



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
CÂMPUS APUCARANA E LONDRINA**



LARISSA BELLO NEVES DE FARIAS

**OBTENÇÃO DE COMPOSTOS LAMELARES A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APUCARANA
2020**

LARISSA BELLO NEVES DE FARIAS

**OBTENÇÃO DE COMPOSTOS LAMELARES A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS**

OBTAINING LAMELLARY COMPOUNDS FROM INDUSTRIAL WASTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

**APUCARANA
2020**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que atribuído aos autores o devido crédito e que licenciem.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

01/03/2021



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina



LARISSA BELLO NEVES DE FARIAS

**OBTENÇÃO DE COMPOSTOS LAMELARES A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 15 de Dezembro de 2020

Prof Alesandro Bail, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fernando Hermes Passig, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Doutorado - Universidad de Guadalajara

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/12/2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Neves e Norma, por tornar mais uma conquista possível. Aos meus irmãos Ludmyla e José Guilherme e meu namorado Lucas Hirata, por sempre estarem presentes em minha vida, sempre me apoiando e não medindo esforços para que eu pudesse concluir mais esta etapa da minha vida, sempre visando meu bem-estar.

Aos meus amigos da faculdade, por todo apoio, incentivo, ajuda e por sempre estarem presentes em todos os momentos da minha vida, principalmente no laboratório.

Agradeço especialmente o meu orientador, Prof. Dr. Alesandro Bail, pelo acompanhamento, dedicação e paciência durante o decorrer deste projeto e aos demais professores envolvidos, por sua competência e paciência contribuindo com a minha aprendizagem.

Agradeço também a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial ao Laboratório Multiusuários de AP e LD, ao Grupo de Química de Materiais e Tecnologias Sustentáveis (GQMATS) e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental pela oportunidade.

"A concretização dos seus sonhos depende exclusivamente de você."

(Fernando Lorenzo)

RESUMO

FARIAS, Larissa Bello Neves. **Obtenção de compostos lamelares a partir de resíduos industriais**, 2020. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2020.

Atualmente uma das maiores preocupações que atingem a sociedade a nível mundial é o descarte de resíduos industriais. No Brasil, 76% dos resíduos industriais gerados são descartados de forma incorreta, sem receber um tratamento adequado. Essa situação se agrava quando se trata de resíduos contendo metais pesados, como ferro, zinco, cobre, alumínio, cromo, entre outros, pois esses causam danos irreversíveis ao ecossistema. Em grande parte, os tratamentos realizados nestes tipos de resíduos, visam gerar um material estável o suficiente para serem conduzidos à aterros sanitários, perdendo a possibilidade de transformar esse resíduo em um algo útil. Portanto, este trabalho visa promover a valorização de resíduos contendo metais, com finalidade de remoção/recuperação de metais nobres e sua transformação em novos produtos, de acordo com os princípios da química verde e dos objetivos de desenvolvimento sustentável das Nações Unidas. Este projeto propõe uma rota experimental utilizando resíduos ácidos de decapagem (RAD) com o objetivo de produzir um composto lamelar, tal como um hidróxido duplo lamelar (HDL). Os HDLs são materiais com propriedades interessantes e de ampla utilização, podendo ser aplicado como adsorventes, trocadores iônicos, estabilizadores poliméricos, catalisadores, veículos para liberação de fármacos, entre outros. O método de síntese utilizado foi o de coprecipitação, e o HDL foi caracterizado por meio da análise da densidade aparente, difração de raios X (DRX), microscopia vibracional de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção-dessorção de nitrogênio (BET e BJH), análise termogravimétrica (ATG), espectrometria de absorção atômica (EAA) e espectrofotometria ultravioleta e visível (UV-Vis). Foram produzidos oito HDLs em condições de síntese distintas. De acordo com os resultados, foi possível produzir um HDL formado por zinco, ferro e alumínio contendo cloreto a partir de resíduos industriais. As técnicas de caracterização utilizadas mostraram a formação de um material lamelar, com baixa organização das lamelas, área específicas entre 50 e 79m² g⁻¹, cristalinidade dependente das condições experimentais da síntese, principalmente da temperatura. Os dados da EAA mostraram que todo o resíduo industrial adicionado à reação foi consumido, não restando quantidade significativa de metais dissolvidos no meio de reação. Assim, o processo de coprecipitação aplicado pode ser considerado como uma alternativa para conjugar tratamento de resíduos industriais com produção de materiais avançados. Portanto, conclui-se que é possível produzir um HDL a partir de resíduos e que as condições de sínteses influenciam nas características do HDL.

Palavras-Chave: HDL. Resíduo ácido de decapagem. Valorização de resíduos. Sustentabilidade.

ABSTRACT

FARIAS, Larissa Bello Neves. **Obtaining lamellar compounds from industrial waste**, 2020. 91f. Dissertation (Master in Environmental Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2020.

Nowadays one of the biggest concerns that affect society worldwide is the disposal of industrial waste. In Brazil, 76% of the industrial waste generated is incorrectly disposed of, without receiving proper treatment. This situation is worsened if the waste contains heavy metals, such as iron, zinc, copper, aluminum, chromium, among others, since they cause irreversible damage to ecosystem. Mostly, the treatments carried out on these types of waste aim at generating a stable material enough to be disposal in landfills, missing the possibility of transform it into something useful. Therefore, this work aims at promoting the recovery of industrial waste containing metals in order to removing/recovering metals and converts them into new products, according to the principles of Green Chemistry and the United Nations' sustainable development objectives. This research proposes an experimental route using waste pickling acid (WPA) in order to produce a lamellar compound, such as a layered double hydroxide (LDH). The LDHs are materials with interesting properties and they have high potential to be used as sorbents, ion exchangers, polymeric stabilizers, catalysts, vehicles for drug release, among others. The synthesis method used was the coprecipitation and LDH was characterized by the analysis of apparent density, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), adsorption-desorption of nitrogen (BET and BJH), thermogravimetric analysis (TGA), atomic absorption spectrometry (AAS) and ultraviolet–visible spectrophotometry (UV-Vis). Eight LDHs were produced under different synthesis conditions. According to the results, it was possible to produce an LDH formed by zinc, iron and aluminum containing chloride from industrial waste. The characterization techniques used showed the formation of a lamellar material, with low lamellar organization, specific area between 50 and 79m² g⁻¹, crystallinity dependent on the experimental conditions of the synthesis, especially the temperature. AAS data showed that all industrial waste added to the reaction was consumed, with no significant amount of dissolved metals remaining in the reaction medium. Thus, the applied coprecipitation process may be considered as an alternative to combine industrial waste treatment with the production of advanced materials. Therefore, it is concluded that it is possible to produce an LDH from waste and that the synthesis conditions influence the characteristics of the LDH.

Keywords: LDH. Waste pickling acid. Waste valorization. Sustainability.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxos de resíduos gerados nas linhas de decapagem.	33
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura dos HDLs.	37
Figura 3 - Domínio de pH e faixas ótimas para a obtenção de alguns HDLs.	47
Figura 4 - Representação esquemática simplificada do processo de reconstrução de um HDL através do efeito memória.	50
Figura 5 - Diagrama esquemático da síntese do HDL.	53
Figura 6 - Etapas da síntese dos HDLs.	59
Figura 7 - Densidade aparente dos HDLs.	61
Figura 8 - Isotermas de adsorção e dessorção.	64
Figura 9 - Gráficos de distribuição do tamanho de poros	65
Figura 10 - Hipóteses para a razão M^{2+}/M^{3+} dos HDLs R1 e R2.	68
Figura 11 - Padrões de difração de raios X dos HDLs.	71
Figura 12 - Espectro de FTIR dos HDLs sintetizados.	74
Figura 13 - Micrografias de MEV com ampliação de 2.000 vezes.	76
Figura 14 - Micrografias de MEV com ampliação de 50.000 vezes.	77
Figura 15 - Curvas termogravimétricas dos HDLs.	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de resíduos sólidos	19
Tabela 2 - Legislação ambiental do estado do Paraná	22
Tabela 3 - Os 12 princípios da química verde	29
Tabela 4 - Possíveis ânions de intercalação da estrutura lamelar e seus respectivos exemplos... ..	39
Tabela 5 - Breve caracterização do resíduo ácido de decapagem.....	51
Tabela 6 - Planejamento dos experimentos.	52
Tabela 7 - Referências Metodológicas	57
Tabela 8 - Massas obtidas para todos os HDLs.	60
Tabela 9 - Dados da densidade aparente em ordem crescente.	61
Tabela 10 - Valores de área específica, volume e tamanho médio de poros dos HDLs sintetizados.....	62
Tabela 11 - EAA para os HDLs R1, R8 e sobrenadante.	67
Tabela 12 - Dados de DRX de referencia pra o HDL tipo hidrotalcita.....	71

ÍNDICE DE SÍMBOLO E SIGLAS

~	Aproximadamente
®	Marca registrada
°	Graus
°C	Graus Celsius
Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A ⁿ⁻	Ânion intercalado com carga n ⁻
Art.	Artigo
ATG	Análise Termogravimétrica
ATP	Adenosina trifosfato
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CEMA	Conselho Estadual Do Meio Ambiente
cm ³	Centímetro cúbico
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raios X
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com transformada de Fourier
g	Gramas
h	Horas
HDL	Hidróxido duplo lamelar
IAP	Instituto de Ambiental do Paraná
IAT	Instituto de Água e Terra
ITCG	Instituto de Terras, Cartografia e Geologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
kg	Kilograma
kV	Quilovolt
L	Litro
LD	Limite de detecção

M^{+2}	Cátion divalente
M^{+3}	Cátion trivalente
m^2	Metros quadrado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitros
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
nm	Nanômetro
NSAID	Antiinflamatórios não esteroidais
ODM	Objetivos de Desenvolvimento do Milênio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONGs	Organizações Nacionais Governamentais
ONU	Organização das Nações Unidas
P	Pressão
P.A	Padrão Analítico
P_0	Pressão inicial
PET	Politereftato de etileno
pH	Potencial Hidrogiônico
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
PNSB	Política Nacional de Saneamento Básico
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
<i>PSCs</i>	<i>Paper-structured catalysts</i>
RAD	Resíduos ácidos de decapagem
RAF	Resíduos de areias de fundição
TP_R	Tempo da reação
T_R	Temperatura da reação
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
v/v	Volume por volume
θ	Teta
λ	Comprimento de onda
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 POLUIÇÃO.....	15
3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	18
3.3 LEGISLAÇÃO.....	20
3.4 CONFERÊNCIAS DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	24
3.5 QUÍMICA VERDE	28
3.6 TRATAMENTOS DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS	30
3.6.1 <i>Processo de Decapagem</i>	32
3.6.1.1 <i>Os resíduos ácidos de decapagem (RADs)</i>	34
3.7 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)	35
3.7.1 <i>Aplicações dos HDLs</i>	39
3.7.2 <i>Métodos de preparo dos HDLs</i>	44
4 METODOLOGIA	51
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	51
4.2 SÍNTESE DO HDL	52
4.2.1 <i>Densidade Aparente</i>	54
4.2.2 <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	54
4.2.3 <i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (FTIR)</i>	55
4.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	55
4.2.5 <i>Adsorção-Dessorção de Nitrogênio</i>	56
4.2.6 <i>Análise Termogravimétrica (ATG)</i>	56
4.2.7 <i>Análise de metais</i>	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 O PROCESSO DE COPRECIPITAÇÃO	59
5.2 DENSIDADE APARENTE	61
5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	62
5.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA).....	67

5.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	70
5.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	73
5.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	78
6 CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos industriais é uma das maiores preocupações da sociedade moderna, pois afeta a saúde humana e o equilíbrio natural do meio ambiente. De todo o resíduo industrial gerado no Brasil, somente 24% recebem o tratamento adequado, sendo todo o restante (76%) depositado em lixões (AMADO JR., 2011).

Quando os resíduos são descartados de forma incorreta, seja no solo, na água ou mesmo no ar, podem acarretar danos irreversíveis aos ecossistemas, especialmente quando se trata de metais pesados, pois são poluentes considerados bioacumulativos. O termo metal pesado é comumente utilizado para designar os elementos químicos inorgânicos que podem provocar sérios danos à saúde dos organismos vivos em geral, como: cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe) e zinco (Zn), entre outros (SAVASSI, 2019). Nesse caso, os animais e vegetais que os absorvem são incapazes de eliminá-los, podendo sofrer intoxicação, independentemente do nível ocupado na cadeia alimentar.

Na maioria das vezes, os tratamentos aplicados aos resíduos industriais não visam sua reutilização ou reaproveitamento, pelo contrário, são conduzidos de forma a produzirem um lodo e/ou efluentes estáveis o suficiente para serem classificados de acordo com a classe mais adequada e, posteriormente, conduzidos, na melhor das hipóteses, aos aterros sanitários para serem acondicionados. Nesse cenário, percebe-se uma enorme perda de possibilidades de transformação dos resíduos industriais em materiais úteis.

Atualmente, alguns estudos vêm sendo realizados para promover a valorização dos resíduos contendo metais, eles têm como finalidade a remoção, recuperação de metais nobres e/ou transformação em novos produtos. Um exemplo interessante é para os resíduos de areias de fundição (RAF), que são utilizadas como moldes para fabricação de peças metálicas e após perderem sua função geram grandes quantidades de resíduos com altos teores de metais.

Como solução, projetos propuseram e mostraram que sua aplicação no ramo civil é viável, podendo ser usadas como: matéria-prima na fabricação de cimento Portland (ANDRADE et al, 2018); substituinte parcial do agregado fino em misturas asfálticas (VIOLA; SABEDOT; MALYSZ, 2018); e também como areia em misturas de argamassa para alvenaria (CASALI et al, 2018).

Existem também, estudos relacionados à recuperação dos metais das placas de circuitos eletrônicos, dado o avanço tecnológico, a geração de sucatas eletrônicas vêm crescendo significativamente hoje em dia e sabe-se que esses resíduos possuem grandes quantidades de metais pesados em sua composição, afetando assim, o meio ambiente. Portanto, alguns autores propõem a valorização desses materiais, incluindo a extração desses metais de circuitos eletrônicos para torná-los menos tóxicos ao meio ambiente e, em sua reciclagem, devolvendo alguns metais à cadeia produtiva, contribuindo também com a economia (MUNIZ et al., 2017).

No presente trabalho propõe-se uma nova rota experimental para o reaproveitamento de resíduos industriais contendo metais, com o objetivo de produzir compostos lamelares, tais como os hidróxidos duplos lamelares (HDLs).

Os HDLs são materiais que apresentam características interessantes e que os tornam capazes de serem utilizados para uma série de aplicações, tais como, adsorventes, trocadores iônicos, estabilizadores poliméricos, catalisadores, veículo para liberação de fármacos entre outros (KIM et al., 2018; YAZDANI et al., 2019).

O método intitulado coprecipitação verde sugerido neste trabalho é uma forma de agregar valor a resíduos industriais por meio da sua conversão em materiais com vasta aplicação. Esse método pode ser encarado como um grande aliado tanto para a inovação tecnológica industrial quanto para o aumento das formas de prevenção de poluição do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor uma nova tecnologia para reaproveitamento de resíduos industriais contendo metais para a produção de hidróxidos duplos lamelares visando agregação de valor e mitigação de impacto ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar um hidróxido duplo lamelar utilizando resíduos industriais e matérias-primas de baixo custo;
- Propor uma metodologia passível de escalonamento industrial;
- Contribuir para o desenvolvimento de um novo método para tratamento de resíduos industriais;
- Comparar o método estudado com os utilizados pelo setor industrial;
- Colaborar com as medidas de mitigação e prevenção da poluição causada pelo setor industrial.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUIÇÃO

Ao longo dos anos, sobretudo no século XVIII, a partir da Revolução Industrial, que foi caracterizada pela passagem da manufatura à indústria mecânica e à introdução de máquinas fabris, o processo de industrialização ocorreu de maneira desenfreada com o desenvolvimento de produtos diversificados, tendo-se como consequência o intenso consumo de recursos naturais e o aumento da geração de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas (INDUSTRIAL ENVIRONMENTAL HISTORY, 2007).

