Haletos	F, Cl, Br, I
Oxoânions não-metálicos	BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- .
Oxoânions metálicos	VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, etc.
Complexos de metais de transição aniônicos	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$, etc.
Ânions orgânicos	CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, etc.
Polímeros Ânionicos	PSS, PVC, etc.
Biomoléculas	Peptídeos, ATP, etc.

Alguns hidróxidos duplos lamelares apresentam uma propriedade denominada “efeito memória” (Batiani et al., 2004), que consiste na regeneração da estrutura inicial de um material após ser submetido à decomposição térmica.

Em HDLs calcinados, em temperaturas próximas a 500°C, ocorre a decomposição dos ânions interlamelares e a quase completa desidroxilação do material, acarretando assim a perda da estrutura lamelar (confirmada por dados de difração de raios-X, através da ausência dos planos de difração 003, 006, 009). Decorrente deste processo é formada uma solução sólida de um hidróxido-óxido duplo de M^{2+} e M^{3+} (Chibwe et al., 1989), um composto tipo periclásio. A Figura 2 ilustra a mudança estrutural ocorrida no processo de calcinação (Reis, 2009).

Figura 2 – Estrutura antes da calcinação (1) e depois de calcinada (2). Adaptada de Reis (2009)



Uma simples adição em água ou exposição à atmosfera do óxido formado é possível efetuar a reconstrução da estrutura do hidróxido duplo lamelar. Entretanto, a ocorrência do “efeito memória” depende da formação devida do óxido misto (Stanimirova et al., 2004). Em faixas de temperatura muito altas (próximo a 1000°C), ocorre a formação de um composto tipo spinélio (Velu et al., 1999) , que é estável em condições ambiente, logo, neste estágio, não é possível a ocorrência da regeneração da estrutura lamelar.

A regeneração decorrente da exposição à atmosfera deve-se à adsorção de umidade e CO₂ do ar atmosférico (Rodrigues, 2007). Quando adicionado em água, o ânion carbonato é proveniente da dissolução do CO₂ atmosférico no solvente (Wang, 2007) .

Os únicos sistemas de HDLs em que foram demonstradas a possibilidade do efeito memória em solução aquosa ou submissão à atmosfera foram: Mg-Al, Zn-Cr e Zn-Al (Kooli et al., 1997; Wang et al., 2007), provavelmente porque esses são os HDLs que mais facilmente podem ser obtidos com alto padrão de cristalinidade em laboratório. Contudo, dificuldades relacionadas à reprodutibilidade de resultados foram encontradas para os HDLs contendo Zn²⁺ (Renaudin, 2000). Para reconstrução de HDLs contendo Ni²⁺ é necessário que tais materiais sejam submetidos a

um tratamento hidrotérmico (Kooli et al., 1997; Sato et al., 1988; Tichit, 2002).

Repetidos ciclos de calcinação-hidratação causam a diminuição da quantidade de M^{3+} nas camadas do tipo brucita, logo, a diminuição da carga superficial ocasiona a perda da possibilidade de intercalação do ânion no espaço interlamelar. Além disso, repetidos de calcinação/regeneração ocasiona a existência da fase do óxido misto, mesmo quanto o material é submetido “regeneração” (Hibino et al., 1998) .

O “efeito memória” também é muito utilizado para obtenção de HDLs com outros ânions interlamelares.

Os HDLs podem remover uma grande variedade de contaminantes tóxicos a partir de matrizes ambientais a partir de troca iônica, reconstrução e adsorção.

Como exemplos, temos a aplicação de HDLs para a remoção de 2,4,6-trinitrofenol (Hermosin et al., 1996) e do ácido 2,4-diclorofenóxiacético (pesticida) (Legrouri et al., 1999) por troca iônica. Podemos citar também a remoção de ânions simples que são responsáveis pela eutrofização de áreas de mananciais como fosfatos, cloretos e nitratos (Das et al., 2003; Frost et al., 2006). Além disso, é possível a remoção de espécimes contendo metais de transição, como

Cr^{6+} (You et al., 2001). Há experiências relatando também a remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , onde tais espécimes substituem o M^{2+} existente na camada do HDL (Kormaneni et al., 1998). Através da hidrofobização de HDLs também é possível à remoção de poluentes apolares e espécimes não iônicas (Villa et al., 1999; Otero et al., 2012). A adsorção de gases nocivos como CO_2 e H_2S através de HDLs é outra aplicação bastante trabalhada (Yamamoto et al., 1995; Yong et al., 2001). Experiências utilizando HDLs para a drenagem de ácidos em minas e disposição de dejetos radioativos também são relatadas na literatura (Forano et al., 2006; Frost et al., 2006).

Síntese dos adsorventes - HDLs

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados de diversas composições, um exemplo de síntese da HDL a base de Al e Mg com CO_3^- é a seguinte:

Preparam-se duas soluções, A e B.

A solução A consiste de uma mistura de 18,89 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 25,65 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 71,7 g de H_2O destilada (relação Mg/Al = 2).

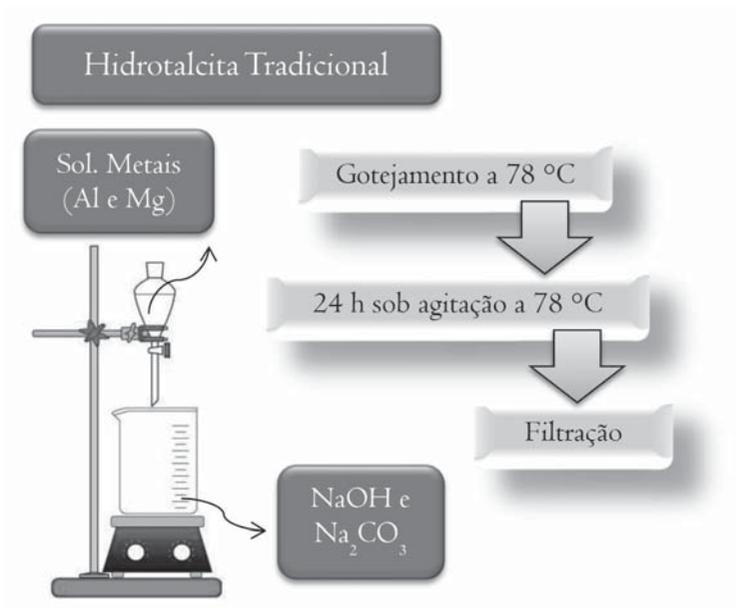
Já para a solução B foram pesadas 14,11 g de Na_2CO_3 , 10,10 g de NaOH e 113,30 g de H_2O destilada.

A solução A foi adicionada lentamente, por gotejamento, na solução B sob agitação magnética a 78 °C, sendo que essa temperatura foi mantida com o auxílio de um controlador externo de temperatura com precisão de 0,2 °C. Ocorreu a formação de um gel branco (pH = 10) que foi mantido 24 horas sob agitação nessa temperatura. Após, o gel foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até

atingir pH próximo a 7. Posteriormente, o sólido foi seco em estufa a 80 °C.

A Figura 3 apresenta um esquema dessa síntese:

Figura 3 – Esquema da síntese da Hidrotalcita (HDL Al, Mg, CO₃⁻)

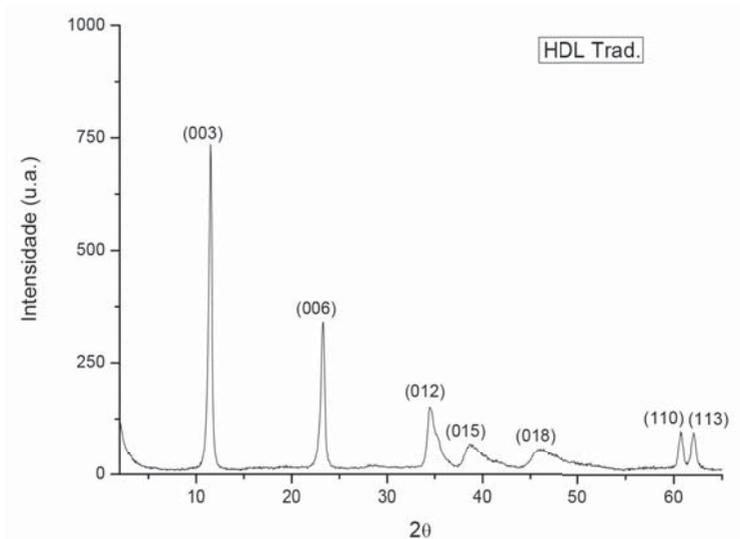


O material preparado pode ser caracterizado por várias técnicas complementares, tais como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análises textural por adsorção de nitrogênio, análises química, análises térmicas

entre outras. Mas a mais importante para verificar se a síntese do adsorvente realmente ocorreu é a difração de raios X, onde verificaremos estrutura cristalina do material.