Esse aumento progressivo na geração de resíduos se tornou uma das principais preocupações da humanidade, sendo vistos como um dos maiores problemas devido ao descarte e disposição inadequados que provocam diversos impactos, tanto no meio ambiente como na sociedade de maneira geral, por exemplo, na economia e na saúde pública (JUNIOR, 2012).

A exploração de recursos naturais devido à modernização e à necessidade de conforto e bem-estar dos seres humanos chegou a um estado em que isso não é possível sem uma dose significativa de poluição, riscos e diminuição da biodiversidade. A urbanização, industrialização, mineração, práticas agrícolas modernas, transportes, resíduos hospitalares, domésticos e radioativos, levaram ao intenso deterioramento do meio ambiente a um ritmo alarmante (MATOS; DOS SANTOS, 2018).

Geralmente, a poluição pode ser classificada de acordo com o ambiente em que ocorre, sendo que os principais tipos são: poluição atmosférica, hídrica, do solo, sonora e visual (KOUL; TAAK, 2018). Não mais que os outros tipos, a poluição do solo é preocupante, pois a terra é um dos recursos essenciais para o cultivo de alimentos que garante

a sobrevivência dos seres humanos e serve como plataforma para sua existência. Quando a poluição ocorre no solo, um dos efeitos negativos é a alteração indesejada nas suas características físico-químicas. Algumas causas dessas alterações podem ocorrer pela mistura de vários poluentes tóxicos no solo, despejo ilegal de resíduos sólidos e metais pesados, uso de fertilizantes e agrotóxicos, despejo de minerais, óleos e resíduos radioativos, uso descontrolado de esterco animal, descarte de lodo de esgoto e efluentes não tratados de refinarias e curtumes (ABRUNHOSA, 2019). Essas atividades também são as principais fontes de dispersão de metais pesados, considerado um dos contaminantes mais perigosos, pois são persistentes, recalcitrantes e capazes de produzir efeitos tóxicos à saúde humana. Além disso, os descartes de resíduos industriais provocam sérios problemas ambientais, como a alteração das cadeias alimentares, desequilíbrio dos ecossistemas, perda de biodiversidade, contaminação dos lençóis freáticos e infertilidade do solo (KOUL; TAAK, 2018; MOTA et al., 2009).

A água é um recurso crucial e de suma importância para o desenvolvimento tanto de vida humana como animal e vegetal. Desse modo, a água utilizada para consumo humano deve ser segura, saudável e livre de contaminantes. Qualquer adulteração de sua qualidade ou alteração nas características físicas, químicas e biológicas, que tenha uma consequência prejudicial sobre os seres vivos que nela habitam ou a torne imprópria para o consumo humano, pode ser expressa como poluição da água. O descarte de produtos químicos e metais pesados por indústrias e fábricas são as principais fontes de poluição da água, bem como a mineração, uso de fertilizantes em atividades agrícolas e acidentes marítimos envolvendo vazamento de petróleo nos mares/rios que acabam provocando acidentes biológicos e prejudicando uma enorme quantidade de plantas, peixes e aves marinhas. Os metais pesados, tais como cobre, mercúrio, zinco, cromo, cádmio e chumbo são considerados altamente tóxicos e perigosos, pois se acumulam nos organismos ao longo da cadeia alimentar, podendo desencadear diversas doenças (POOJA et al., 2020). Nesse sentido, o interesse principal está

relacionado a esses poluentes, pois estão ligados a problemas graves na saúde humana e causam grande impacto ambiental.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), a poluição atmosférica está relacionada à contaminação por gases, partículas sólidas, líquidos em suspensão, material biológico ou energia com intensidade e concentração, tempo ou característica que possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo aos humanos, fauna e flora (MMA, 2020a). A poluição do ar, além de ser uma perigosa ameaça aos organismos vivos e ao meio ambiente, pode apresentar um efeito catastrófico em todos os compartimentos do meio ambiente, na água, no ar e no solo. A chuva ácida, o aquecimento global e o efeito estufa são alguns exemplos de mudanças climáticas que apresentam um importante impacto ecológico na poluição do ar e são alguns dos maiores problemas ambientais a serem combatidos atualmente (MANISALIDIS et al., 2020).

O planeta pode ser dividido em vários compartimentos que são independentes, mas que interagem entre si. Esses compartimentos são denominados de esferas terrestres, sendo elas: atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. Cada esfera é caracterizada por um conjunto de fatores ecológicos. A atmosfera é a camada gasosa que isola a Terra do espaço. A litosfera representa as áreas sólidas, desde a terra firme até o centro da Terra. A hidrosfera é o conjunto de todas as massas hídricas, rios, lagos, águas subterrâneas, etc. Por fim, a biosfera é o conjunto de todo ser vivo do planeta. Todas elas se encontram em equilíbrio, se algo acontece em uma esfera, as outras poderão ser afetadas, ou seja, existe um dinamismo entre os compartimentos com uma constante troca de energia e matéria. Nesse sentido, existe também uma cinética entre os contaminantes e poluentes nas diferentes esferas terrestres (CÂMARA; TAMBELLINI, 2003), pois estes podem ser transportados e propagados por diversas vias, como por exemplo, na absorção de água poluída pelo solo, pela absorção dos poluentes presentes no solo por uma planta, a transferência de poluentes entre animais, devido à organização trófica, ou de plantas para animais no caso dos animais herbívoros, e assim

sucessivamente. Nesse contexto, pode-se considerar a migração de poluentes da hidrosfera para a litosfera e biosfera (AZEVEDO; CHASIN, 2003; IEIS, 2011).

A migração de poluentes entre as esferas pode modificar suas características naturais e trazer impactos negativos significativos.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

O impacto ambiental dos resíduos industriais depende das suas características físico-químicas e, em última instância, da reatividade química dos seus constituintes. Dessa forma, os resíduos podem ser classificados em classes para facilitar sua adequada destinação (ITO; COLOMBO, 2019).

Há diferentes maneiras de classificar os resíduos sólidos, destacando-se aquela em que se considera sua origem ou natureza, e a classificação quanto ao potencial de poluição do meio ambiente.

De acordo com DEUS et al. (2015), quanto à natureza ou origem, os resíduos podem ser classificados em residencial, comercial, institucional, construção e demolição, serviços municipais, centrais de tratamento, industrial e agrícola.

A classificação dos resíduos em relação ao potencial de poluição é realizada conforme a norma NBR 10.004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, onde:

"a identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem." (ABNT, 2004).

A referida norma também define o tipo de tratamento e descarte adequados para todas as classes de resíduos sólidos.

A norma NBR 10.004 divide os resíduos sólidos em três classes: Resíduos Classe I - Perigosos e Classe II – Não perigosos, que por sua vez é subdividida em Classe II A - não inertes e Classe II B – inertes, como pode ser observado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Classificação de resíduos sólidos.

Classes:	Características:
Resíduos de classe I – Perigosos:	São resíduos que apresentam periculosidade, em que suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas podem apresentar risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices; e também oferecer riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada. O resíduo deve apresentar pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade e/ou ter agentes teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos.
Resíduos de classe II – Não Perigosos:	São resíduos que não apresentam periculosidade, tais como, resíduos de restaurante (resto de comida), madeira, materiais têxteis, minerais não-metálicos, areia de fundição, bagaço de cana, borracha, plástico polimerizado, papel e papelão, metais ferrosos e não ferrosos.
Resíduos de classe II A – Não inertes:	São resíduos que não se enquadram nas classes, I e II B. Os não inertes podem apresentar propriedades tais como, biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
Resíduos de classe II B – Inertes:	Qualquer resíduo que submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiver em nenhum dos seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, ou seja, a água continua potável quando em contato com eles. Como por exemplo: tijolo, vidros, cerâmicas e areia.

Fonte: Adaptado de ABNT, 2004.

Essa norma engloba todos os tipos de resíduos gerados de acordo com as possíveis fontes. Dessa forma, são incluídos os resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de

varrição. Além disso, ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004).

3.3 LEGISLAÇÃO

Uma vez que a norma ABNT NBR 10.004 classifica e orienta sobre o adequado gerenciamento dos resíduos sólidos, a legislação utilizada para assegurar o cumprimento da norma é formada basicamente por três leis, a citar, a Lei 12.305/2010 – Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), a Lei 11.445/2007 – Política Nacional de Saneamento Básico (PNSB) e a Lei 9.605/1998 – Lei de Crimes Ambientais.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, a PNRS é a mais atual e completa, e que permite o avanço do País no quesito enfrentamento de problemas ambientais, sociais e econômicos provenientes da disposição incorreta de resíduos sólidos no meio ambiente.

A PNRS reúne um conjunto de diretrizes sobre a gestão dos resíduos e determina as ações adequadas em cada uma das etapas, como: coleta, armazenamento, transporte, tratamento, destinação e disposição final dos resíduos.

O objetivo da PNRS é a redução da geração de resíduos, a estimulação da prática de reciclagem e reutilização, deste modo, um resíduo sem utilidade pode se tornar um material com grande valor agregado e também atribuir uma destinação adequada aos rejeitos que não podem ser reaproveitados, visando sempre a preservação da saúde pública e do meio ambiente (BRASIL, 2010; MMA, 2020b).

A PNSB criada em 2007 diz respeito à Política Nacional de Saneamento Básico, nela são encontradas as diretrizes que se referem ao abastecimento de água, infraestruturas e instalações de abastecimento, esgotamento sanitário, limpeza urbana, manejo de resíduos sólidos e drenagem de águas pluviais urbana (BRASIL, 2007).

Já a Lei de Crimes Ambientais dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, como por exemplo:

- Causar poluição atmosférica que provoque a retirada, ainda que momentânea, dos habitantes das áreas afetadas, ou que cause danos diretos à saúde da população;
- Causar poluição hídrica que torne necessária a interrupção do abastecimento público de água de uma comunidade;
- Ocorrer por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos.

As penalizações podem ser aplicadas tanto em pessoas físicas como em indústrias e empresas tratadoras de resíduos. As autuações podem variar de acordo com a intenção do autor, com culpa ou dolo, a pena pode variar de 1 a 5 anos de reclusão, pelos crimes citados acima, e em caso de agravante, como morte, por exemplo, a pena pode até dobrar (BRASIL, 1998).

No estado do Paraná, a competência sobre questões ambientais é do Instituto de Água e Terra (IAT), que se formou através da fusão do Instituto de Terras, Cartografia e Geologia (ITCG) e do Instituto das Águas do Paraná (Águas Paraná) pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) – que agora se denomina IAT, que tem por finalidade proteger, preservar, conservar, controlar e recuperar o patrimônio ambiental e gerencia inclusive os resíduos sólidos gerados em todo o território (IAT, 2021). O gerenciamento dos resíduos sólidos no estado do Paraná possui uma extensa base legal (Tabela 2), complementar às leis de âmbito nacional supracitadas.

Tabela 2 - Legislação ambiental do estado do Paraná.

Fundamento legal	Descrição
Lei Estadual 12.493, de 05 de fevereiro de 1999	Estabelece princípios, procedimentos, normas e critérios referentes a geração, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos no Estado do Paraná, visando controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais e adota outras providências.
Decreto Estadual 6.674, de 2002	Aprova o Regulamento da Lei nº 12.493, de 22 de janeiro de 1999.
Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002	Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.
CONAMA 307/2002	Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil.
CONAMA 358/2005	Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências.
CONAMA 404/2008	Estabelece critérios e diretrizes para o licenciamento ambiental de aterro sanitário de pequeno porte de resíduos sólidos urbanos.
Decreto Nº 7.404, de 23 de Dezembro de 2010	Regulamenta a Lei no 12.305/2010, que institui a PNRS, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências.

Decreto Nº 7.405, de 23 de Dezembro de 2010	Institui o Programa Pró-Catador, denomina Comitê Interministerial para Inclusão Social e Econômica dos Catadores de Materiais Reutilizáveis e Recicláveis o Comitê Interministerial da Inclusão Social de Catadores de Lixo criado pelo Decreto de 11 de setembro de 2003, dispõe sobre sua organização e funcionamento, e dá outras providências.
Portaria IAP 155/2013	Estabelece condições e critérios e dá outras providências, para o licenciamento ambiental de barracões para triagem de Resíduos Sólidos Urbanos Não Perigosos.
Portaria IAP 187/2013	Estabelece condições e critérios e dá outras providências, para o licenciamento ambiental de Unidades de Transbordo de Resíduos Sólidos Urbanos Não Perigosos.
Resolução CEMA 90/2013	Estabelece condições, critérios e dá outras providências, para empreendimentos de compostagem de resíduos sólidos de origem urbana e de grandes geradores e para o uso do composto gerado.
Resolução CEMA 94/2014	Estabelece diretrizes e critérios orientadores para o licenciamento e outorga, projeto, implantação, operação e encerramento de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais e dá outras providências.
Portaria IAP 202/2016	Estabelece os critérios para exigência e emissão de Autorizações Ambientais para as Atividades de Gerenciamento de Resíduos Sólidos.
Portaria IAP 035/2016	Permite emissão de licenças para empreendimentos de armazenamento temporário de transbordo de resíduos sólidos.

Em síntese, as leis citadas apresentam conceitos e propostas que refletem a interface entre diversos setores da economia compatibilizando assim o crescimento econômico e preservação ambiental prezando por um bem em comum: o desenvolvimento sustentável.

A exemplo do estado do Paraná, as demais unidades federativas brasileiras apresentam leis rígidas no que concerne aos resíduos sólidos, levando ao constante desenvolvimento de tecnologias para a sua destinação adequada do ponto de vista ambiental.

3.4 CONFERÊNCIAS DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Na década de 60, com o surgimento de movimentos em defesa da ecologia formados por preservacionistas e conservacionistas, a preocupação em torno do meio ambiente passou a ser global.

Diante da preocupação universal quanto ao uso sustentável e saudável do planeta e de seus recursos, a Organização das Nações Unidas (ONU) convocou a Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano, na cidade de Estocolmo na Suécia, em 1972 (ONU, 2020a), assim, com a chamada Conferência de Estocolmo de 1972, surgiu a primeira grande conferência na área de meio ambiente, que marcou uma etapa muito importante na ecopolítica internacional, principalmente por ter sido a primeira notável atitude mundial a tentar preservar o meio ambiente.

O encontro teve como principais objetivos discutir sobre o desenvolvimento sustentável, as mudanças climáticas e a qualidade da água, além de estudar como reduzir os desastres naturais, a limitação do uso de pesticidas e a redução de metais pesados lançados na natureza. A conferência teve como desdobramentos a elaboração da Declaração de Estocolmo, com 26 princípios e a criação do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), onde sua função seria coordenar os trabalhos da ONU em nome do

meio ambiente global e suas prioridades seriam os aspectos ambientais das catástrofes e conflitos, a gestão dos ecossistemas, a governança ambiental, as substâncias nocivas, a eficiência dos recursos e as mudanças climáticas (RIBEIRO, 2001; ONU, 2020a).

Em 1987, a Comissão Brundtland publicou um relatório inovador denominado “Nosso Futuro Comum” que traz o conceito de desenvolvimento sustentável para o discurso público:

(...) “O desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades.”

“Um mundo onde a pobreza e a desigualdade são endêmicas estará sempre propenso à crises ecológicas, entre outras...O desenvolvimento sustentável requer que as sociedades atendam às necessidades humanas tanto pelo aumento do potencial produtivo como pela garantia de oportunidades iguais para todos.”

“Muitos de nós vivemos além dos recursos ecológicos, por exemplo, em nossos padrões de consumo de energia... No mínimo, o desenvolvimento sustentável não deve pôr em risco os sistemas naturais que sustentam a vida na Terra: a atmosfera, as águas, os solos e os seres vivos.” (...)