A seguir, na Figura 4, apresentamos um difratograma de raios X típico destes material. O material estando bem sintetizado apresentará este perfil de picos no difratograma, nestas posições e intensidades relativas.

Figura 4 – Difratograma de raios X de um HDL (Al, Mg, CO₃⁻)



O material deve ser utilizado na forma calcinada, após a utilização (saturação da capacidade de troca aniônica)

o mesmo poderá ser regenerado através de uma nova calcinação.

A calcinação ocorre a temperaturas de 450°C. O material se transforma em óxidos, e através do “efeito memória” em solução aquosa voltará a se transformar em HDL e voltará a ter capacidade de adsorção de íons fluoretos e nitratos.

Testes de adsorção em batelada

Em testes pré-eliminatórios realizados no projeto, observamos que alta capacidade de adsorção de fluoretos e nitratos. Os testes de adsorção de fluoretos já havia sido estudado por nosso grupo e estão publicados nos trabalhos de Detoni et al, 2007 e Batistella et al 2011. Estes estudos mostraram que o material mais eficiente para a remoção de fluoretos é a hidrotalcita, que são hidróxidos duplos lamelares (HDL) a base de Al e Mg.

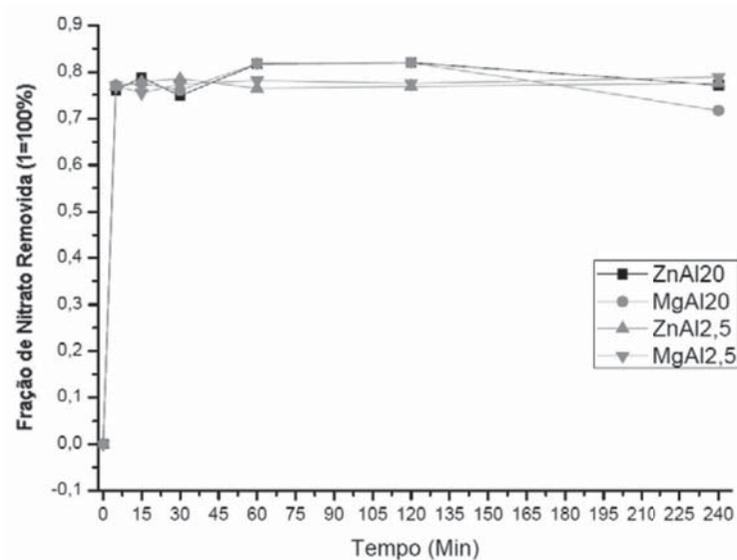
Os ensaios de cinética de adsorção de nitrato em HDLs calcinados se processaram em intervalos de tempo de 5 min, 15 min, 30 min, 1h, 2h, 4h. Tais ensaios foram executados em batelada, onde a amostra aquosa e o adsorvente foram submetidos a constante agitação com 200 rpm em uma mesa agitadora. A razão solução/adsorvente foi de 500:1. Tal quantidade é proporcional a 2g para cada 1L de solução, cuja concentração de nitratos era de 1000 ppm. A quantificação de nitrato nas amostras foi detectada através de espectroscopia ultravioleta, através da absorbância em

205 nm, conforme o método descrito por American Public Health Association (1999).

Os resultados de cinética de adsorção apontaram que as amostras de adsorvente utilizadas apresentam um rápido poder de remoção do ânion em questão, sendo assim, a saturação foi atingida em um intervalo de tempo pequeno, logo, ensaios com intervalos de tempo muito grande (>4h) foram considerados irrelevantes, uma vez que refletiriam continuidade do equilíbrio atingido em intervalos de tempo bem inferiores.

A Figura 5 ilustra a um comparativo das curvas cinéticas de remoção de nitrato por diferentes HDLs. Conforme pode ser devidamente visualizado, todas as amostras apresentaram uma dinâmica de adsorção semelhante no tempo de contato de 5 minutos, rápida adsorção em quantidade de 76-77% de remoção de nitrato nesse curto espaço de tempo.

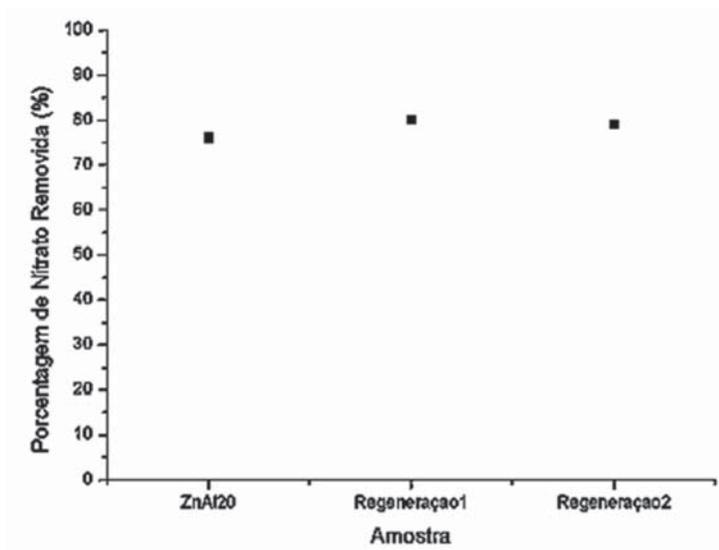
Figura 5 – Cinética de Remoção de Nitrato pelas amostras utilizadas nesse estudo



Regeneração e aplicação do adsorvente em processos sucessivos

Para evidenciar a propriedade de reutilização do adsorvente em processos sucessivos, amostras do HDL Zn-Al foram submetidas ao processo de regeneração, que consiste na calcinação do material após o ensaio de adsorção de nitratos. A Figura 6 mostra os dados obtidos com neste estudo

Figura 6 – Remoção de Nitrato pelo Adsorvente Regenerado



Os dados ilustrados na Figura 6 apontam que o material não perdeu capacidade adsorptiva com os processos de adsorção-regeneração-adsorção. Tais resultados apontam que o adsorvente manteve o potencial similar em todas as etapas empreendidas.

Ensaio em fluxo contínuo

O Adsorvente tipo hidrotalcita disponível comercialmente, após um simples tratamento com HCl pode ser empregado em sistemas de purificação de água como meio filtrante.

Porém para um bom funcionamento de um sistema de filtração deve ter cuidado com os seguintes aspectos:

Pré tratamento da água;

Vazão de funcionamento e a construção do filtro;

Tempo de utilização do filtro e parâmetros a serem definidos

Pré-tratamento da água

O tratamento de água envolve diversas etapas de purificação, as principais visam a remoção de sólidos suspensos e dissolvidos e tratamento contra presença de micro-organismos.

Essas etapas em estações de tratamento de água (ETA) usam em sua maioria etapas de coagulação-filtração para

sólidos e cloro para destruir os micro-organismos. E é comprovado que essas etapas não removem significativamente poluentes como nitratos.

Porém, para tratamentos de remoção de nitrato e poluentes mais difíceis (tratamentos terciários) faz necessário a remoção prévia desses sólidos e organismos. Isso porque, mesmo quando a fonte de captação é subterrânea, esses poluentes podem diminuir a capacidade e/ou inutilizar o filtro construído para a remoção de nitratos.

No modelo desenvolvido aproximadamente 30 g de adsorvente (carga do purificador) conseguem tratar adequadamente a água contaminada com nitratos. Porém ele terá a eficiência comentada, apenas se a água estiver livre de demais poluentes.

Construção do filtro e vazão de funcionamento

Vazão é caracterizada como o volume de líquido que escoar por uma área em um espaço de tempo. Geralmente é expressa em metros cúbicos por segundo (m^3/s) ou ainda litros por minutos (L/min).