O relatório Brundtland também abordou questões sobre o aquecimento global e a destruição da camada de ozônio, e estabeleceu uma série de metas a serem seguidas por nações de todo o mundo para evitar o avanço das destruições ambientais e o desequilíbrio climático (ONU, 2020a). Foi a primeira tentativa de chegar a um consenso sobre como agir em conjunto em prol do desenvolvimento sustentável.

Como a Conferência de Estocolmo inaugurou-se a agenda mundial de discussões ambientais, o próximo passo foi a realização da Cúpula da Terra, que ficou conhecida como Eco-92 ou Rio-92, realizada no Rio de Janeiro, em 1992.

A Eco-92 foi convocada com o objetivo de discutir as conclusões e as propostas do Relatório Brundtland sobre o conceito de desenvolvimento sustentável, e também comemorar os 20 anos da Conferência de Estocolmo. Teve como um dos principais resultados a “Agenda 21”.

A Agenda 21 é um plano de ação para ser adotado mundialmente, por todos e em todas as áreas em que a ação humana impacta o meio ambiente, o plano inclui ações como: proteção da atmosfera; luta contra o desmatamento, desertificação, seca; prevenção da poluição da água e do ar; proteção dos oceanos, dos mares e da biodiversidade e promover uma gestão segura para os resíduos tóxicos.

No entanto, a Agenda 21 foi além das questões ambientais e incluiu a pobreza e a dívida externa dos países em desenvolvimento e os padrões insustentáveis de produção e consumo, como alguns dos motivos que causam danos ao meio ambiente. O programa também recomendou o fortalecimento do papel desempenhado pelos grandes grupos, como: mulheres, organizações sindicais, agricultores, povos indígenas, comunidade científica, empresas, indústrias e ONGs, para alcançar o desenvolvimento sustentável (AGENDA 21, 1992; ONU, 2020a).

A fim de revisar e avaliar a implementação da Agenda 21, a Assembléia Geral da ONU realizou uma sessão especial em 1997, chamada de “Cúpula da Terra +5”, concluída a sessão foi recomendado a implementação de medidas jurídicas vinculativas para reduzir a emissão dos gases de efeito estufa que geram mudanças climáticas, bem como, foco na erradicação da pobreza como pré-requisitos para o desenvolvimento sustentável. No mesmo ano, no Japão era firmado o Protocolo de Kyoto, o qual entrou em vigor apenas no ano de 2005, o referido protocolo propôs aos países industrializados a redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases responsáveis pelo efeito estufa e que contribuem para o aquecimento global.

A fim de discutir os projetos já realizados e renovar o compromisso firmado entre os países, aconteceu no ano de 2002, na cidade de Joanesburgo, África do Sul a Rio+10 com o objetivo de avaliar o progresso dos acordos estabelecidos na Rio-92 e da Agenda 21, 10 anos mais tarde, no ano de 2012 o evento foi sediado pela cidade do Rio de Janeiro, Brasil, sob a denominação Rio+20 com a mesma finalidade de seus anteriores (ONU, 2020a).

A conferência mais recente aconteceu em setembro de 2015, em Nova York, Estados Unidos, neste encontro, todos os países da ONU adaptaram e adotaram uma nova agenda de desenvolvimento que se baseou nos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM) os quais haviam sido estabelecidos no ano 2000 com objetivos a serem alcançados até o final de 2015, portanto, como os Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM) demonstram de forma clara que a imposição de metas funcionam de forma eficaz, as Nações Unidas definiram os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) como parte de uma nova agenda de desenvolvimento sustentável que deve finalizar o trabalho dos ODM. No total foram definidos 17 objetivos que devem ser implementados por todos os países do mundo até 2030. Os objetivos são (ONU, 2020b):

1. Erradicar a pobreza;
2. Acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar e melhorar a nutrição e promover a agricultura sustentável;
3. Assegurar uma vida saudável e promover o bem-estar para todos;
4. Assegurar a educação e promover oportunidades de aprendizagem;
5. Alcançar a igualdade de gênero e empoderar todas as mulheres e meninas;
6. Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos;
7. Assegurar o acesso à energia para todos;
8. Promover o crescimento econômico e trabalho decente para todos;
9. Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização e fomentar a inovação;

10. Reduzir a desigualdade dentro dos países e entre eles;
11. Tornar as cidades seguras, resilientes e sustentáveis;
12. Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis;
13. Tomar medidas urgentes para combater a mudança climática e seus impactos;
14. Conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos
15. Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres;
16. Promover sociedades pacíficas;
17. Fortalecer os meios de implementação e revitalizar a parceria global para o desenvolvimento sustentável.

3.5 QUÍMICA VERDE

A ideia da “química verde” tem suas raízes no desenvolvimento sustentável. Seu conceito pode ser definido pelo desenvolvimento e aplicação de processos ou produtos químicos que visam reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas para o humano e para o meio ambiente. Esta ideia também está relacionada à tecnologia limpa e atualmente sua aplicação nas indústrias já é comum, especialmente em países com indústria química bem desenvolvida que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes (LENARDÃO et al., 2003; GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013).

Para incorporar as práticas da química verde em uma indústria ou no meio acadêmico, basicamente há 12 princípios que necessitam ser seguidos (Tabela 3).

Tabela 3- Os 12 princípios da química verde.

Os 12 princípios da química verde

1. Prevenção de resíduos	É melhor prevenir a formação de dejetos ao invés de realizar seus tratamentos
2. Economia atômica	Incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final
3. Toxicidade	Utilizar rotas sintéticas e produtos com baixa ou nenhuma toxicidade
4. Produtos seguros	Desenvolver produtos que após realizarem a função desejada não causem danos ao meio ambiente
5. Auxiliares seguros	Eliminar ou tornar seguros solventes e outras substâncias auxiliares da reação
6. Eficiência energética	Minimizar ou otimizar o uso de energia (utilizar temperatura e pressão ambientes)
7. Fontes renováveis	Utilizar fontes renováveis de matéria-prima
8. Evitar derivatização	Evitar derivados desnecessários
9. Catálise	Dar preferência a reagentes catalíticos invés de reagentes estequiométricos
10. Produtos degradáveis	Projetar produtos que após a utilização, degrade-se, não permanecendo no meio ambiente
11. Análise e prevenção	Monitorar e controlar em tempo real para evitar geração de poluentes
12. Química segura	Desenvolver processos seguros minimizando o risco de acidentes (incêndio, vazamento, explosões, etc.)

Fonte: Adaptado de ÇELIK; YILDIZ, 2017.

Estes princípios servem para orientar as práticas de química verde e abordar diversas maneiras de reduzir os impactos ambientais, mantendo a saúde da produção química e também indicando as prioridades de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias de química verde (ÇELIK; YILDIZ, 2017).

3.6 TRATAMENTOS DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) trouxe como objetivo a proteção da saúde pública e da qualidade ambiental, assim como, estabeleceu uma ordem de prioridade quanto ao gerenciamento dos resíduos sólidos, conforme dispõe o Art. 7º, inciso II “não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos”.

As indústrias que geram resíduos estão sujeitas à elaboração de um plano de gerenciamento de resíduos sólidos, portanto, o tratamento de resíduos é essencial para que elas estejam devidamente regulamentadas nos termos da lei, sem contar que o comprometimento com o meio ambiente é visto com bons olhos pelos clientes e público em geral, no entanto, seu descumprimento acarretará em sanções que provocam prejuízos financeiros e desgastes na imagem dos produtos e serviços.

Os tipos de tratamentos finais de resíduos mais comuns adotados pelas indústrias são (MAKARICHI; JUTIDAMRONGPHAN; TECHATO, 2018; ABDEL-SHAFY,& MANSOUR, 2018; COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019):

- Compostagem: consiste em um processo biológico de decomposição da matéria orgânica utilizando seres vivos como bactérias e fungos, ou até mesmo lesmas e minhocas, o resultado final é um substrato que pode ser usado como adubo orgânico sem ocasionar riscos ao meio ambiente.
- Incineração: é o processo que consiste na eliminação de resíduos sólidos, pela combustão controlada que permite a redução de peso e volume do lixo, as emissões gasosas podem ser controladas possibilitando o aproveitamento de energia. Esse método é mais utilizado no Brasil, principalmente para o tratamento dos resíduos hospitalares e industriais.

- Reciclagem: consiste na reintrodução dos resíduos no processo de produção. Gera economia de energia nos processos de produção e diminui o uso de matéria-prima.
- Aterro Sanitário: É a forma de disposição final de resíduos sólidos no solo, em um espaço devidamente impermeabilizado e coberto com material inerte, seguindo normas operacionais específicas, para evitar danos à saúde pública e impactos ambientais.

Mas antes de chegar ao tratamento final, a maioria dos resíduos deve passar por um tratamento intermediário, no qual o objetivo é diminuir a periculosidade do resíduo para então dar a devida destinação final, como a reciclagem ou reutilização. Esses procedimentos intermediários podem ser físicos, biológicos e químicos e geralmente são utilizados com a intenção de realizar separações e/ou transferência de fases. Existe uma infinidade de procedimentos, como: filtração, centrifugação, destilação, adsorção, extração por solvente, osmose reversa, biogaseificação e tratamento mecânico-biológico, entre outros.

Muitos estabelecimentos não possuem uma maneira correta de tratar seus resíduos, embora seja necessária a realização de um tratamento prévio antes da eliminação de tais resíduos no meio ambiente, situação que provoca danos não só ao meio ambiente, mas também a todos aqueles envolvidos no processo, seja eles humano, animal ou vegetal (GOUVEIA, 2012; NASCIMENTO et al., 2015).

Ocorre que estes procedimentos muitas vezes não são simples e apresentam um custo elevado, por exemplo, para os resíduos ácidos de decapagem (RAD) os quais serão utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

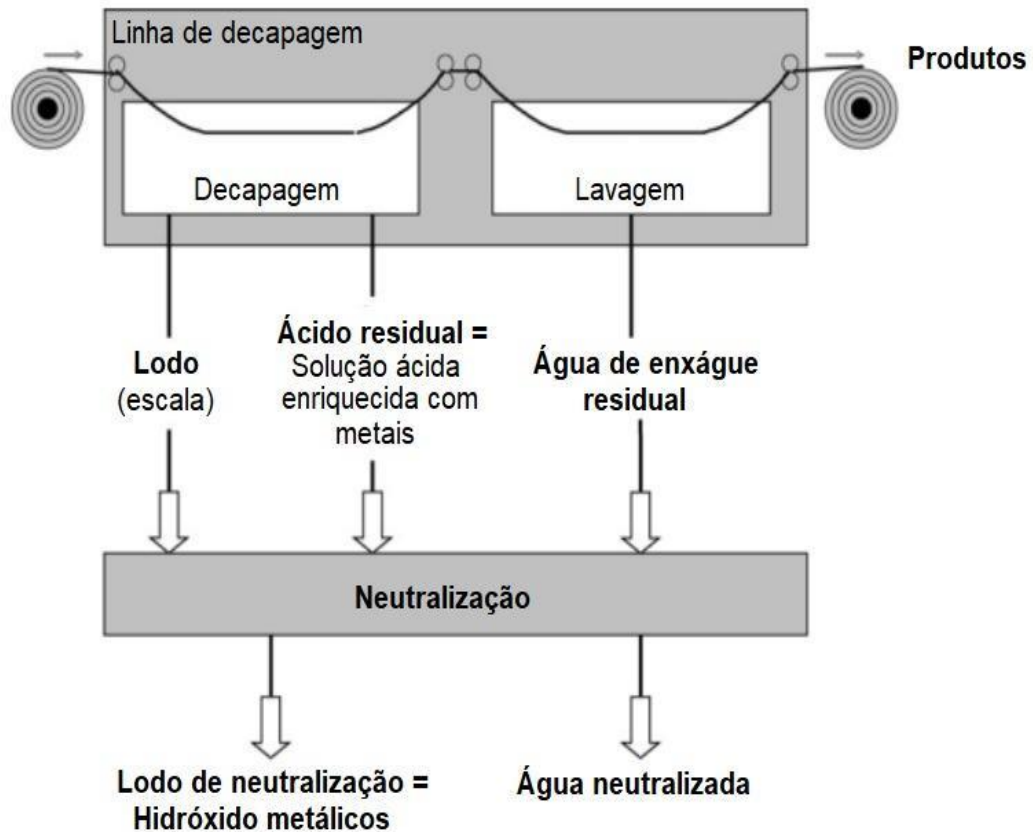
3.6.1 Processo de Decapagem

O processo de decapagem química é utilizado nas indústrias siderúrgicas como um procedimento de remoção da camada de óxidos aderentes ao metal denominada de carepa, utilizando banhos ou jateamentos de agressivas soluções ácidas, visando ao preparo da superfície do metal, a fim de receber algum outro tipo de revestimento (HOOSHMAND ZAFERANI et al., 2013).

Após a realização do devido tratamento químico, é gerado um resíduo ácido com elevada concentração de metais (cromo, níquel, ferro, manganês, entre outros) os quais possuem suas concentrações definidas de acordo com a composição do material tratado e o nível de tratamento aplicado, desprendendo-se da superfície do material e homogeneizando no meio ácido (RÖGENER, 2012).

Esse resíduo ácido sofre um processo de neutralização, onde é aplicado um composto de caráter básico, neutralizando o resíduo e possibilitando a segregação dos metais na forma de hidróxidos, a fim de ser transferido para um aterro sanitário. O processo de neutralização pode ser observado a partir da Figura 1.

Figura 1 - Fluxos de resíduos gerados nas linhas de decapagem.



Fonte: Adaptada de RÖGENER, 2012.

Atualmente, a grande maioria das indústrias utiliza o método de neutralização do resíduo ácido como tratamento. Este processo é o mais utilizado por ser considerado o de menor custo, porém, este método gera além de uma grande quantidade de resíduo sólido, a perda dos metais e do ácido e também possíveis contaminações (REIS; ISMAEL, 2018).

Dessa forma, a necessidade por uma tecnologia de reciclagem economicamente viável torna-se cada vez mais necessária, tendo em vista a possibilidade de diversos benefícios econômicos e ambientais.

3.6.1.1. Os resíduos ácidos de decapagem (RADs)

Os ácidos mais utilizados no banho decapante, são os ácidos: clorídrico e sulfúrico, devido à relação custo/benefício (MCKINLEY; GHAREMAN, 2018). Durante o processo de decapagem o ácido reage com os óxidos de metais e produz sais metálicos dissolvidos, portanto, o banho decapante saturado se torna um líquido com alto nível de corrosão e toxicidade, que de acordo com a PNRS, pode ser considerado como um resíduo de Classe 1.

Para ser destinado corretamente de acordo com as boas práticas ambientais, o resíduo deve ser submetido a um tratamento intermediário, e a neutralização é o mais comum. Nesse procedimento há uma grande demanda de esforço operacional e alto consumo de produtos químicos. A neutralização normalmente ocorre pela adição de cal para aumentar o pH e para a precipitação dos hidróxidos metálicos, se transformando em um lodo instável. A partir de então, o lodo pode ser encaminhado para aterros especializados e o efluente aquoso, se neutralizados adequadamente, dispensado como esgoto urbano. A desvantagem deste tratamento é que tanto o ácido quanto os óxidos de metais são totalmente consumidos, além do volume de resíduo gerado e o seu alto potencial de contaminação ambiental (CUNHA, 2020).

A fim de evitar esses tipos de perdas, outras medidas podem e devem ser tomadas, pois os resíduos industriais são, muitas vezes, ricos em substâncias/compostos químicos que podem ser valorizados e passarem por um processo de agregação de valor de acordo com sua qualidade e da inserção em um mercado para o produto a partir dele gerado (TSAI; CHOU, 2004).

Baseado nessa premissa de valorização de resíduos e com tecnologias cada vez mais avançadas, faz-se necessária a criação de processos para tratamento de resíduos mais

eficientes, que possibilitem a diminuição do impacto ambiental e para aproveitar ao máximo a matéria neles contida.

Para os RADs uma abordagem que pode render um material com potencial de múltiplas aplicações é aquela baseada no processo da coprecipitação controlada para a formação de hidróxidos duplos lamelares em vez da precipitação convencional para a formação do lodo descrito anteriormente.

Como a estrutura química dos HDLs é formada por cátions metálicos, o RAD surge como uma fonte com potencial para ser aplicado na produção desses materiais avançados. Logo, um resíduo industrial responsável por um custo permanente para sua destinação, pode ser transformado em um material de alto valor agregado e com grandes perspectivas de aplicação em vários setores industriais.

3.7 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

Os primeiros HDLs sintéticos foram produzidos por FEITKNECHT após o ano de 1930, através da precipitação controlada de soluções diluídas de sais metálicos com bases minerais (BRAVO-SUÁREZ; PÁEZ-MOZO; OYAMA, 2004). Esses compostos podem ser sintetizados em laboratório por meio de vários métodos, sendo a coprecipitação o método mais utilizado (CAVANI et al., 1991; RODRIGUEZ et al., 2020). Uma das principais características dos HDLs é a sua capacidade de modificar sua composição a partir da combinação de cátions de diferentes valências e a substituição do ânion interlamelar, com isso, os HDLs possuem inúmeras características e aplicações (REIS, 2004; RODRIGUEZ et al., 2020), dessa forma, é possível gerar uma enorme variedade de compostos.

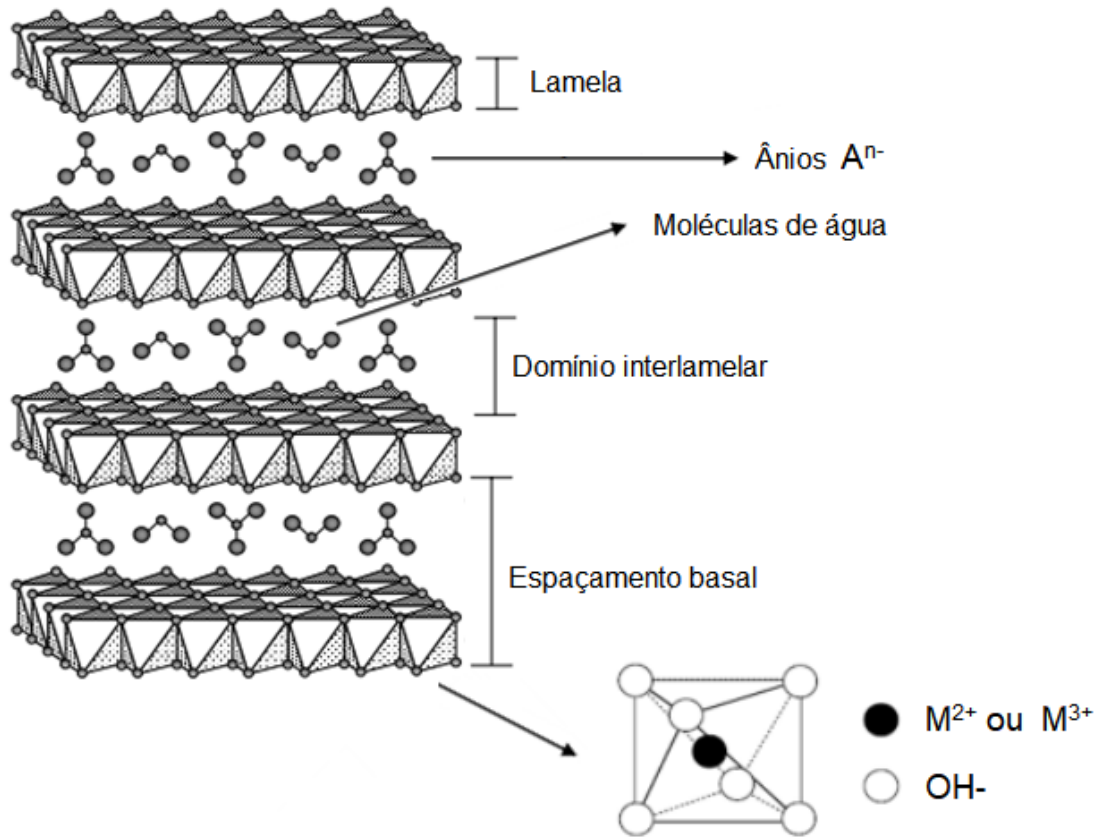
Os HDLs são argilas aniônicas, minerais conhecidos também como compostos do tipo hidrotalcita. A hidrotalcita é formada por lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio, intercaladas com ânions carbonato (REICHLE, 1986; GU et al., 2018).

Os HDLs, apesar de possuírem ocorrência natural, são raros e geralmente encontrados em depósitos salinos, formados metamorficamente em condições de temperatura e pressão muito baixas, no entanto, podem ser sintetizados em laboratório com custo relativamente baixo, permitindo o isolamento de sólidos de alta pureza. De forma geral, esses materiais sintéticos ou naturais são formados por camadas intercaladas por ânions hidratados, apresentando estruturas bidimensionalmente organizadas e poros flexíveis, como a da brucita (CUNHA et al., 2010).

As lamelas da brucita $Mg(OH)_2$ são neutras, com cátions magnésio localizados no centro dos octaedros, que em seus vértices possuem grupos hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura plana e infinita, como mostra a Figura 2. Essas camadas são empilhadas umas sobre as outras e são mantidas unidas por meio de interações do tipo ligações de hidrogênio (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Devido a substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes, a lamela torna-se carregada por uma carga positiva. A fim de manter as lamelas estabilizadas, é necessário que haja ânions de compensação no domínio interlamelar para manter a eletroneutralidade, conforme demonstrado na Figura 2. Desta forma, além das ligações de hidrogênio, há, sobretudo, atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions de compensação (TRONTO, 2006).

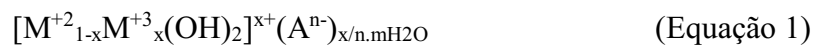
Figura 2- Representação esquemática da estrutura dos HDLs.



Fonte: Adaptado de TRONTO, 2006.

Segundo RODRIGUEZ et al. (2020), os HDLs podem ser representados pela seguinte

Equação 1:



Onde:

M^{+2} representa o cátion divalente;

M^{+3} representa o cátion trivalente;

A^{n-} representa um ânion intercalado com carga n^- ;

x representa a razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$;

m representa o número de moles de água.

Por meio dessa fórmula é possível prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar HDLs com variadas propriedades físico-químicas (EVANS; DUAN, 2006). Mas para a formação dos HDLs, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que implica em uma faixa de raio iônico cujo valor normalmente encontra-se na faixa de 0,65 a 0,80Å para os cátions divalentes e 0,62 a 0,74Å para os cátions trivalentes, com exceção do Al^{3+} que possui raio 0,50Å. A seguir são listados alguns exemplos de cátions que possuem um raio iônico adequado e favorecem a formação de um HDL (MARANGONI, 2009):

- Cátions divalentes (M^{+2}): Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} .
- Cátions trivalentes (M^{+3}): Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} e Mn^{3+} .

Além da natureza dos cátions metálicos, a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ também é um fator importante na química dos HDLs, pois determina a densidade de carga na lamela desses compostos. A razão entre os cátions bi e trivalentes dos HDLs pode variar de 1 a 6, o que corresponde a uma faixa de x (razão molar) entre $0,5 > x > 0,14$. A faixa de razão molar na qual formam-se fases puras é bem mais restrita ($0,34 > x > 0,2$) e resulta em razões de $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ entre 2 e 4 (CARDOSO, 2005).

Um dos fatores de grande importância no preparo de HDLs é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar apresentada pelo ânion a ser intercalado, sendo que quanto maior a capacidade de estabilização do ânion, mais facilmente o HDL será formado (BENÍCIO et al., 2015). O ânion mais comum é o carbonato, no entanto há uma infinidade de ânions capazes de preencher a região interlamelar dos HDLs a fim de compensar a carga positiva das lamelas, sendo que a seguinte ordem de estabilidade é respeitada: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Esses ânions devem apresentar tamanhos que variam de 3 a 50Å, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, como se observa na Tabela 4 (ABDEL-WAHAB et al., 2006). Não existem limitações quanto aos ânions, apenas a intenção de compensar a carga positiva da camada lamelar (LUKASHIN et al., 2003; KAASSIS et al., 2016).

Tabela 4- Possíveis ânions de intercalação da estrutura lamelar e seus respectivos exemplos.

Espécies aniônicas	Exemplos
Carboxilatos	Tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos
Polímeros aniônicos	Poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estirenosulfato)
Biomoléculas	Peptídeos, ATP
Sulfatos orgânicos	Dodecil-sulfato, octil-sulfato
Fosfonatos	Benzeno-difosfonato, fenil-fosfonato
Haleto	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Oxiânions	CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , NO ₃ ⁻ , CrO ₄ ⁻² , Cr ₂ O ₇ ⁻²
Iso e heteropolioxo-metalatos	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴ , [NiCl ₄] ⁻² , [IrCl ₆] ⁻²

Fonte: Adaptado de VIEIRA, 2009.

Existe também a possibilidade de HDLs terem sua estrutura formada a partir da combinação de cátions mono e trivalentes, como é o caso do trabalho de WANG et al. (2013) no qual ocorreu a formação de um HDL lítio-alumínio, onde os íons lítio são incorporado nos sítios octaédricos vazios do Al(OH)₃.

3.7.1 Aplicações dos HDLs

Por muitos anos os HDLs têm sido estudados devido às suas características marcantes. Essas pesquisas propuseram diversas aplicações com grande potencial, tais como: adsorventes, trocadores de íons, catalisadores, retardadores de chama, lubrificantes automotivos, aditivos em óleo, medicamentos, entre outros (MIYATA, 1975; MOHAPATRA; PARIDA 2016; THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas quanto à aplicação dos HDLs, o que é dependente da sua composição, grau de cristalinidade, estabilidade térmica e outras

propriedades físico-químicas. Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações em diversas áreas importantes. A seguir são apresentados alguns estudos sobre potenciais aplicações de HDLs encontradas na literatura:

a) Aplicação ambiental

Nos últimos anos surgiu um interesse considerável no uso de HDLs para remover contaminantes ambientais, por um lado pelo fato dos HDLs apresentarem, por exemplo, elevada seletividade para determinados ânions, e por outro lado pelo fato da poluição do meio ambiente passar a ocupar um papel de destaque na sociedade atual, demandando soluções inovadoras. A utilização dos HDLs como adsorventes e trocadores iônicos possibilitam sua aplicação na remoção de metais pesados e corantes em efluentes.

LIANG et al. (2013) desenvolveu um trabalho referente ao desempenho dos HDLs em remover metais pesados de efluentes. Os HDLs em estudo foram utilizados como adsorventes e demonstraram uma ótima eficiência na remoção de cátions metálicos potencialmente tóxicos, tais como, Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} . Demonstrando então que os hidróxidos duplos lamelares são adsorventes convenientes para essa aplicação e que pH, temperatura, massa e força iônica interferem nos efeitos da sorção dependendo dos tipos de HDLs e cátions metálicos.

ZHANG et al. (2016) utilizou HDLs em sistemas construídos de infiltração rápida (CRIS). No procedimento foram sintetizados três adsorventes diferentes, (Zn/Fe, Zn/Co e Zn/Al) pelo método de coprecipitação e revestidos in-situ na superfície de biocerâmica natural. Os resultados obtidos para o teste em coluna (leito fixo) indicaram que as Biocerâmicas/Zn-HDLs melhoraram com eficiência o desempenho de remoção de fósforo em comparação com a biocerâmica natural, aumentando 1,77 vezes a capacidade de adsorção (de 434,78 para 769,23mg kg^{-1}). Portanto, as capacidades de remoção obtidas indicaram que a

utilização do HDL é uma alternativa relevante para a remoção de fósforo nesse tipo de sistema.

Em outra pesquisa desenvolvida, que também demonstrou a capacidade adsorptiva dos HDLs, relatou-se a utilização de um HDL Co/Fe, na adsorção de diferentes corantes aniônicos, tais como, alaranjado de metila, azul ácido 80 e vermelho congo, em solução aquosa. E os resultados obtidos demonstraram que os HDLs possuem grande potencial para remoção de contaminantes orgânicos aniônicos dos efluentes industriais (LIN et al., 2012).

b) Aplicações em catálise

O principal potencial de aplicação de HDLs tem sido como catalisadores, devido sua característica única, como a reconstituição da estrutura em camadas dos óxidos calcinados, o que possibilita sua aplicação em diversos processos catalíticos. TAKEHIRA (2017) organizou dados da literatura referentes à aplicação dos HDLs como catalisadores visando seu uso comercial. Alguns exemplos são:

- Os catalisadores do tipo HDL Pt-Sn/Mg(Al)O preparados pela adoção do fenômeno de reconstituição, exibiram uma excelente atividade no desidrogenação de propano em propeno.
- Os HDLs suportados em materiais magnéticos, como ferrite, possibilitou a separação magnética do catalisador, podendo ser utilizado de forma reciclável na síntese de produtos químicos finos (compostos que possuem um elevadíssimo valor agregado e são produzidos em pequenas quantidades).
- A incorporação dos HDLs na preparação de *paper-structured catalysts (PSCs)*, abriu caminho para um novo tipo de aplicação, como catalisadores de reforma para células de combustível.

Ambos os catalisadores produzidos a partir de HDLs exibiram excelentes resultados, aproximando-se daqueles utilizados em atividades comerciais.

c) Aplicações farmacêuticas, médicas e biológicas

Por apresentarem baixa toxicidade e boa biocompatibilidade, os HDLs são amplamente utilizados no ramo farmacêutico em formulações de medicamentos. Os HDLs magnésio-alumínio e carbonato, tipo hidrotalcita, são um interessante aliado nos campos da medicina e farmacologia, nos quais suas propriedades como antiácido vêm sendo estudadas há algum tempo. O nome comercial de HDL Mg-Al-CO₃ é Talcid®, que é um antiácido patenteado pela Bayer. Os antiácidos podem ser usados para azia, refluxo gastroesofágico e dispepsia funcional. Um bom antiácido deve ter as seguintes características: neutralização rápida e efeito duradouro; alta capacidade tampão na faixa de pH de 3-5, evitando que o pH do suco gástrico se torne muito básico. E mesmo na presença de outros componentes do suco gástrico, ele pode manter a atividade estável (CUNHA et al., 2010).

Os HDLs também apresentam controle de liberação, ou seja, são materiais com grande potencial de aplicação como matriz de liberação controlada de fármacos, pois quando os HDLs são submetidos a um ambiente ácido sofrem lenta dissolução das suas camadas inorgânicas e podendo liberar os ânions intercalados de forma gradual, como mostrou um estudo que relatou a síntese de um HDL em escala nanométrica, que poderia ser utilizado como carreador e na liberação controlada de um dos antiinflamatórios não esteroidais (NSAID), o salicilato de sódio. Os resultados obtidos para a cinética de liberação cumulativa de salicilato para o HDL nanohíbrido de Mg-Al-AS, em solução salina tampão de fosfato em pH 7,4, mostrou uma liberação sustentada de salicilato de até 72h. Indicando a eficácia do material sintetizado. Além disso, um teste de análise termogravimétrica indicou que o

salicilato apresentou mais estabilidade térmica na forma intercalada em HDL em comparação com seu estado livre (MONDAL, 2016).

Além do uso como antiácido e liberação controlada, os HDLs vêm sendo empregados há algum tempo como excipientes farmacêuticos. Nos últimos anos, observa-se o aumento do número de pesquisas dedicadas à incorporação de produtos bioativos em HDLs, essa prática promove uma melhoria em termos de solubilidade, absorção, biodisponibilidade e estabilidade da substância, aumentado seu tempo de prateleira, pois mantém as especificações físicas, químicas, terapêuticas e toxicológicas do princípio ativo durante o período de armazenamento (CUNHA et al., 2010, KAASSIS; WEI; WILLIAMS, 2016; TIMÓTEO et al., 2019).

d) Aplicações eletroquímicas

Seu uso também foi investigado para aplicação como eletrodo para células secundárias alcalinas (JAYASHREE; VISHNU KAMATH, 2002; CHEN et al., 2003) e eletrólitos poliméricos nanocompósitos, utilizando o HDL como material de carga. Os HDLs intercalados com diferentes tensoativos aniônicos foram combinados com óxidos de polietileno e perclorato de lítio. Quando o material sintetizado foi comparado com o eletrólito polimérico puro (óxidos de polietileno e perclorato de lítio), percebeu-se que os nanocompósitos formados apresentaram uma condutividade iônica até três vezes maior que o puro, portanto, esse material apresenta um grande potencial para sua aplicação na fabricação de filmes finos para baterias secundárias (LIAO; YE, 2004).