Em sistemas de filtração o volume de líquido que atravessa o meio filtrante é dimensionado pela vazão. Assim, quanto mais rápido o líquido atravessar a área do filtro

menor o contato dos poluentes contidos na água com o sólido filtrante. A eficiência do filtro então é dependente da vazão de entrada. Por isso, é imprescindível a medições das vazões e a manutenção dentro dos valores estabelecidos por projeto. Há também uma importante correlação da vazão com a velocidade que em alguns casos pode auxiliar o estabelecimento dos valores de projeto.

Equação da Continuidade:

$$Q = V \cdot A$$

$$Q = \text{Vazão (m}^3/\text{s)}$$

$$V = \text{Velocidade (m/s)}$$

$$A = \text{área (m}^2\text{)}$$

Construíram-se dois filtros para a remoção de nitratos com fluxo contínuo, um primeiro filtro adaptando um sistema de purificação de água comercial só para realizar os estudos das variáveis do sistema e um segundo filtro de construção totalmente caseira, com tecnologias simples que possam ser facilmente transferidas a comunidade.

O primeiro filtro construído usou um modelo utilizado no sistema Aquabelle de purificação de água de marca

Lorizzete. Esse sistema foi escolhido devido ao seu fácil acesso e custo baixo. Porém faz necessário a manutenção da vazão máxima de entrada, (0,8 L/min), que foi determinada pelo fabricante. Quando usado vazões superiores esse valor, a capacidade de filtração não será a mesma.

A construção de um filtro para remoção de nitrato baseia-se no princípio da substituição do sólido presente no filtro comercial citado pela hidrotalcita.

O sistema conta com a purificação em três estágios. Uma micro retenção obtida pelo processo Melt Blown com polipropileno compactado para retenção de limo, barro e ferrugem. A segunda etapa envolve o fluxo em meio filtrante de carvão ativado com partículas coloidais de prata, e uma terceira uma camada filtrante. O carvão deve ser substituído pelo HDL mantendo os outros processos que servirão de pré-tratamentos sobressalentes aos feitos em ETA.

Para manutenção do tempo de contato, a vazão de entrada deve ser mantida dentro do intervalo estipulado em projeto e o volume do sólido filtrante de ser o mesmo. A seguir apresenta-se na Figura 7 esquemas do filtro comercial.

Figura 7 – Esquema do purificador comercial com suas medidas

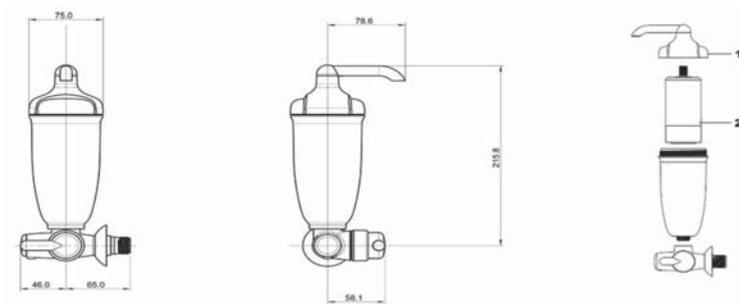
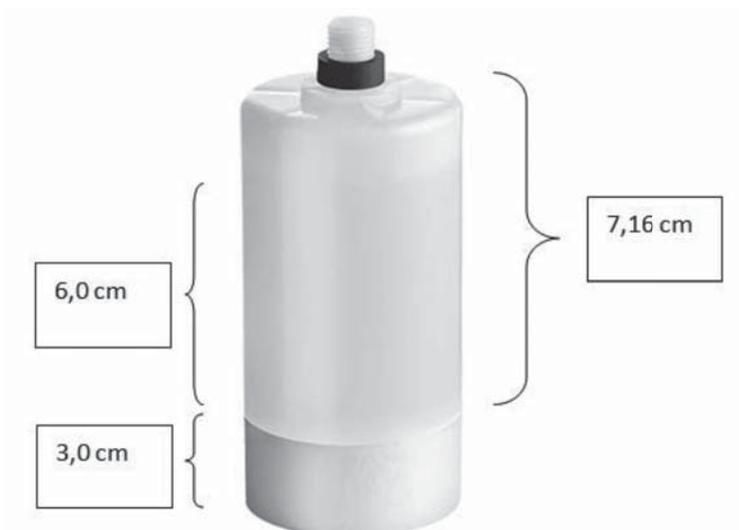


Figura 8 – Foto do filtro com suas dimensões



Com base nas dimensões foi encontrado experimentalmente o volume de carvão dentro do filtro comercial:

$$\text{Diâmetro} = 5,2 \text{ cm}$$

$$\text{Volume do filtro} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$$

$$\text{Volume do filtro} = (3,14 \cdot (5,2)^2/4) \cdot 6 = 127,36 \text{ cm}^3$$

Com o auxílio de vidrarias foi calculado o volume da massa de carvão presente dentro do filtro:

$$\text{Massa de carvão} = 63,470 \text{ g}$$

$$\text{Diâmetro da vidraria} = 5 \text{ cm}$$

$$h \text{ (altura) registrada pela massa de carvão} = 5 \text{ cm}$$

$$\text{Volume ocupado pelo carvão} = (3,14 \cdot (5,0)^2/4) \cdot 5 = 98,13 \text{ cm}^3$$

Desta forma identifica-se que o filtro funciona com aproximadamente 77,05 % de preenchimento com carvão. Essa a quantidade (volume em cm^3) que deve ser a máxima empregada de material adsorvente, o que significa uma massa de 16,3 g de HDL.

A Figura 9 mostra uma foto da remoção e troca do sólido filtrante.

Figura 9 – Remoção e troca do sólido filtrante



Um exemplo de sistema (Figura 10 e 11) foi montado empregando uma caixa reservatório de água, tubulação, torneiras e filtro. Esse sistema simula o uso doméstico do filtro. No caso de uso de águas de poços artesianos, a mesma deverá ser bombeada até o reservatório. E equações da hidráulica servirão para montar um sistema para alimentar o filtro com a vazão adequada.

Figura 10 – Esquema do sistema de fluxo contínuo com as dimensões

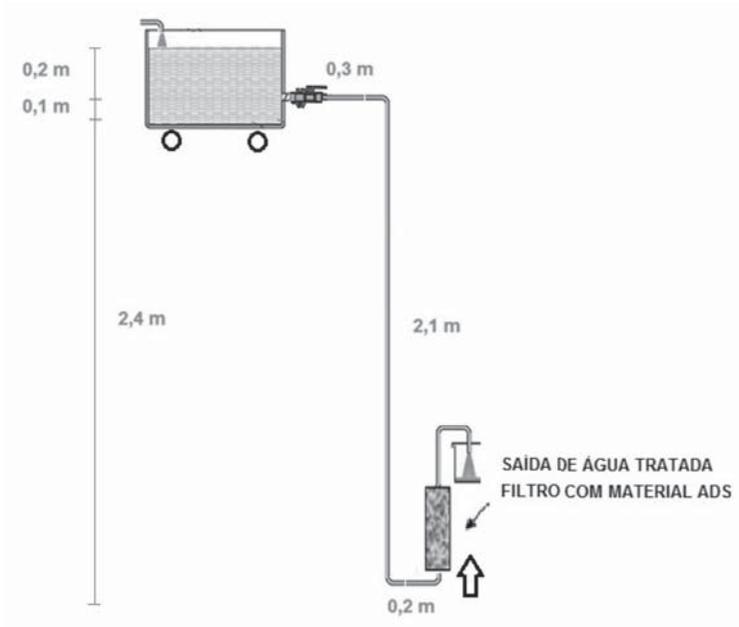


Figura 11 – Foto do sistema de fluxo contínuo montado



Tempo de utilização do filtro e parâmetros a serem definidos

O funcionamento do filtro baseia-se na eficiência necessária de remoção visando tornar a concentração de nitratos na água dentro dos valores estipulados de potabilidade.

Tomando como ponto de partida a utilização dos dados encontrados em ensaios de bateladas, para a hidrotalcita a capacidade máxima de adsorção para Nitratos foi de 400 mg por grama de HDL. Indicando que este material tem alta capacidade de adsorção. Entretanto, sabe-se que a eficiência da adsorção está relacionada com a concentração inicial de nitratos, sendo mais difícil a remoção para teores baixos.