Mais recentemente, ZHANG et al. (2015) também aplicou o HDL na eletroquímica, para desenvolver um nanomaterial, responsável por aumentar o desempenho das baterias de íon-lítio e íon-sódio. O resultado desse projeto indicou um desempenho altamente

aprimorado, em comparação com o convencional, além de apresentar um ciclo de vida considerado longo. Portanto, essa rota de síntese, proveniente da combinação harmoniosa de surfactantes/precusores de HDL, preparados pelo tradicional método de coprecipitação, pode ser considerada uma abordagem promissora para a preparação de diversos nanomateriais de carbono para baterias recarregáveis de alto desempenho.

Além disso, os HDLs foram investigados como: retardadores de chama e supressores de fumaça, que influenciam na estabilidade térmica dos materiais, reduzem a inflamabilidade e também servem de barreira contra a difusão de gases (SHI et al., 2005); como componentes do cimento, pois conferem melhorias no processo de hidratação e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do concreto endurecido (RAKI et al., 2004; CHEN et al., 2018); como aditivos de retenção de calor em filmes plásticos (EVANS; DUAN, 2006); agentes estabilizadores para polímeros (LIN et al., 2005); precusores de magnetismo em materiais (LEE; CHOI; KIM, 2018); agentes em filmes nanocompósitos biodegradáveis para potencial aplicação de embalagem (XIE et al., 2017) e entre outras infinitudes de aplicações.

Dado a ampla gama de aplicações para os HDLs, a diversidade de suas propriedades físico-químicas, além do desenvolvimento de novas rotas de síntese e relativa facilidade de obtenção, vários setores industriais têm demonstrado interesse em explorá-los comercialmente.

3.7.2 Métodos de preparo dos HDLs

Existem vários métodos de preparo de HDLs, tais como, coprecipitação, hidrólise de uréia, processo de troca iônica, técnica de luz de micro-ondas entre outros. Esses métodos podem ser divididos em duas categorias (BENÍCIO et al., 2015):

- Método de síntese direta: coprecipitação, óxido de sal, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, sol-gel e preparação eletroquímica.
- Métodos de síntese indireta: troca aniônica simples e troca iônica e em meio ácido, reconstituição de material calcinado, conhecido mais como "efeito memória", e troca aniônica usando fase dupla com formação de sal dentro de surfactantes.

No método direto, o HDL é sintetizado diretamente com o ânion desejado, já no indireto, o ânion é intercalado posteriormente. Cada método de síntese apresenta suas próprias vantagens e limitações específicas, quando comparadas com outras (GEORGE; SARAVANAKUMAR, 2017).

No entanto, para a obtenção de um HDL com propriedades físico-químicas controladas, é necessário tomar algumas precauções essenciais, como monitorar o pH e evitar o contato com o CO₂ da atmosfera, evitando assim precipitação de impurezas e contaminação com ânions carbonatos, caso estes sejam indesejados (FORANO et al., 2013).

A seguir serão detalhados alguns métodos de sínteses mais conhecidos. Os itens (a, b, c, d) são métodos diretos e os itens (e, f, g) são indiretos.

a) Coprecipitação

É considerado o método de síntese mais comum utilizado para a preparação dos HDLs e muitas vezes é apresentado como o método mais simples e com relativo baixo custo de matéria-prima (THEISS, 2016), sendo considerado o mais adequado para produção em grande escala.

No método de coprecipitação, o HDL é sintetizado diretamente a partir dos sais precursores. Durante o processo de síntese é formada uma estrutura em camadas (lamelas) no qual os ânions serão distribuídos no espaço interlamelar. Caso a síntese não preveja a formação de um HDL com ânions carbonatos, deve-se utilizar água descarbonatada e manter

o sistema de síntese sob atmosfera inerte, geralmente de nitrogênio (CONTEROSITO et al., 2018).

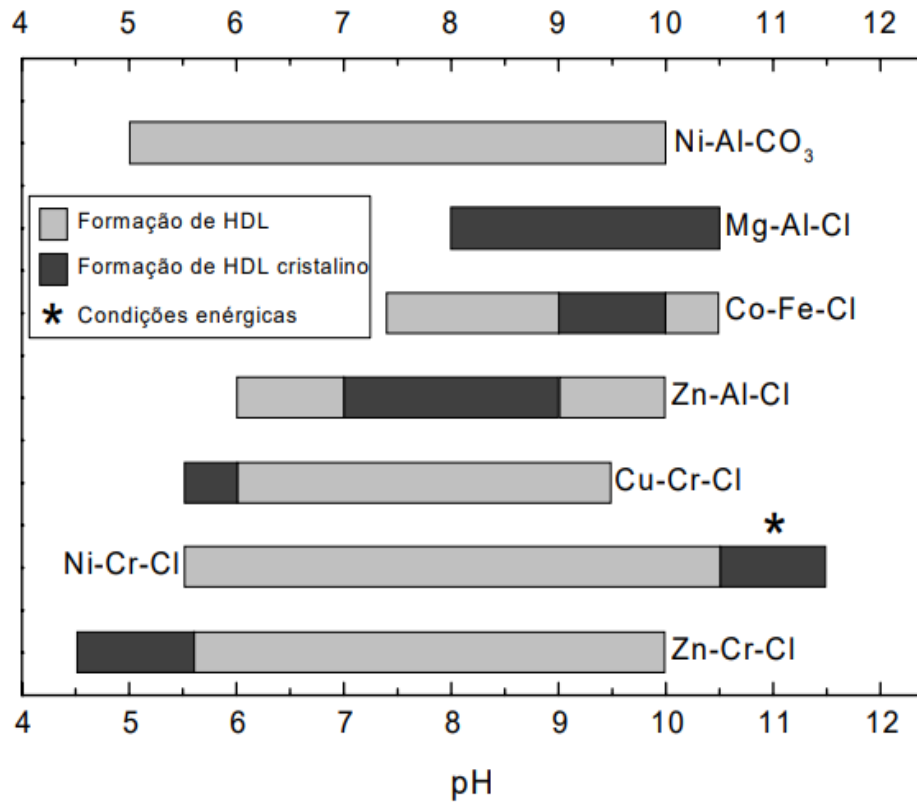
A coprecipitação é realizada a partir da adição de uma solução contendo uma base a uma solução contendo uma mistura de sais metálicos, geralmente M^{2+} e M^{3+} , na proporção molar desejada. Então, o pH da mistura aquosa é ajustado para a faixa básica ($pH > 7$), geralmente com NaOH, KOH ou NH_3 aquosa, e submetida à agitação vigorosa. Após a formação dos hidróxidos (HDLs), o precipitado é centrifugado, lavado e seco.

O pH da síntese tem um efeito crucial nas propriedades químicas, estruturais e texturais dos HDLs. Na Figura 4 são apresentados os pHs ótimos para a formação de alguns HDLs (SERON; DELORME, 2008; BENÍCIO et al., 2015). A coprecipitação pode ocorrer de três formas: coprecipitação em pH constante, em pH decrescente e em pH crescente (REICHLE et al., 1986; CAVANI et al., 1991; DE ROY et al., 1992).

Para a obtenção de um HDL de alta pureza é indicado a coprecipitação a pH constante, essa descoberta foi realizada por CREPALDI et al. (2000) através das comparações entre os dois métodos, e percebido que com o pH constante foram produzidos HDLs mais cristalinos e com maior área específica, enquanto que a coprecipitação com pH variável foi considerada mais simples do ponto de vista de execução da técnica.

Normalmente, a coprecipitação é realizada à temperatura ambiente, porém, em alguns casos, a síntese pode ser realizada à temperaturas mais elevadas. A adição dos cátions metálicos deve ocorrer lentamente, pois quando a condição de saturação é baixa, ocorre a formação de materiais mais cristalinos e maior número de partículas de tamanho reduzido (BENÍCIO et al., 2015).

Figura 3- Domínio de pH e faixas ótimas para a obtenção de alguns HDLs.



Fonte: Adaptado de BENÍCIO et al., 2015.

b) Hidrólise induzida

A síntese consiste na precipitação de hidróxido de cátion M^{3+} em pH ligeiramente abaixo daquele em que ocorre a precipitação de hidróxido de cátion M^{2+} . Enquanto a suspensão aquosa de M^{3+} é adicionada lentamente ao M^{2+} , os óxidos irão se dissolver progressivamente e precipitar os HDLs, levando à redução do pH, que deve ser corrigido periodicamente e mantido a um valor constante, pela adição simultânea de uma solução de NaOH. A hidrólise envolvendo precursores insolúveis é considerada uma forma eficiente de controlar precisamente os ânions intercalantes, uma vez que não há competições de ânions no meio (GREENWELL et al., 2006; FORANO et al., 2013; HORA, 2014).

c) Sol-Gel

Este processo foi explorado pela primeira vez na década de 1990 por LOPEZ et al. (1996) para a preparação de um HDL Mg-Al. Nessa síntese acontece uma reação de uma solução alcoólica de óxido de magnésio, dissolvida em HCl, com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura então é aquecida e agitada até a formação gradual do gel. Os materiais preparados por esse método apresentaram grandes vantagens, tais como: alta estabilidade térmica, área específica elevada e maior pureza. Normalmente essa rota é escolhida para a preparação de filmes finos de diferentes materiais pois é um método simples e de baixo custo, que permite melhor homogeneidade química devido a mistura de nível molecular dos precursores (SMALENSKAITE et al., 2019).

d) Tratamentos por micro-ondas, ultrassom e processo hidrotérmico

Esses tratamentos são diferentes dos métodos citados anteriormente, pois são aplicados durante a síntese de um HDL, a fim de controlar as propriedades estruturais e a textura do material produzido.

O uso de micro-ondas durante a síntese acelera as etapas de crescimento e envelhecimento dos cristalitos (BENITO et al., 2008). Em geral, a área específica e a porosidade dos materiais aumentam com a exposição a esse tipo de radiação eletromagnética.

XIE et al. (2006) reportaram que o ultrassom contribuiu para a obtenção de HDLs de elevada cristalinidade; quanto maior a potência do ultrassom, maior o tamanho dos cristais obtidos. Resultados semelhantes, como alto grau de cristalinidade, foram obtidos com o uso do processo hidrotérmico (KOVANDA et al., 2005; SHARMA et al., 2007). A síntese hidrotérmica ocorreu em autoclaves, contendo uma solução básica e metais que deram origem

ao HDL, essa mistura foi mantida entre temperaturas de 60 e 200°C, por um tempo que pode variar de horas ou dias (CONTEROSITO et al., 2018).

Um método simples e eficiente para produzir nanopartículas de HDL foi apresentado por XU et al. (2006) e consistiu em realizar a combinação da coprecipitação seguida do processo hidrotérmica.

e) Método de troca iônica em solução

Nesse método um HDL precursor contendo ânions cloreto ou nitrato intercalados é inserido em uma solução aquosa contendo os ânions de interesse em elevada concentração. Para a substituição ocorrer, os ânions substituintes devem apresentar maior capacidade de estabilização das lamelas e/ou estar em maior proporção estequiométrica que o ânion do HDL precursor (CONSTANTINO et al., 2008; RIVES, DEL ARCO, MARTÍN, 2014).

f) Método de troca iônica em meio ácido

Este método consiste em utilizar um HDL precursor que contenha ânions interlamelares que possam sofrer ataque ácido. Deste modo, um ácido fraco cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionado sobre uma suspensão do HDL precursor, a reação de troca ocorre devido ao ânion precursor ser protonado e “ceder” o espaço interlamelar para a base conjugada do ácido utilizado e através do deslocamento de equilíbrio a eletroneutralidade do sistema é mantida (TRONTO, 2006; COSTANTINO et al., 2008; IYI; YAMADA; SASAKI, 2011; BENÍCIO et al., 2015).

g) Método de troca iônica por regeneração de um precursor calcinado ou Efeito Memória

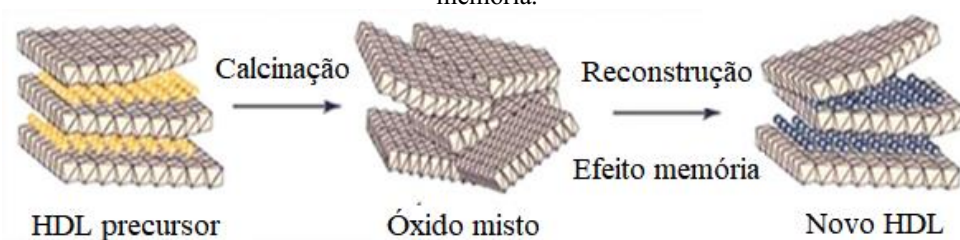
Essa propriedade conhecida como “Efeito Memória”, é um dos motivos que fazem com que o HDL seja altamente aplicado em processos de adsorção, essa característica faz com que sua estrutura lamelar se regenere após serem submetidos a um tratamento térmico e pode ser usada como um método geral para modificar o ânion intercalado do HDL.

Frequentemente o HDL com ânion carbonato é utilizado como precursor, devido ao seu comportamento durante a calcinação.

No tratamento, a calcinação deve ser realizada em temperaturas adequadas para decompor somente o ânion interlamelar e não a estrutura lamelar, a qual se tornará um óxido misto e simplesmente pelo contato com uma solução de ânions a ser intercalados, ar atmosférico ou água, através de uma reação de hidrólise, o óxido misto irá se regenerar rapidamente, formando um HDL intercalado com o ânion de interesse (NAIME FILHO, 2009; KOWALIK et al., 2014; BENÍCIO et al., 2015). Este esquema está representado na Figura 4. Os ânions readmitidos na estrutura não são necessariamente os mesmos que ocupavam a estrutura anteriormente (PALMER et al., 2010).

Esse efeito é bastante comum em HDLs intercalados com ânions de fácil decomposição térmica, como materiais orgânicos, por exemplo, os corantes (LAGUNA et al., 2007). Por isso sua aplicação como adsorvente é interessante, devido à capacidade de regeneração, podendo, o mesmo HDL ser reutilizado diversas vezes na adsorção de corantes.

Figura 4- Representação esquemática simplificada do processo de reconstrução de um HDL através do efeito memória.



Fonte: Adaptada de TICHIT, 2003.

4 METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

O resíduo industrial utilizado como fonte de ferro foi fornecido por uma empresa de Apucarana-PR especializada em reciclagem de soluções ácidas e alcalinas, em uma bombona de 20 litros, esse resíduo foi denominado RAD (Resíduo Ácido de Decapagem), em seguida foi filtrado em funil com papel filtro simples para a remoção de impurezas visíveis, tal como cavacos de aço e sujidades de maior porte, e armazenado em recipiente de politereftato de etileno (PET) para os experimentos. O aluminato de sódio (NaAlO_2), também fornecido pela mesma empresa, é obtido por um processo de reciclagem de resíduos de alumínio metálico dissolvidos em solução aquosa de soda cáustica. O fornecimento ocorreu em frascos de 1 litro na concentração de 11 a 13% de óxido de alumínio em relação à massa da solução. O hidróxido de sódio P.A. foi comprado da Neon com pureza acima de 98%. Em todos os experimentos, exceto para as medidas por espectrometria de absorção atômica, utilizou-se água destilada.

O resíduo ácido de decapagem (RAD) que contém elevado teor de ferro, zinco e algumas impurezas, apresentou a seguinte composição química (Tabela 5), publicada previamente (CUNHA et al., 2020).