Por outro lado, sistemas em fluxo (contínuo) são diferentes de sistemas em bateladas, sendo necessários para avaliar a eficiência da remoção, o estudo de certos parâmetros, tais como: vazão da água, granulometria do adsorvente e quantidade de adsorvente.

Para estes ensaios foi utilizada uma hidrotalcita comercial previamente calcinada e tratado com ácido clorídrico (HCl) e água da torneira com aproximadamente 60mg/L de nitrato.

Preparação da hidrotalcita

Para os ensaios de fluxo contínuo foi utilizada uma hidrotalcita comercial (hydrotalcite, synthetic – SIGMA-ALDRICH, Prod. 652288) que foi previamente tratado com ácido clorídrico (HCl):

A hidrotalcita comercial foi calcinada a 450 °C durante 6 horas. 20 gramas desta hidrotalcita calcinada foram tratadas com 1 L de uma solução de HCl 0,1 mol/L por 1h sob agitação, posteriormente foi separada por filtração e seca a 60°C.

Estudo do tamanho de partícula

A hidrotalcita calcinada e tratada com HCl foi pastilhada e peneirada, obtendo-se desta forma 3 tamanhos diferentes de partículas:

- Partículas menores de 600 μm .
- Partículas com tamanhos entre 600 μm e 1 mm.
- Partículas maiores a 1 mm.

Ensaio com estes três tamanhos de partículas foram realizados, variando-se a massa e a vazão da água.

A água empregada foi água da torneira que contém aproximadamente 60mg/L de nitrato.

Nos testes realizados com as partículas menores de 600 μm , ocorreu um tamponamento do filtro não permitindo a saída de água, por esta razão este tamanho de partícula foi rejeitado.

Os ensaios empregando o adsorvente com tamanho de partículas entre 600 μm e 1 mm, foram realizados variando a vazão de água. As Figuras 12 e 13 a seguir apresentam os resultados obtidos com a vazão média e a massa utilizada de HDL.

Figura 12 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,261mL/s empregando 16,309g de HDL com partículas entre 600 μm e 1 mm

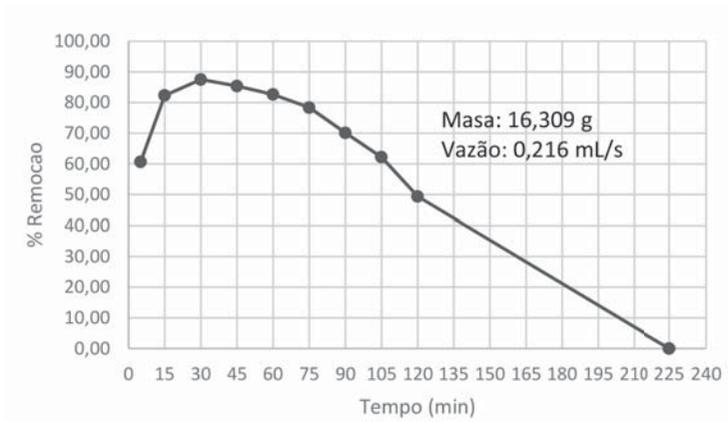
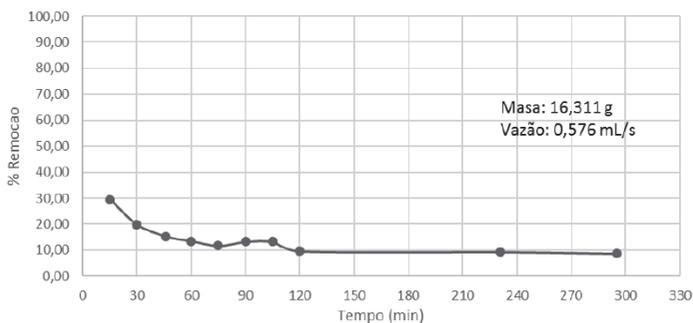


Figura 13 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,576mL/s empregando 16,311g de HDL com partículas entre 600 µm e 1 mm

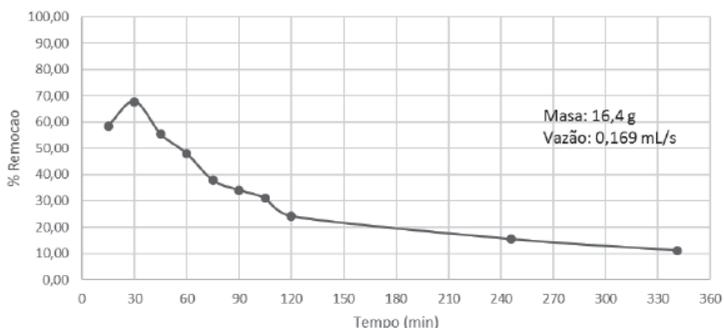


Analisando estes resultados, pode-se observar que a remoção é maior quando se utiliza taxas de vazão mais baixas, perto de 0,2 mL /min.

Foram realizadas análises químicas da água tratada (que passou pelo filtro) e observou-se um aumento no teor de Al e Mg. Foram obtidos valores em torno de 0,2 a 0,3 mg/L de Al, sendo que o valor permitido para água potável é de 0,2 mg/L. Provavelmente está ocorrendo uma lixiviação do Al e Mg presentes na hidrotalcita. Após o uso, o material sólido estava parcialmente dissociado, facilitando a lixiviação do Al e Mg. Estes resultados indicam que esta granulometria não é adequada para o uso no filtro.

A Figura 14 apresenta os resultados para os ensaios empregando HDL com partículas com tamanho acima de 1 mm.

Figura 14 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,169mL/s empregando 16,4g de HDL com partículas acima de 1mm



Após o teste, observou-se que o adsorvente estava na mesma granulometria inicial, não ocorreu a dissociação e conseqüentemente não ocorreu a lixiviação de Al e Mg como comprovado pelas análises químicas. Estes resultados indicam que a granulometria correta para os testes é partículas com tamanho acima de 1 mm.

Estudo da quantidade de adsorvente e vazão de água

Ensaio com a fração de partículas maiores que 1mm, foram realizados empregando quantidades maiores de adsorvente, preenchendo totalmente o filtro. A vazão da água foi estudada.

Uma vez definido que o tamanho de partícula ideal é acima de 1 mm, se aumentou a massa de HDL utilizada de forma a preencher completamente o filtro. A massa total de HDL que pode receber o filtro é aproximadamente 30 gramas para a granulometria de 1mm.

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os resultados dos testes a diferentes taxas de vazão.

Figura 15 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,103mL/s empregando 29,85 g de HDL com partículas acima de 1mm

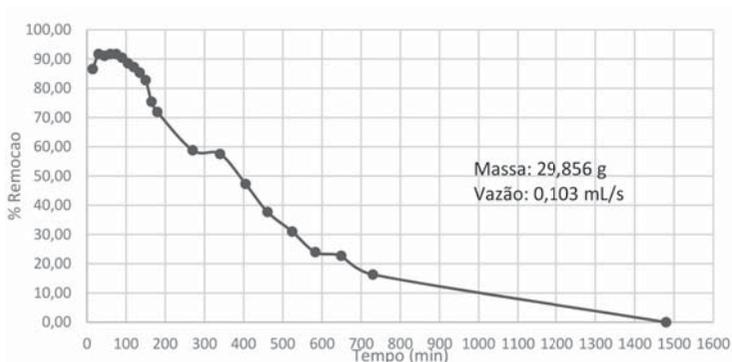
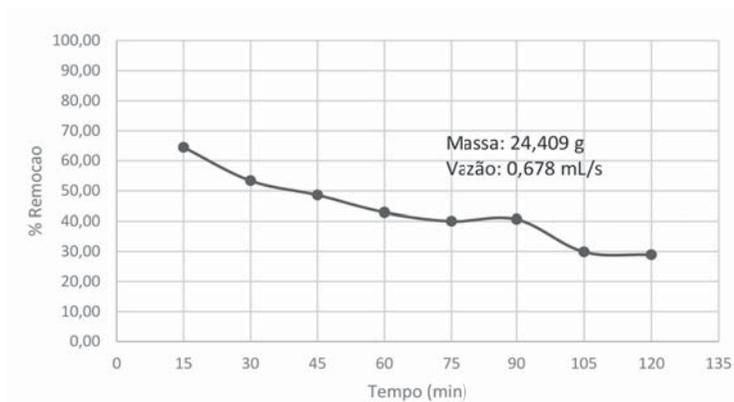


Figura 17 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,678mL/s empregando 24,4g de HDL com partículas acima de 1mm



O HDL manteve sua granulometria após os testes, sem ser dissociado e conseqüentemente não ocorreu a lixiviação de Al e Mg. Além disso, a maior quantidade de adsorvente proporcionou obviamente maiores porcentagens de remoção durante um tempo de uso maior. Mais uma vez se comprovou que a taxa de vazão deve ser baixa para obter os maiores valores de remoção.