Tabela 5 - Breve caracterização do resíduo ácido de decapagem.

Teor de H^+ ^a (massa em %)	Densidade (g cm^{-3})	Teor de metais ^b				
		Fe (%)	Zn (%)	Cr (mg L^{-1})	Pb (mg L^{-1})	Ni (mg L^{-1})
1.21	1.82	10.8	7.42	26.6	73.4	14.0
± 0.032	± 0.10	± 0.76	± 0.52	± 1.88	± 5.20	± 0.99

^aA acidez foi expressa como conteúdo de H^+ e corresponde diretamente ao conteúdo livre de HCl no meio.

^bOs desvios padrão para o teor de metais foram calculados com base na média de medições em triplicata por espectrometria de absorção atômica.

Fonte: CUNHA et al., 2020.

4.2 SÍNTESE DO HDL

O HDL foi preparado pelo método da coprecipitação baseado no desenvolvido por REICHLE (1986) e largamente relatado na literatura. A síntese ocorreu levando em conta a influência de três parâmetros: razão molar Fe/Al, como base na variação de volume de NaAlO_2 utilizado, tempo e temperatura de reação.

Os experimentos seguiram as condições experimentais detalhadas na Tabela 6. Foram mantidos constantes, para todas as sínteses, o seguinte: volume de RAD em 50,0mL, pH final de síntese (na faixa 10 a 11), temperatura de secagem na estufa (70-75°C) e tempo de secagem (24h). O pH da síntese foi monitorado com um medidor de pH marca Hanna, modelo HI2210.

Tabela 6- Planejamento dos experimentos.

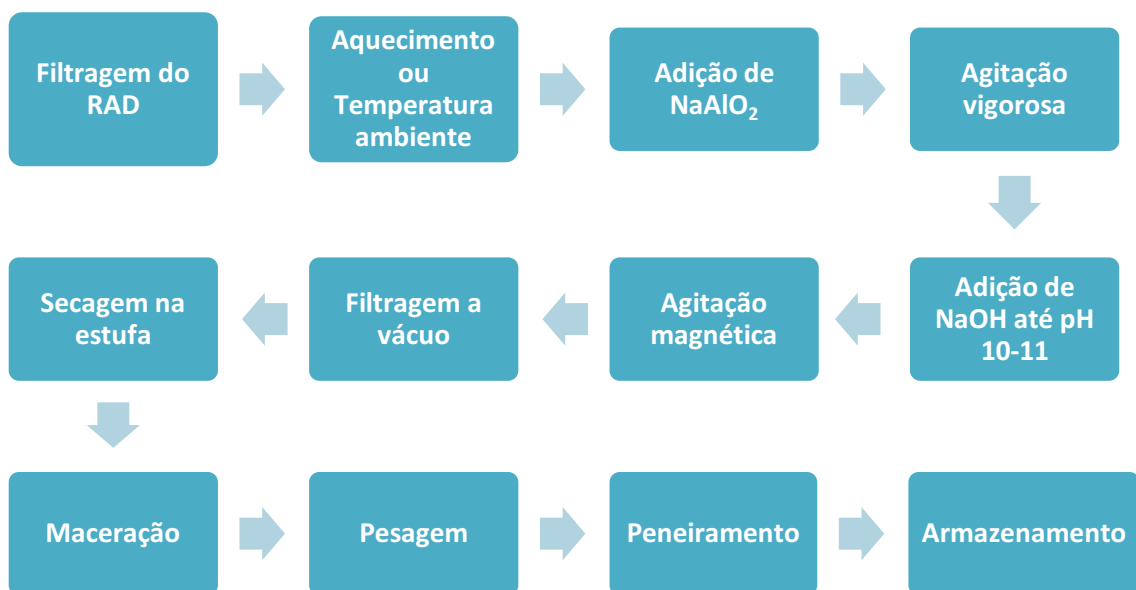
ID do sólido	Experimento	Condições		
		V_{Al} (mL)	TP_{R} (h)	T_{R} (°C)
HDL-R1	1	35	4	60
HDL-R2	2	35	4	25
HDL-R3	3	35	0,5	60
HDL-R4	4	35	0,5	25
HDL-R5	5	25	4,0	60
HDL-R6	6	25	4,0	25
HDL-R7	7	25	0,5	60
HDLR8	8	25	0,5	25

V_{Al} =volume de NaAlO_2 ; TP_{R} =tempo da reação; T_{R} = temperatura da reação; volume de RAD constante=50,0 mL.

Fonte: Autoria própria.

O procedimento adotado pode ser descrito a seguir: transferiu-se 50,0mL do RAD filtrado para um béquer de 500mL que foi colocado em uma placa aquecedora e com agitação magnética, aguardou-se o líquido atingir a temperatura desejada. Registrou-se o pH inicial. Adicionou-se lentamente a solução aquosa de aluminato de sódio sob agitação magnética até obter uma mistura homogênea. Em seguida, foi adicionado, gota a gota, solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ até o pH atingir uma faixa de 10-11. Após atingir o pH desejado, a solução foi mantida sob agitação magnética vigorosa, de acordo com o tempo previsto para cada síntese apresentada na Tabela 5. Após isso, o material precipitado foi filtrado sob vácuo e lavado com água destilada até pH 7. A última lavagem foi realizada com álcool etílico para auxiliar na secagem. Posteriormente, o material obtido foi transferido para uma placa de petri e acondicionado na estufa à 70-75°C por 24h, macerado, pesado e peneirado para reter os grânulos na faixa 75-150 micra, e finalmente armazenado em frascos de polipropileno para testes posteriores. A seguir, na Figura 5, há um fluxograma esquemático simples, para mostrar as etapas deste procedimento.

Figura 5- Diagrama esquemático da síntese do HDL.



Fonte: Autoria própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Densidade Aparente

A densidade aparente das partículas é a razão entre a massa de partículas e o volume total que estas ocupam, incluindo o volume que os poros ocupam (MATIAS et al, 2018).

Para essa análise foram pesados, com precisão em uma balança analítica da marca Metler, modelo AY220, 5,3g de cada HDL em tubos de polipropileno de mesmo tamanho e identificados. A densidade aparente foi estimada com base na relação da massa pesada (em gramas) com o volume aproximado com base na escala volumétrica dos tubos (em cm³) ocupado por cada HDL.

4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em difratômetro de raios X do modelo D2 PHASER, Bruker, disponível no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Londrina (LABMULT, UTFPR-LD), com janela de 5 a 80° (2θ) e incremento de 2° min⁻¹. A DRX consiste em emitir feixes de raios X utilizando a rede cristalina do material em estudo para difratá-los. Segundo SIMA et al. (2016), é uma técnica não destrutiva que fornece informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica, composição química e propriedades físicas dos materiais. Este método também pode ser utilizado para calcular os parâmetros de rede, tamanhos de cristalito ou orientação preferencial.

Os cálculos envolvendo o espalhamento são realizados por meio da lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), onde o ângulo de espalhamento θ é inversamente proporcional à distância

interplanar (d), n é um número inteiro que representa a ordem do pico de difração e λ é o comprimento de onda dos raios X (SIMA et al., 2016).

4.2.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (FTIR)

Os HDLs foram analisados por espectroscopia no infravermelho em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Frontier. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr, preparadas a partir de uma mistura de ~ 1 mg de amostra moída com 150 mg de KBr. Os espectros foram obtidos em uma faixa de 4000 a 400cm^{-1} e coletados com resolução de 4cm^{-1} e um acúmulo de 16 varreduras.

Esta técnica é utilizada para identificar os grupos funcionais das amostras. No caso dos HDLs, ajuda a monitorar se a intercalação ocorreu e a identificar o íon intercalado.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de verificar o tipo de morfologia das partículas dos HDLs sintetizados, a MEV foi utilizada em um equipamento TESCAN, modelo MIRA 3 LMU, Brno, Kohoutovice, República Checa, operando a 15kV. Equipamento disponível no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), sob os cuidados do Professor Doutor César Ricardo Teixeira Tarley.

A microscopia eletrônica de varredura trabalha com um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, gerando diferentes tipos de sinais, que podem oferecer informações características sobre a amostra, tais como, topografia da superfície, composição química do material, cristalografia, etc. (MURTA, 2013), possibilitando a visualização de superfícies irregulares, orientação e qualidade das lamelas do HDL.

4.2.5 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos materiais, tais como, área específica, tamanho médio e volume de poros, foram determinadas por meio da isoterma de adsorção física de gás nitrogênio (N_2) com equipamento Quanta Chrome Modelo Nova 1200 e os dados obtidos foram determinados pelos métodos BJH (Barret-Joyner-Halenda) para volume de poro e multipontos BET (Brunauer-Emmett-Teller) para área específica. Equipamento disponível no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), sob os cuidados do Professor Doutor César Ricardo Teixeira Tarley.

4.2.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

A ATG é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica de materiais e sua fração de componentes voláteis, monitorando a variação de peso que ocorre quando uma amostra é aquecida a uma taxa constante. A medição geralmente ocorre no ar ou em uma atmosfera inerte, e o peso é registrado em função do aumento de temperatura (RAJISHA et al., 2011).

Esta análise foi conduzida em um analisador térmico simultâneo Perkin Elmer modelo STA 6000, disponível no Laboratório Multiusuário da UTFPR Câmpus Medianeira, onde aproximadamente 10mg da amostra foram pesados e colocados em um cadinho de platina e submetidos a um pré-aquecimento de 100°C por 5min. Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 10mL min^{-1} e aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de $100\text{-}650^\circ\text{C}$.

4.2.7 Análise de metais

As análises foram realizadas para pelo Laboratório LABSAM em Maringá – PR, a fim de determinar a concentração dos seguintes metais (Zn, Cr, Fe, Ni, Pb e Al).

Para o ensaio de alumínio foi utilizada a técnica espectrofotométrica no espectrofotômetro de marca Macherey Nagel, modelo - VIS II. Já para os outros metais foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) no equipamento Varian - SpectrAA - 100.

O laboratório contratado seguiu as seguintes metodologias (Tabela 7), que estão de acordo com a ABNT e com o livro “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 22ª Edição (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Tabela 7- Referências Metodológicas.

Parâmetros	Metodologia
Zinco Total	SM 3030/3111B/3111D/3500-K/3500-Na (Metais)
Cromo Total, Ferro Total, Níquel	SM 3030E/3111B ABNT NBR 10006:2004
Chumbo	SM 3111C (Chumbo - Ext. c/ MIBK)
Alumínio	SM 3500-Al (Alumínio)

Fonte: Autoria própria.

Para esta análise, foram selecionados os HDL-R1 e HDL-R8, e também o sobrenadante da síntese.

As amostras dos HDLs (R1 e R8) enviadas ao laboratório contratado foram preparadas previamente da seguinte forma: pesou-se, aproximadamente, 0,1g de HDL em um béquer, adicionou-se de 30 a 40mL de solução de HNO₃ 10% (v/v) e aqueceu-se, sob agitação magnética, até a dissolução total do material sólido. Em seguida, a solução foi transferida quantitativamente para um balão de 250mL e o volume aferido com água destilada. Esse

procedimento foi realizado em duplicata. Posteriormente, acondicionou-se as soluções em tubos de polipropileno, os quais foram encaminhando à análise no laboratório contratado. Foram enviadas para a análise tubos contendo o branco, formado por água destilada e HNO_3 , para monitoramento dos níveis de contaminação.

Também foi monitorado o sobrenadante da síntese dos HDLs. Nesse caso, o HDL foi sintetizado como descrito no item 4.1 e no momento da filtragem a vácuo, (sem adicionar água ou qualquer outro solvente) 50mL da solução filtrada foi coletado, transferido para um frasco erlenmeyer e seu pH corrigido para menor que 2 com solução de HNO_3 10% (v/v). Esta solução foi transferida quantitativamente para um balão de 250mL e o volume aferido com água destilada. Posteriormente, acondicionada em tubos de polipropileno e encaminhadas para o laboratório contratado. O procedimento foi realizado em duplicata.

A espectrometria de absorção atômica (EAA) foi utilizada para determinar quantitativamente a concentração dos elementos: Fe, Zn, Ni, Pb e Cr. E a espectrofotometria de absorção ultravioleta e visível, para determinar o Al.

O princípio básico da espectrometria de absorção atômica consiste na absorção de energia eletromagnética de um comprimento de onda particular, geralmente ultravioleta ou região visível, por átomos livres no estado gasoso, um detector mede os comprimentos de onda da luz transmitida pela amostra e os compara com os comprimentos de onda que originalmente passaram pela amostra. Os átomos de um elemento emitem uma linha espectral característica e cada um tem seu próprio padrão distinto de comprimentos de onda nos quais ele absorve energia, devido à configuração única de elétrons em sua camada externa. Isso permite a análise qualitativa de uma amostra (FARRUKH, 2012).

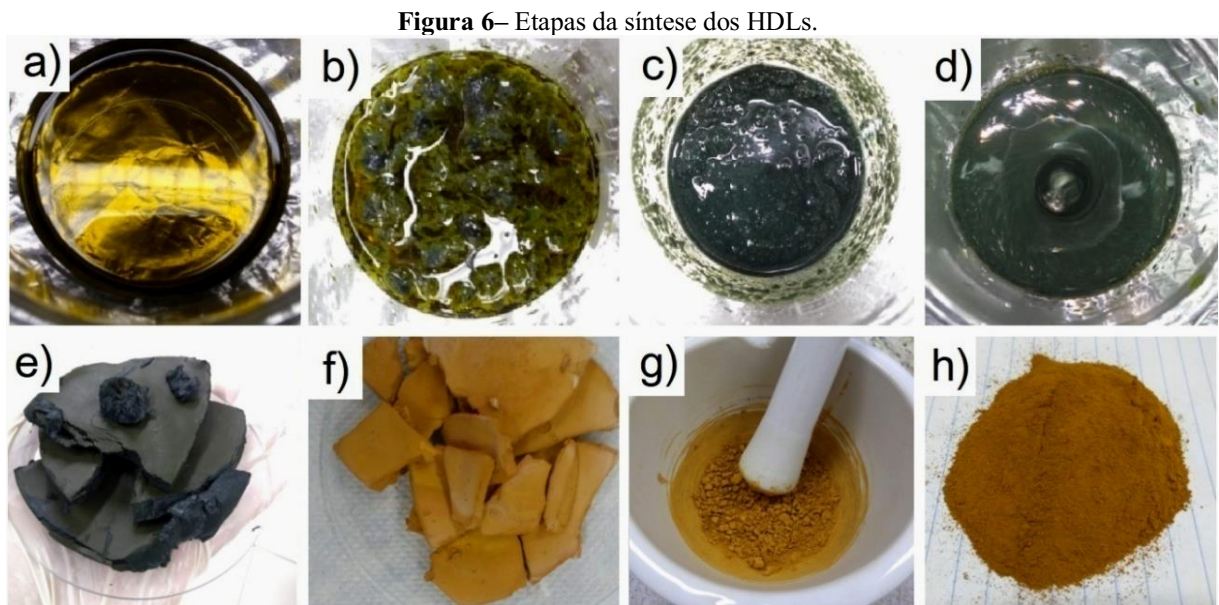
A espectrofotometria de absorção ultravioleta e visível consiste na técnica em que um espectro de luz incide na amostra e se baseando na atenuação da medição da radiação absorvida pelo material, é possível identificar e quantificar os componentes da amostra (PASSOS; SARAIVA, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 O PROCESSO DE COPRECIPITAÇÃO

O método da coprecipitação para síntese de HDLs foi explorado para servir como uma tecnologia inovadora para o tratamento de resíduos industriais contendo metais e, ao mesmo tempo, gerar um material com potencialidades para aplicação em diversas áreas.

A Figura 6 apresenta imagens referentes às etapas da síntese dos HDLs.



a)Resíduo ácido de decapagem (RAD); b) Após adição do NaAlO_2 ; c) Durante agitação vigorosa; d)Homogeneização; e) Após a filtragem à vácuo; f) Após secagem em estufa; g) Maceração; h) Após peneiramento.