Observa-se que com uma taxa de vazão de aproximadamente 0,1 mL/s são obtidos % de remoção aceitáveis até as 10 h de utilização do filtro com o HDL.

Estudo da regeneração do adsorvente

Foram avaliados diferentes métodos de regeneração do adsorvente usado:

1. O HDL usado foi lavado, separado por filtração e seco a 60°C. O material foi novamente pastilhado e a fração com partículas acima de 1mm foi separada.
2. O HDL usado foi seco a 60°C e calcinado a 250°C por 6h (simulando um forno caseiro). Posteriormente foi peneirado, separando a fração acima de 1mm.
3. O HDL usado foi seco a 60°C, calcinado a 450°C em mufla. Posteriormente foi peneirado, separando a fração acima de 1mm.
4. O HDL usado foi lavado, separado por filtração, seco a 60°C. Posteriormente foi tratado com HCl, separado por filtração e seco a 60°C.
5. O HDL usado foi lavado, separado por filtração e seco a 60°C. Posteriormente foi calcinado a 450°C em ar e em seguida tratado com HCl, separado por filtração e seco a 60°C.

Foram testados diferentes métodos de tratamento da Hidrotalcita usada na remoção de nitratos visando a reutilização da mesma em uma nova remoção. As figuras

a seguir apresentam os resultados de remoção de nitratos empregando o HDL original e depois de tratado segundo cada método. Como para cada ensaio foi empregado determinada quantidade de HDL e vazão de água, cada método será apresentado separadamente (todos na granulometria de 1mm).

A Figura 18 apresenta os resultados do Método 1, onde o HDL usado foi lavado, separado por filtração e secada a 60 °C. Observa-se que o método de regeneração não foi eficiente. Em virtude disso, no segundo método o material foi somente calcinado a 250°C por 6h. A Figura 19 apresenta estes resultados, onde se observa que este segundo tratamento também não foi eficiente. O terceiro método, o HDL é seco a 60°C e posteriormente calcinado a 450°C, observa-se uma pequena melhora (Figura 20).

Figura 18 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 1,88mL/s empregando 13g de HDL com partículas acima de 1mm. HDL tratado pelo método 1

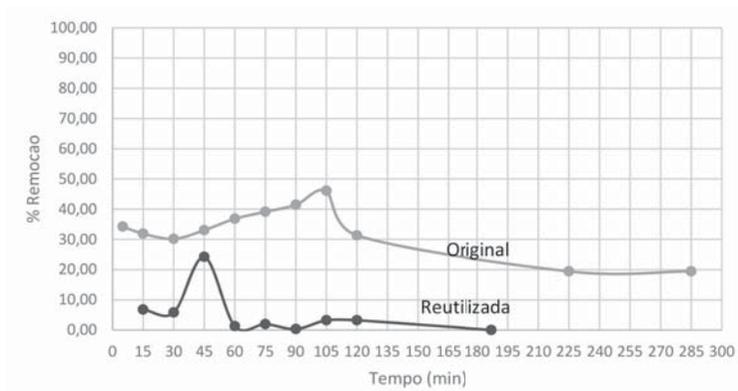


Figura 19 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,79mL/s empregando 8,6g de HDL com partículas acima de 1mm. HDL tratado pelo método 2

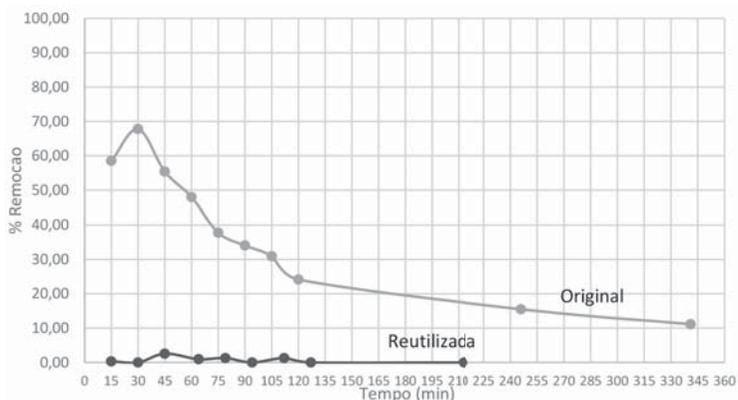
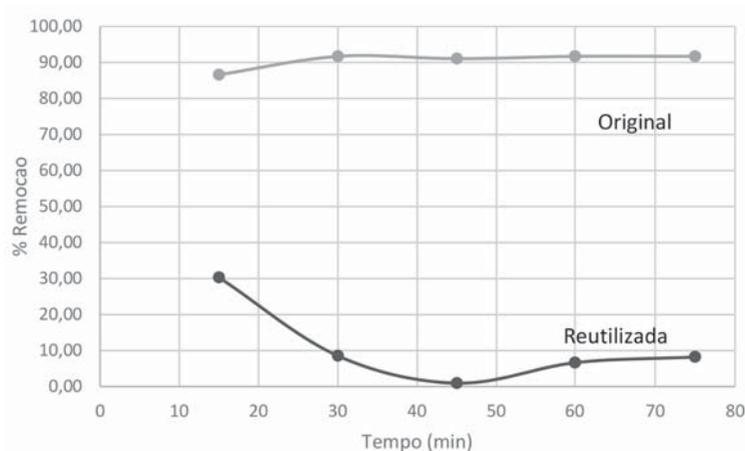


Figura 20 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 3,23 mL/s empregando 18 g de HDL com partículas acima de 1mm. HDL tratado pelo método 3



Acredita-se que ao tratar termicamente os HDL, o nitrato adsorvido é liberado na forma de NO_2 , regenerando o sítio para uma nova adsorção. Entretanto o CO_2 do ar pode ser adsorvido e ficar retido na forma de carbonato o que dificulta a nova adsorção de nitrato, para evitar isso se faz um tratamento com HCl para que o cloreto fique compensando a carga e assim seja mais fácil a adsorção do nitrato. Por esta razão, os próximos métodos usarão o tratamento com HCl.

O método 4 empregou uma lavagem com HCl, filtração e secagem a 60°C, a Figura 21 apresenta os resultados, onde se observa uma melhora na capacidade de adsorção comparada com os outros métodos (sem tratamento com o HCl). Entretanto, a calcinação a 450°C e o tratamento com o HCl, método 5, melhora significativamente a capacidade de adsorção, como é observada na Figura 22. Também se observa mais uma vez que a vazão é um parâmetro muito importante.