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser visto na Figura 6, há uma nítida mudança de cor, de verde azulado para marrom alaranjado, que ocorreu após a secagem do material na estufa. Isso ocorreu porque os complexos contendo íon ferrosos (íons Fe^{2+}) coordenados aos ligantes cloro $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ e água $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apresentam a cor verde em solução aquosa. De acordo com

MORGAN E LAVAH (2007), o meio fortemente ácido do RAD contribui para a estabilização dos íons Fe^{2+} . Devido à espontaneidade de oxidação dos íons Fe^{2+} a íon Fe^{3+} na estrutura do HDL formado, a partir do momento em que o material foi submetido a secagem em estufa e já na ausência do meio fortemente ácido do RAD e presença de oxigênio do ar atmosférico, rapidamente a cor do material seco mudou para marrom-alaranjada, tipicamente de compostos contendo íons Fe^{3+} .

Foram produzidos oito HDLs em condições de síntese distintas, que levaram à obtenção das seguintes massas, descritas na Tabela 8.

Tabela 8– Massas obtidas para todos os HDLs.

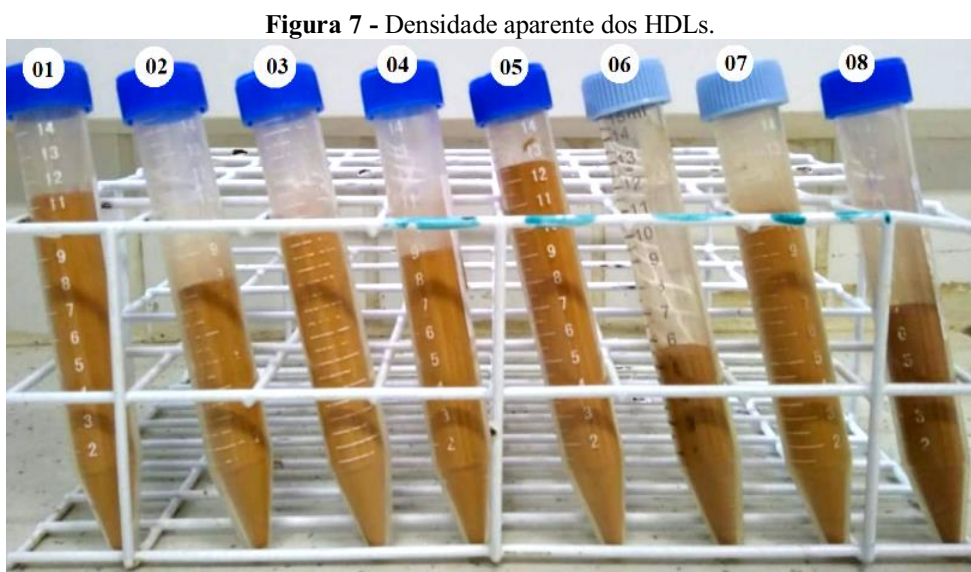
ID do sólido	Experimento	Massa obtida (g)
HDL-R1	1	33,03g
HDL-R2	2	34,21g
HDL-R3	3	29,20g
HDL-R4	4	32,28g
HDL-R5	5	29,34g
HDL-R6	6	34,82g
HDL-R7	7	27,54g
HDL-R8	8	29,02g

Fonte: Autoria própria

A média da massa calculada foi de 31,18g. O desvio médio de 2,4 mostrou que não há grandes divergências, sendo assim, possível considerar que as massas produzidas foram semelhantes, portanto, o fato de mudar as condições de síntese, não afetou significativamente a massa de HDL obtida.

5.2 DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente, pode ser analisada pela Figura 7. Para realizar o cálculo da densidade aparente, foi utilizado os dados da Tabela 9 na qual estão descritas as massas dos HDLs presentes em cada tubo da Figura 7, e seu respectivo volume estimado, vale ressaltar que a massa colocada em cada frasco foi praticamente a mesma.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Dados da densidade aparente em ordem crescente.

HDL	Massa (g)	Volume estimado (cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)
HDL-R5	5,39	12,5	0,431
HDL-R1	5,32	11,5	0,463
HDL-R7	5,17	10,8	0,478
HDL-R3	5,32	10,0	0,532
HDL-R4	5,32	9,0	0,591
HDL-R2	5,24	8,0	0,655
HDL-R8	5,42	7,0	0,777
HDL-R6	5,30	5,5	0,963

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados, é possível notar que os HDLs sintetizados à temperatura de 60°C apresentaram menor densidade, já os HDLs preparados em temperatura ambiente (~25°C) apresentaram maior densidade. Dos HDLs obtidos, o HDL-R5 foi o menos denso e HDL-R6 o mais denso.

Apesar de ter sido uma medida estimada considerando o volume da escala dos tubos, trata-se de um resultado interessante para a correção da densidade com as propriedades texturais dos materiais preparados. Sabe-se, por exemplo, que a baixa densidade aparente de um sólido pode ser associada ao nível de empacotamento das partículas e, conseqüentemente, à sua área específica e tamanho/volume de poros.

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Para a investigação das propriedades texturais das amostras de HDL utilizou-se o método de adsorção-dessorção de N₂, cuja finalidade é caracterizar a porosidade e a área específica de sólidos. Na Tabela 10, estão descritos os valores da área específica, do volume de poros e do tamanho médio de poros dos HDLs sintetizados.

Tabela 10 - Valores de área específica, volume e tamanho médio de poros dos HDLs sintetizados.

HDL	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume dos poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)
HDL-R1	65,50	0,20	6,12
HDL-R2	79,78	0,21	5,28
HDL-R3	75,52	0,22	5,90
HDL-R4	74,38	0,25	6,68
HDL-R5	65,81	0,28	8,46
HDL-R6	66,34	0,19	5,76
HDL-R7	64,83	0,25	7,78
HDL-R8	50,67	0,16	6,17

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que o volume e o tamanho médio de poros do HDL-R5 foram os mais altos, a citar, $0,28\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ e $8,5\text{nm}$, respectivamente, essa análise reforça o que foi observado anteriormente na Figura 8, na qual é possível notar que o HDL-R5 foi aquele que apresentou a menor densidade aparente entre os HDLs sintetizados. Ainda naquela análise, o HDL-R6 foi caracterizado como o de maior densidade aparente. De acordo com a Tabela 10, esse HDL apresentou uma das mais baixas áreas específicas, tamanho médio de poro e volume de poro, corroborando as informações discutidas com base na densidade aparente dos materiais.

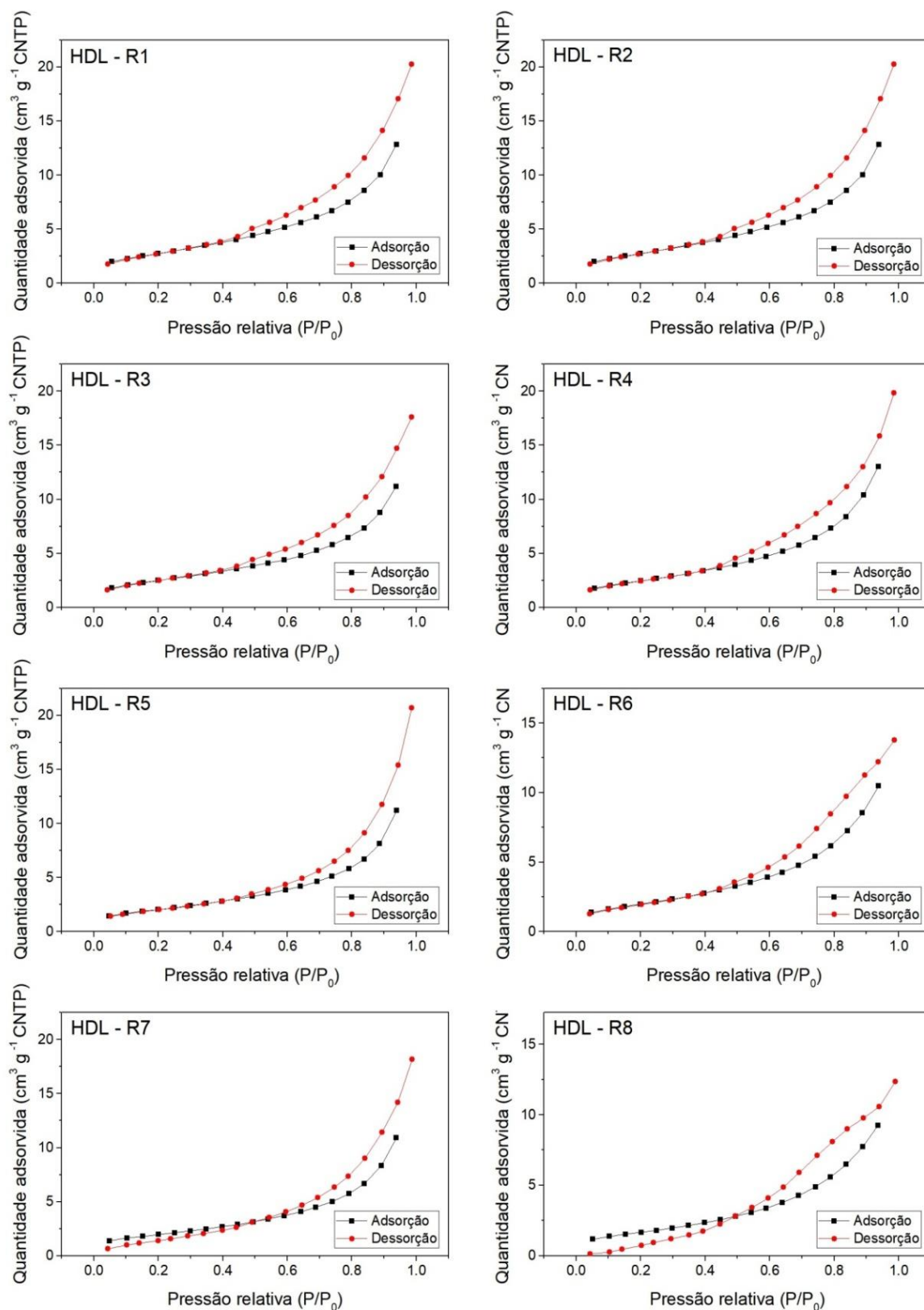
O HDL-R2 foi o que apresentou maior área específica, portanto, tendo em vista um processo de adsorção, pode-se considerar, de forma geral, que esse HDL deve ser um dos mais promissores para atuar como adsorvente, uma vez que capacidade de adsorção está associada à área específica. Por outro lado, o HDL-R8 foi o que apresentou menor área específica e menor volume de poros, podendo ser a ele atribuído um baixo potencial para atuar como adsorvente.

Os HDLs não são materiais tipicamente porosos, porém, pelo empilhamento dos cristalitos formados por inúmeras lamelas são criados poros do tipo fenda (no inglês slit-shaped pores), responsáveis pelas propriedades texturais apresentadas por esse tipo de material. Assim, apesar da relação entre densidade aparente e propriedades texturais, é necessário considerar que a área específica dos HDLs pode ter contribuição da superfície externa das lamelas, a qual é mais disponível que a área interna às lamelas (espaço interlamelar), essa que pode ser altamente influenciada pelo tipo de poros formados pelo empilhamento das lamelas e tipo de íon intercalante (RODRIGUEZ et al, 2017).

A Figura 8 mostra as isotermas dos HDLs sintetizados. É possível notar que elas são do Tipo IV, sugerindo um material formado por mesoporos, com histerese H3. Isso indica que de acordo com RODRIGUES et al. (2017), as partículas apresentam uma geometria forma de

placas originando poros em fenda de acordo com a classificação IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

Figura 8 - Isotermas de adsorção e dessorção.

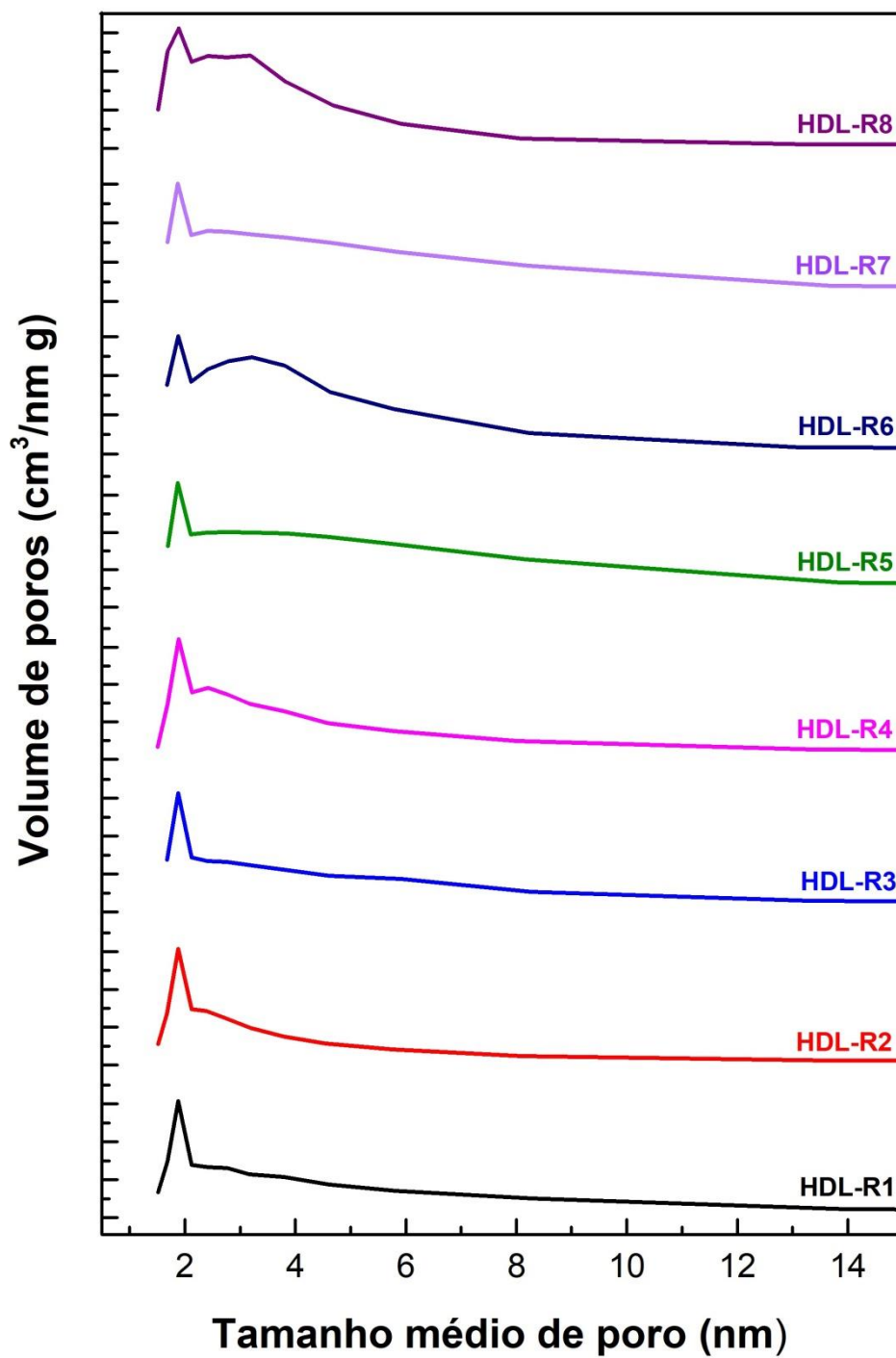


Fonte: Autoria própria.