Figura 21 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 1,68 mL/s empregando 15 g de HDL com partículas acima de 1mm. HDL tratado pelo método 4

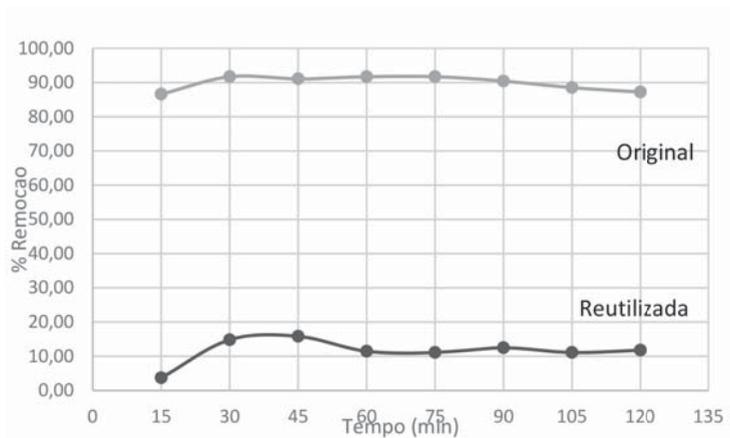
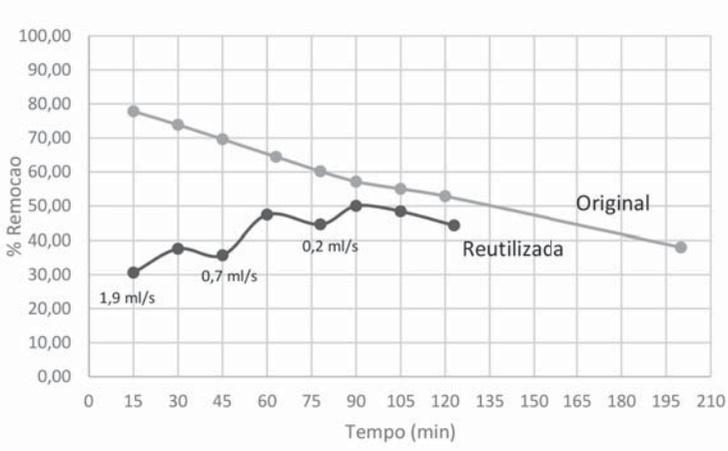


Figura 22 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para empregando 22 g de HDL com partículas acima de 1mm a diferentes vazões (indicadas no gráfico). HDL tratado pelo método 5



Em todos os ensaios foi utilizada água da torneira que apresentou um valor de 57,7mg/L de nitrato. Tomando esse valor como referência para a rede de distribuição de água em Natal, pode-se estimar que porcentagem de remoção se necessita para alcançar os valores permitidos pela OMS.

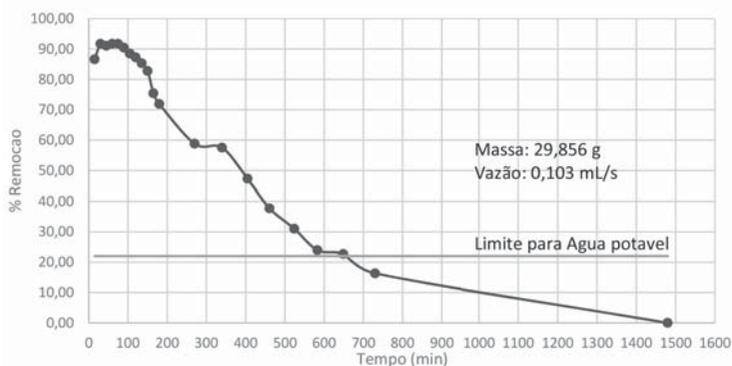
Conteúdo de Nitratos em água da rede: 57,7 mg/L

Valor limite para água potável (OMS): 45 mg/L

Remoção requerida para atingir o limite: 22%

Utilizando o HDL que apresentou melhor resultado, observa-se na Figura 23 que em até 649 min (10 horas) de uso contínuo se obtém água potável (aproximadamente 4 litros).

Figura 23 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,103 mL/s empregando 29,8g de HDL com partículas acima de 1mm, comprando com o limite de valor de nitratos para água potável



Montagem de um filtro de construção caseira

Materiais:

- Cano de PVC de 3”.
- Duas (2) tampas para o cano de PVC com borracha.
- Duas (2) juntas de 20 x ½”.

- Dois (2) adaptadores de 20 x ½”.
- Cano de PVC de ½”.
- Dois (2) cotovelos de 90° de ½”.
- Torneira de PVC.
- Elemento filtrante de Polipropileno compactado.

A Figura 24 serve para identificar cada componente do filtro e na Figura 25 pode apreciar-se o filtro armado e montado no sistema de fluxo contínuo para os ensaios.

Figura 24 – Filtro de construção caseira desarmado para identificar seus componentes

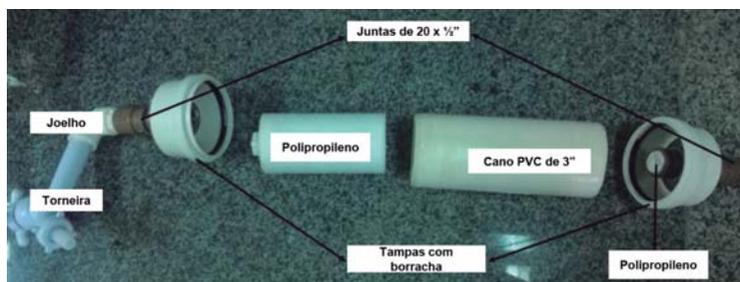


Figura 25 – Filtro de construção caseira armado e montado



Montagem:

O contenedor do HDL deverá ter o mesmo volume do filtro utilizado nos ensaios prévios para poder alojar a mesma quantidade de HDL. Tendo em conta isso, se corta o elemento filtrante na longitude desejada, ou seja, 12 cm para obter um volume de $98,7 \text{ cm}^3$.

O cano de PVC de 3" deverá ser cortado em 15 cm para conter o elemento filtrante de polipropileno e poder colocar as tampas e juntas.

As tapas do cano de 3” devem ser furados no centro para colocar as juntas por onde a água ingressará e sairá do sistema. Deixando uma parte do cano interno com rosca para enroscar o elemento filtrante de polipropileno com a HDL dentro.

Uma vez armado o cano de 3” com o polipropileno contendo a HDL e colocadas as tampas, na saída superior se coloca um cotovelo e uma torneira para a saída da água tratada.

A Figura 26 apresenta como é a instalação do elemento filtrante recheio com HDL

Figura 26 – Polipropileno recheio com HDL e instalado no filtro de construção caseira



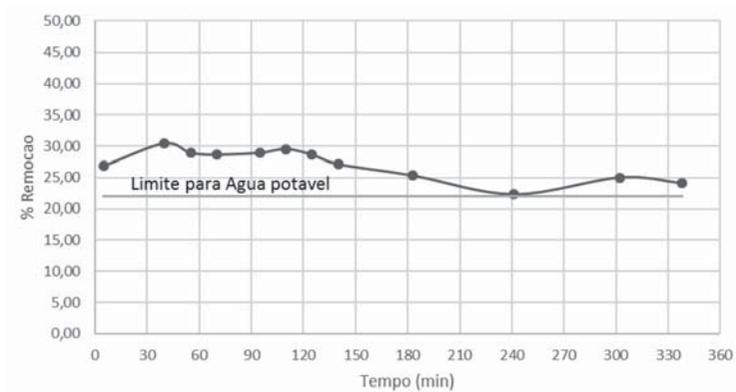
Ensaio com filtro de construção caseira

Os ensaios foram realizados nesse novo filtro de construção caseira utilizando o mesmo HDL comercial e tratado com HCl como foi nos ensaios com o filtro adaptado da marca Lorenzetti.

Respeitou-se a massa de HDL utilizada nos ensaios prévios (30 g aproximadamente), o tamanho de partícula (acima de 1 mm) e a vazão ideal obtida nos ensaios anteriores (0,2 mL/s aproximadamente).

A Figura 27 apresenta a porcentagem de remoção de nitratos obtido no tempo para 30,1 g de HDL com uma vazão de 0,243 mL/s de água.

Figura 27 – Remoção (%) de nitrato em função do tempo para uma vazão de 0,243 mL/s empregando 30,1 g de HDL com partículas acima de 1mm



O novo filtro prova ser eficaz na remoção de nitratos e muito estável no tempo de uso, obtiveram-se porcentagem do 30% aproximadamente até 6 hs de utilização continua.

O HDL manteve sua granulometria após os testes, sem ser dissociado e conseqüentemente não ocorreu a lixiviação de Al e Mg. Mais uma vez se comprovou que a taxa de vazão deve ser baixa para obter os maiores valores de remoção.

Enquanto as taxas de remoção de nitrato não são elevados, os valores obtidos sempre se mantiveram acima do nível permitido para a água potável.

Conclusão

Os adsorventes mais promissores são os compostos tipo hidrotalcitas (hidróxidos duplos lamelares – HDL) que são de síntese fácil e reprodutível. Estes adsorventes possuem alta capacidade de adsorção de íons fluoretos e nitratos. Os mesmos podem ser utilizados para os filtros no sistema contínuo para ser empregado em uso doméstico.

Especificamente para o sistema contínuo empregando filtros, chegou-se a conclusão que o HDL deve ser calcinado a 450°C e tratado com HCl, deve ser empregado na granulometria acima de 1mm (para evitar a lixiviação de Al e Mg), o filtro deve ser usado totalmente preenchido (30g) para o melhor funcionamento evitando a dissociação das partículas; a regeneração do HDL deve ser realizada calcinando novamente a 450°C seguida do tratamento ácido com HCl. Os resultados apontaram a viabilidade de tratar águas contendo nitratos, inclusive com baixos teores de nitrato.

E possível construir um filtro caseiro a base de HDL para águas com nitratos. O filtro é de baixo custo, de fácil armação, feito com materiais acessíveis para qualquer pessoa e com ele se conseguem remoções de nitratos acetáveis para obter água apta para consumo humano.

A partir destes resultados, sugerimos que oficinas poderiam ser projetados com as comunidades afetadas pelo problema de nitratos na água para ações de sensibilização e ensiná-los a construir seus próprios filtros e iniciar a resolução do problema.

Referências

- ALLMANN, R. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1968, B 24, 972.
- ALMEIDA, M., FRADE, P., CAMPANTE, H., MARQUES, J. C. e CORREIA, A. M. S. Redução do teor de flúor nos efluentes gasosos da indústria cerâmica. *Cerâmica Industrial*, 6 (2001) 7.
- AMPABIRE, W. B. et al. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*. 33 (1997) 13.
- AYOOB, S. e GUPTA, A.K. Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal Hazardous Materials*, 152 (2008) 976.
- AYOOB, S. e GUPTA, A.K. Sorptive response profile of na adsorbent in the defluoridation of drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 113 (2007) 273.
- BATIANI, R.; ZONNO, I.V.; SANTOS, I.A.V.; HENRIQUES, C.A. MONTEIRO, L.F. Influence of thermal treatments on the basic and

catalytic properties of Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites.

Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2004, 21(2), 193.

BATISTELLA, L.; VENQUIARUTO, L. D.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. V.; PERGHER, S. B. C.; MAZUTTI, M. A.; DE OLIVEIRA, D.; MOSSI, A. J.; TREICHEL, H.; DALLAGO, R. Evaluation of Acid Activation under the Adsorption Capacity of Double layered Hydroxides of Mg-Al-CO₃ type for fluoride removal from aqueous medium. *Industrial and Engineering Chemistry research*, 2011, vol 50, 6871-6876.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O. LYNCH J.; BAZIN, D.; ELKAÏN, E. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 8527.

BONNELL, A. Nitrate concentrations in vegetables. In: Health aspects of nitrate and its metabolites (particularly nitrite). Council of Europe Press: Bilthoven, 1995.

BRINDLEY, G. W.; KIKKAWA, S. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates. *Am Mineral*. 1979, 64, 836.

CAMPOS, L. F. Desfluoretação parcial das águas de poços: Uma aplicação do método de análise hierárquica (MAH). Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Osvaldo Cruz, Brasília, 2005.

CAROSELLI, E. E. Determinação do período de remoção do flúor incorporado ao esqueleto de ratos após exposição aguda. Dissertação (Mestrado em Odontologia- área de Biologia Oral) – USP, Bauru, 2006.

CASTILLO, N. A. M., RAMOS, R. L., PEREZ, R. O., DE LA CRUZ, R. F. A., G., PIÑA, A. A., ROSALES, J. M. M., CORONADO, R. M. G., e RUBIO, L. F. Adsorption of fluoride from water solution on Bone Char. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 9205.

CHAVES, A. L. F., DA SILVA, E. A. M., AZEVEDO, A. A., CANO, M. A. O., MATSUOKA, K. Ação do flúor dissolvido em chuva simulada sobre a estrutura foliar de *Panicum maximum* jacq. (Colonião) e *Chloris gayana* kunth. (Capim-rhodes). *Acta bot. Brás.*, 16 (2002) 395.

CHIBWE, K.; JONES, W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 926.

CORONAS, J.; SANTAMARIA J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. *Catalysis Today* 51 (1999) 377±389]

CREPALDI, E.L. e VALIM, J.B.; Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 1998, 21(3), 300.

DAS, D. P., DAS, J. e PARIDA, K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 (2003) 213.

DERBYSHIRE, F. JAGTOYEN, M. ANDREWS, R. RAO, A. MARTÍN-GULLÓN, I.GRULKE, E., Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Chemistry and Physics of Carbons* 27; 1-66 (2007)

DETONI, C.; PETKOWICZ, D. I.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; BOTELHO, M. H. M. Aplicação Industrial de hidróxidos duplos lamelares para a remoção de fluoretos em água e efluente. *Perspectiva*, 2007, Vol. 31, pag 71 – 79.

DREZDZON, M.A., Synthesis of isopolymetalate - pillared hydrotalcite via organic-anionpillared precursors. *Inorganic Chemistry*, 1988,27, 4628.

DUBROVSKY, N.; HAMILTON, P. Nutrients in the nation's streams and groundwater: national findings and implications. United States Geological Survey, Reston, 2010.

ESKANDARPOUR, A., ONYANGO, M. S., OCHIENG, A. e ASAI, S. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 571.

FAWELL, J., BAILEY, K., CHILTON, J., DAHI, E., FEWTRELL, L. e MAGARA, Y. World Health Organization (WHO). Fluoride in Drinkingwater. Publicado por IWA Publishing, London, UK. 2006.

FEJERSKOV, O. Cárie Dentária: a doença e seu tratamento clínico. Ed.Santos, São Paulo, SP, 2007.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Layered Double Hydroxides. In: Handbook of Clay Science. F. Bergara, B.K.G. Theng, G. Lagaly. Elsevier: 2006,1021-1095.

FORTES, C., DUARTE, A. P. D., MATSUOKA S., HOFFMANN, H. P., LAVORENTI, N. A. Toxicidade de Flúor em cultivares de milho em área próxima a uma indústria cerâmica, Araras (SP). *Bragantia*, Campinas, 62 (2003) 275.

FROST, R.L.; MUSUMECI, A.W. Nitrate absorption through hydrotalcite reformation. *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006) 203–206

GACIRI, S. J., DAVIES, T. C. The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *Journal Hydrol.*, 143(1993) 395.

GANGOLLI, S.D.; VAN DEN BRANDT, P.A.; FERON, V.J.; JANZOWSY, C.; KOEMAN, J.H.; SPEIJERS, G.J.A.; SPEGELHALDER, B.; WALKER, R.; WISHNOK, J.S. Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *European Journal of Pharmacology Environmental Toxicology and Pharmacology*, 1994, 292, 1.

GONZALEZ-SERRANO, E.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MIRASOLA, J.; COTORUELO, L.; RODRIGUEZ, J.J. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* 38 (2004) 3043–3050

HARINARAYAN, C. V., KOCHUPILLAI, N., MADHU, S. V., GUPTA, N. e MEUNIER, P. J. Fluorotoxic metabolic bone disease: Na osteo-renal

syndrome caused by excess fluoride ingestion in the tropics. *Bone*, 39 (2006) 907.

HERMOSÍN, M.C.; PAVLOVIC, I.; ULIBARRI, M.A.; CORNEJO, J. Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism. *Water Resources*, 1996, 30, 171.

HIBINO, T., TSUNASHIMA, A., Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of Aluminium from the structure. *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 4055.

HÖRING, H., DOBBERKAU, H.J.; SEFFNER, W. Antithyreoidale Umweltchemikalien. *Z. Gesamte Hyc*, 1988, 34, 170.

IBGE, Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios, 2007. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/trabalhoerendimento/pnad2007/graficos_pdf.pdf>. Acesso em: maio de 2013.

ILINICH, O.M.; GRIBOV, E.N.; SIMONOV, P.A. Water denitrification over catalytic membranes: hydrogen spillover and catalytic activity of macroporous membranes loaded with Pd and Cu. *Catalysis Today* 82 (2003) 49–56

INTISSAR, M.; HOLLER, S.; MALHERBE, F.; BEESE, J.; LEROUX, Incorporation of Ti^{+4} into layered double hydroxide sheets? The response by X-ray diffraction and absorption study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 65, 453.

IYI, N.; YAMADA, H.; SASAKI, T. Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed. *Applied Clay Science*, 2011, 54, 132.

KAMBLE, S. P., JAGTAP, S., LABHSETWAR, N. K., THAKARE, D., GODFREY, S., DEVOTTA, S. e RAYALU, S. S. Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 129 (2007) 173.

KOMARNENI, S.; KOZAI, N.; ROY, R. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8, 1329.

KOOLI, F.; DEPEGE, C.; ENNAQADI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P., Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45, 92.

LEE, I.C.; GREGER, J.L.; CONSAUL, J.R.; GRAHAM, K.L.; CHINN, B.L. Nitrate, nitrite balance, and de novo synthesis of nitrate in humans consuming cured meats. *American Journal Clinical Nutrition*, 1986, 44, 188.

LEGROURI, A.; BADREDDINE, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. Influence of pH on the synthesis of the Zn-Al nitrate layered double hydroxide and the exchange of nitrate by phosphate ions. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18, 1077.

LIAO, X. e SHI, B. Adsorption of fluoride on Zirconium (IV) – impregnated collagen fiber. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 4628.

- LOPES, S. *Biologia*. Moderna: São Paulo, 2001.
- LV, L. Defluoridation of drinking water by calcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *Desalination*, 208 (2007a) 125.
- LV, L., HE, J., WEI, M. e DUAN, X. Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 8623.
- LV, L., HE, J., WEI, M., EVANS, D. G., ZHOU, Z. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 41 (2007b) 1534.
- MAHRAMANLIOGLU, M., KIZILCIKLI, I. e BICER I.O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry*, 115 (2002) 41.
- MARANGONI, R.. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.
- MARTIN, K. J.; PINNAVAIA, T. J.; Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates [Zn₂Cr(OH)₆x.nH₂O] (X = Cl, I). *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 541.
- MEHROTRA, V., 1992. Intercalation of Layered Silicates, Layered Double Hydroxides, and Lead Iodide: Synthesis, Characterization and Properties. Cornell University, New York, p. 201.
- MIRLEAN, N., CASARTELLI, M. R. e GARCIA, M. R. D. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões

próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS) *Quimica Nova*. 25 (2002) 191.

MIYATA, S. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties. *Clays Clay Miner.*, 1975, 23, 369.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.*, 1983, 31, 305.

MIYATA, S.; Kumura, T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chem. Lett.*, 1973, 843.

NAIME FILHO, J.F. Dissertação de Mestrado. PPGQ/USP. Ribeirão Preto-SP, 2009.

OLIVA, M. A. e DE FIGUEIREDO, J. G., Gramíneas bioindicadoras da presença de flúor em regiões tropicais. *Revista Brasil. Bot.*, 28 (2005) 389.

OTERO, R.; FERNÁNDEZ, J.M.; ULIBARRI, M.A.; CELIS, R.; BRUNA, F. Adsorption of non-ionic pesticide 5-mettolachor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. *Applied Clay Science*, 2012, 65-66, 72.

PANAGOULIAS, T. I., DA SILVA FILHO, E . V. Estudo hidrogeoquímico do flúor nas águas subterrâneas das bacias dos rios Casseribu, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro. 1ª edição. CPRM, Rio de Janeiro 1 (2006)127.

PARKER, L. M., MILESTONE, N. B. e NEWMAN, R. H. The use of hydrotalcite as an anion absorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 1196.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico: Flúor. *Química Nova na Escola*, 8 (1998) 43.

REIS, M. J. Tese de Doutorado. PPGQ/USP. Ribeirão Preto-SP. 2009.

RENAUDIN, G.; RAPIN, J.P.; HUMBERT, B.; FRANCOIS, M., Thermal behavior of the nitrated AFm phase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and structure determination of the intermediate hydrate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 307.

RODRIGUES, J.C. Dissertação de Mestrado. PPGQ/UFRGS. Porto Alegre-RS.2007.

ROY, A. DE; FORANO, C; EL MALKI, K.; BESSE, J. P.; *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*; Occelli, M. L. and Robson, H. E.; *Synthesis of Microporous Materials*, 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, vol. 2, cap. 7, pp. 108-169

SANTOS, S.S.; CORRÊA, J.A.M. Synthesis of layered double hydroxides of the Cu,Zn, Al-CO₃ system: morphological and structural properties and thermal behavior. *Cerâmica*, 2011, 57, 274.

SATHISH, R. S., RAJU, N. S. R., RAO, G. N., KUMAR, K. A. e JANARDHANA, C. Equilibrium and Kinetics studies for fluoride adsorption from water on zirconium impregnated coconut shell carbon. *Separation Science and Technology*, 2007, 42, 769.

- SATO, T., FUJITA, H., ENDO, T., SHIMADA, M. & TSUNASHIMA, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Reactivity of Solids*, 1988, 5, 219
- SCRAGG, R.K.; DORSCH, M.M.; MCMICHAEL, A.J.; BAGHURST, P.A. Birth defects and household water supply. Epidemiological studies in the Mount Gambier region of South Australia. *Medicine Journal Australian*, 1982, 2, 577.
- SERNA, C. J.; RENDON, J. L.; IGLESIAS, J. E.; Crystal-chemical study of layered $[Al_2Li(OH)_6]X \cdot nH_2O$. *Clays Clay Miner.* 1982, 30, 180.
- SINHA, S., PANDEY, K., MOHAN, D. e SINGH K. P. Removal of fluoride from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form. *Ind. Eng. Chem. Re.*, 42 (2003) 6911.
- STANIMIROVA, T.; PIPEROV, N.; PETROVA, N.; KIROV, G. Thermal evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites. *Clay Minerals*, 2004, 39, 177.
- STRUKUL, G.; GAVAGNIN, R.; PINNA, F.; MODAFERRI, E.; PERATHONER, S.; CENTI, G.; MARELLA, M.; TOMASELLI, M. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. *Catalysis Today* 55 (2000) 139–149
- TAYLOR, R. M.; The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. *Clay Minerals* 1984, 19, 591.
- TERRY, P.A. & W. STONE. 2002. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *S. abundans*. *Chemosphere* 47:249-255.

TICHIT, D.; DAS, N.; COQ, B.; DURAND, R. Preparation of Zr containing layered double hydroxides and characterization of the acid-basic properties of their mixed oxides. *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 1530–1538.

VELU, S.; SUZUKI, K.; OKASAKI, M.; OSAKI, T.; TOMURA, S.; OHASHI, F. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. *Chem. Mater.*, 1999, 11 (8), 2163.

VILLA, M. V.; SANCHEZ-MARTIN, M. J.; Sanchez-Camazano, M. Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water. *Journal of Environmental Science and Health B34*, 1999, 509.

WANG, H., CHEN, J., CAI, Y., JI, J., LIU, L. e TENG H. H. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Applied Clay Science*, 35 (2007) 59.

WHITFORD, G. M. Fluoride toxicology and health effects. *Fluoride in Dentistry*. Copenhagen, Munksgaard. 2ª edição (1996) 167.

WHO. Health Hazards From Nitrates in Drinking-Water, World Health Organization, Geneva, 1985.a

WHO. Guidelines for the study of dietary intake of chemical contaminants. World Health Organization, Geneva, 1985.b

WHO. Nitrate and Nitrite in Drinking-water. WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, Geneva, 2011.

- WINTON, E.F.; TARDIFF, R.G.; McCabe, L.J. Nitrate in drinking water. *Journal American Water Work Association*, 1971, 63, 95.
- YAMAMOTO, T.; KODAMA, T.; HASEGAWA, N.; TSUJI, M.; TAMAURA, Y. Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent. *Energy Conversion and Management*, 1995, 36, 637.
- YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P.K.T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T.T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 2945.
- YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A.E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40, 204.
- YOU, Y.; VANCE, G.F.; ZHAO, H. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 2001, 20, 13.



e-book

site: cauledepapiro.com.br

Composto na

GRÁFICA CAULE DE PAPIRO

Rua Serra do Mel, 7989, Cidade Satélite

Pitumbu | Natal/RN | (84) 3218 4626

ISBN 978-85-92622-41-1

gráfica e editora
CAULE DE PAPIRO®