O método de síntese escolhido interfere, especialmente, na área específica, no tamanho e volume dos poros do material sintetizado. De acordo com HUANG et al., (2014), o método de coprecipitação resultou em materiais com área específica relativamente alta, de 47 a $90\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ enquanto para os HDLs sintetizados pelo método de intercalação da gibbsita, apresentaram área específica de 0,1 a $1,6\text{m}^2\text{ g}^{-1}$. Desse modo, observa-se que as áreas específicas obtidas para os HDLs sintetizados (Tabela 10), foram relativamente altas, entre 50 e $80\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, porém, de acordo com o esperado e reportado na literatura para o método da coprecipitação (TEIXEIRA; AQUINO; DIAS, 2014)

A Figura 9, a seguir, apresenta a distribuição do tamanho de poros apresentada pelos HDLs sintetizados em condições distintas. De acordo com a IUPAC, a classificação dos poros é realizada conforme o seu tamanho. Nessa classificação, os “macroporos” apresentam diâmetros maiores que 50nm, os “mesoporos” de 2 a 50nm e os “microporos” diâmetros menores que 2nm (SANTOS et al., 2016).

De acordo com a Figura 9, é possível verificar que a distribuição de poros é semelhante para todos os HDLs sintetizados e que a maioria dos poros presentes nos HDLs sintetizados são da faixa micro. Exceto para os HDLs R2, R4, R6 e R8 os quais apresentam dois picos, indicando que há dois conjuntos de poros distintos, os micros e os mesoporos, demonstrando menor homogeneidade textural quando comparados aos demais HDLs.

Figura 9 – Gráficos de distribuição do tamanho de poros.

Fonte: Autoria própria.

5.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)

As análises de espectrometria de absorção atômica foram realizadas para 6 metais: ferro, zinco, alumínio, chumbo, cromo e níquel, porém, para o chumbo, cromo, e níquel as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento ($<0,005$, $<0,20$, $<0,20\text{mg L}^{-1}$, respectivamente), sendo possível considerar nos cálculos estequiométricos para discussão da composição dos HDLs somente Fe, Zn e Al.

Os resultados obtidos para os HDLs e sobrenadantes selecionados, estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 - EAA para os HDLs R1, R8 e sobrenadante.

HDL	Metais*		
	Alumínio (%)	Ferro (%)	Zinco (%)
R1-A	5,37	21,06	15,12
R1-B	4,09	20,32	15,48
R8-A	4,78	20,76	16,35
R8-B	3,90	20,25	16,29
Sobrenadante A	0,030	< LD	< LD
Sobrenadante B	0,028	< LD	< LD

*Os valores apresentados representam a porcentagem de metal em 100g de HDL (g/100g) e para a água de lavagem, a porcentagem em volume (g/100mL).

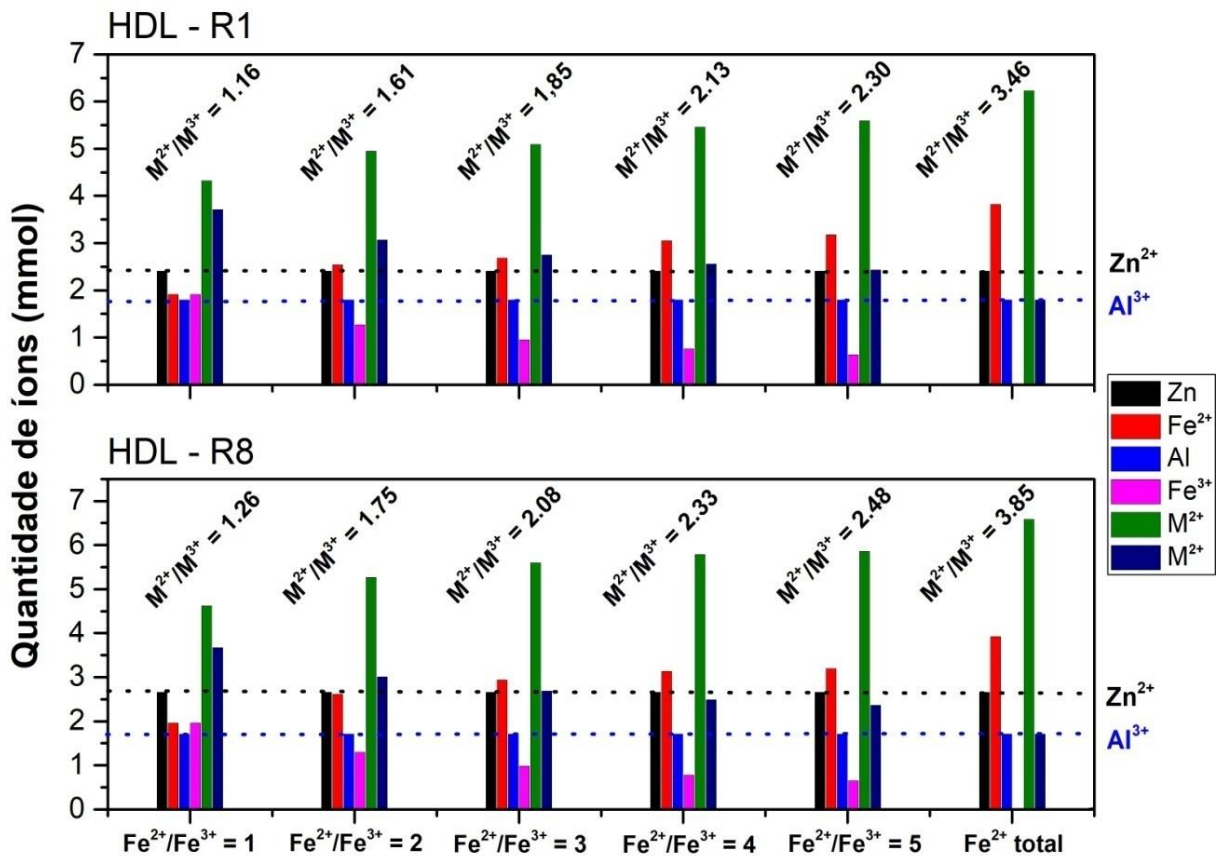
Fonte: Autoria própria.

Em relação ao sobrenadante (Tabela 11), que representa a água de síntese do HDL, mostrou que em média a concentração de alumínio por 100mL é de 0,029g e que os demais metais não foram quantificados por estarem abaixo do limite de detecção. No caso do alumínio, a concentração encontrada na água de síntese corresponde a apenas,

aproximadamente, 0,24% da concentração inicial de Al no NaAlO_2 . Mesmo consideradas as diluições a que a solução de NaAlO_2 foi submetida, a concentração de Al remanescente na solução pode ser considerada desprezível, ou seja, praticamente todo o Al adicionado na síntese foi consumido para a formação dos HDLs.

Afim de entender melhor sobre a estrutura e a proporção estequiométrica obtida para os HDLs formados, foram feitas propostas baseadas nos resultados de EAA (Figura 10), considerando hipóteses para a razão M^{2+}/M^{3+} , sendo que $M^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ e $M^{3+} = \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$.

Figura 10- Hipóteses para a razão M^{2+}/M^{3+} dos HDLs R1 e R2.



Fonte: Autoria própria.

No eixo das ordenadas tem-se a quantidade em mmols de cátion metálicos quantificados nos dois HDLs. As colunas à extrema direita em cada bloco de resultados representam a somatória de M^{2+} ($\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$) e M^{3+} ($\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$), respectivamente, consideradas

na presente proposta. No eixo das abscissas encontra-se a razão entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Como não foram medidas as concentrações dos íons ferro bi e trivalentes nos materiais, a proposta apresentada na Figura 10 considera diferentes níveis de oxidação dos íons Fe^{2+} a íons Fe^{3+} , indo da hipótese em que o todo o Fe^{2+} foi mantido como tal, passando pelas hipóteses em que a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ poderia assumir valores de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Observando o primeiro conjunto de dados ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1$), para ambos os HDLs, nessa situação considera-se que metade da quantidade de íons Fe^{2+} adicionado na reação foi oxidado a íons Fe^{3+} ; a razão obtida pela somatória dos cátions M^{2+} e M^{3+} foi de 1,16 e 1,26 para os HDLs R1 e R8, respectivamente. Normalmente, os HDLs são formados em razões de substituição isomórfica de 2:1, 3:1, 4:1. Portanto, os resultados 1,16 e 1,26 para o HDL-R1 não parece suficiente para justificar uma estrutura estável do HDL.

Considerando que a proporção de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é 2:1, ou seja, dois terços do total de ferro são de íons Fe^{2+} e um terço de íon Fe^{3+} , a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ assume valores os valores 1,61 e 1,75, o que, apesar do aumento, ainda não reflete uma razão típica para HDLs.

A proporção hipotética $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3:1 se refere a três quartos de Fe^{2+} e um quarto de Fe^{3+} , neste caso a razão dos cátions $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ aumenta para 1,85 e 2,08 para os HDLs R1 e R8, respectivamente. Algo similar ocorre na proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 4:1 e 5:1 onde a concentração de Fe^{2+} diminui significativamente. Nesse caso, a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ é 2,30 e 2,48 para os HDLs R1 e R8, respectivamente.

No HDL-R1, as razões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 3 e 4 indicam que o HDL-1 pode apresentar a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=2$ se for considerando que entre 20 a 25% de todo o ferro disponível para a síntese foi oxidado a íons Fe^{3+} . Razões $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ mais elevadas (3:1 ou 4:1) somente seriam possíveis se somente uma pequena fração dos íons Fe^{2+} tivesse sido oxidada a íons Fe^{3+} , o que não seria coerente com o material apresentados na Figura 6, cuja cor marrom remete à presença de íons Fe^{3+} no sólido formado. Assim, como a síntese foi planejada para a formação de HDLs com

razão M^{2+}/M^{3+} e a concentração de Fe, Zn e Al na água de síntese foi desprezível, acredita-se que o HDL-R1 apresenta razão M^{2+}/M^{3+} , aproximadamente, igual a 2.

Já para o HDL-R8 a razão $M^{2+}/M^{3+}=2$ seria respeitada quando a razão Fe^{2+}/Fe^{3+} é entre 2:1 ou 3:1, ou seja, para o HDL-R8 o processo de oxidação dos íons ferro pode ter ocorrido em maior proporção. As análises de DRX e ATG, que serão apresentadas mais a frente, podem ser consideradas no âmbito dessa discussão.

Ao analisar o último conjunto de dados, no qual se considerou que não houve oxidação de íons Fe^{2+} a íons Fe^{3+} , a razão obtida para esse modelo foi de 3,46 para o HDL-R1 e 3,85 para o HDL-R8. Apesar da razão indicar uma possível estrutura de razão $M^{2+}/M^{3+}=3$, a proposta não parece condizente com o aspecto físico dos materiais obtidos e com as condições experimentais aplicadas na síntese dos materiais.

De forma semelhante, considerar que todo o ferro adicionado foi oxidado a íons Fe^{3+} não parece uma hipótese provável, uma vez que nesse caso a razão M^{2+}/M^{3+} seria, aproximadamente, 0,40, distante da mínima razão molar conhecida para estabelecer um HDL.

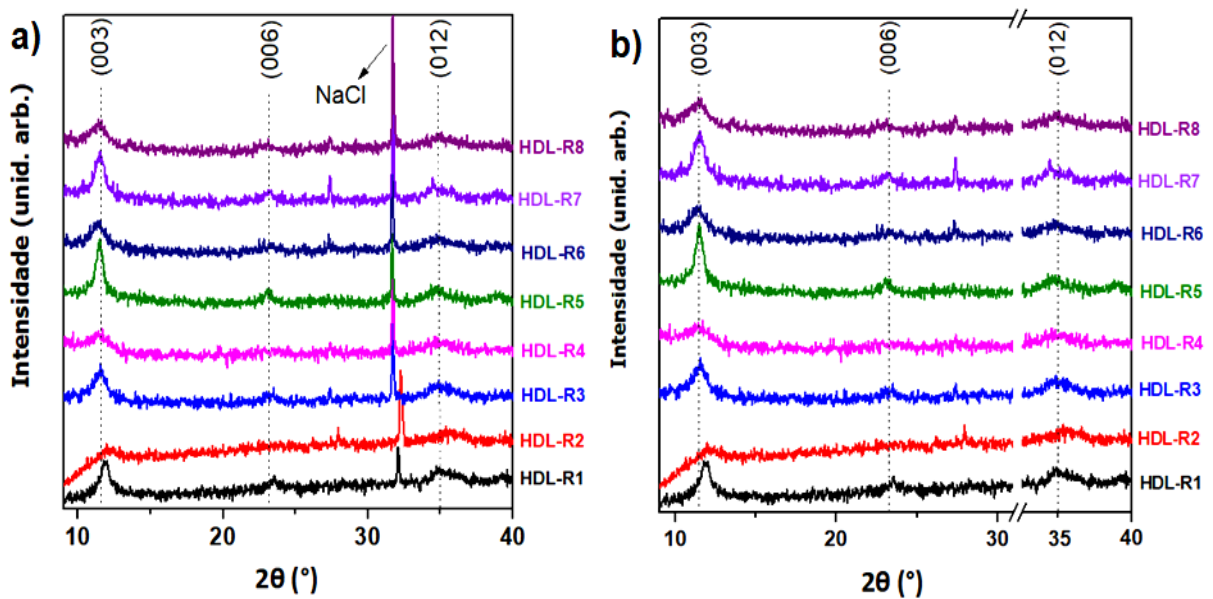
5.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X para os HDLs sintetizados em condições de temperatura, tempo e razão $RA/NaAlO_2$ distintas. De acordo com (ALLMANN; JEPSEN, 1996; HORA, 2014) os valores de referência para o HDL mais comum, como por exemplo a hidrotalcita - $(Mg-Al-CO_3)$, associado aos ângulos, intensidade de picos e planos de difração, estão dispostos na Tabela 12 a seguir, nela observa que os picos de maior intensidade são referentes aos planos [003], [006], [012], [015] e [018].

Tabela 12- Dados de DRX de referência pra o HDL tipo hidrotalcita.

2θ	Intensidade	Espaçamento Basal (d)	Plano de difração (hkl)
11,64	100,00	7,6033	0 0 3
23,40	34,54	3,8017	0 0 6
34,13	2,25	2,6272	1 0 1
34,82	30,60	2,5765	0 1 2
35,42	1,89	2,5344	0 0 9
39,38	25,32	2,2881	0 1 5
46,85	30,73	1,9391	0 1 8
53,01	7,34	1,7273	1 0 10
56,38	4,76	1,6319	1 0 11
60,64	9,67	1,5270	1 1 0

Fonte: Adaptado de ALLMANN; JEPSEN (1996).

Figura 11- Padrões de difração de raios X dos HDLs.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 11-(a) mostra uma DRX de todos os picos encontrados, já a Figura 11-(b) demonstra a DRX tratada, na qual, retiraram-se os ruídos, a fim de visualizar melhor somente os picos pertencentes ao HDL.

Como mostra a Figura 11-(a) foram identificados os picos referentes aos planos de difração que condizem com os picos típicos para a estrutura de HDL de acordo com a Tabela 12, que são os picos indicados pelos planos [003], [006] e [012] em valores $11,45^\circ$, $23,31^\circ$ e $39,90^\circ$, (2θ), respectivamente, que foram os que apresentaram maiores intensidades, e se assemelham aos picos encontrados por FIGUEREIDO et al. (2018) para um HDL similar, o $Zn_4FeAl-Cl$. E também foi encontrado um pico em $31,72^\circ$ (2θ) de alta intensidade que se trata de uma interferência ocorrida por NaCl, indicando que o material apresentava uma contaminação por cloreto de sódio.

Para um HDL, o pico de maior intensidade é representado pelo plano de difração [003], conforme a Figura 11-(b), este pico se mostra mais definido nas amostras R1, R3, R5 e R7, e essas são mais cristalinas em comparação às outras. Interessante notar que, estes HDLs foram sintetizados a $60^\circ C$, indicando que o aquecimento favoreceu a formação da estrutura bidimensional.

Adicionalmente, os difratogramas obtidos nesta análise (Figura 11-a) diferem ligeiramente aos da literatura, pois, provavelmente os níveis de contaminantes tipicamente encontrados em um resíduo industrial devem ser levados em consideração na formação da estrutura cristalina do HDL Zn, Fe e Al.

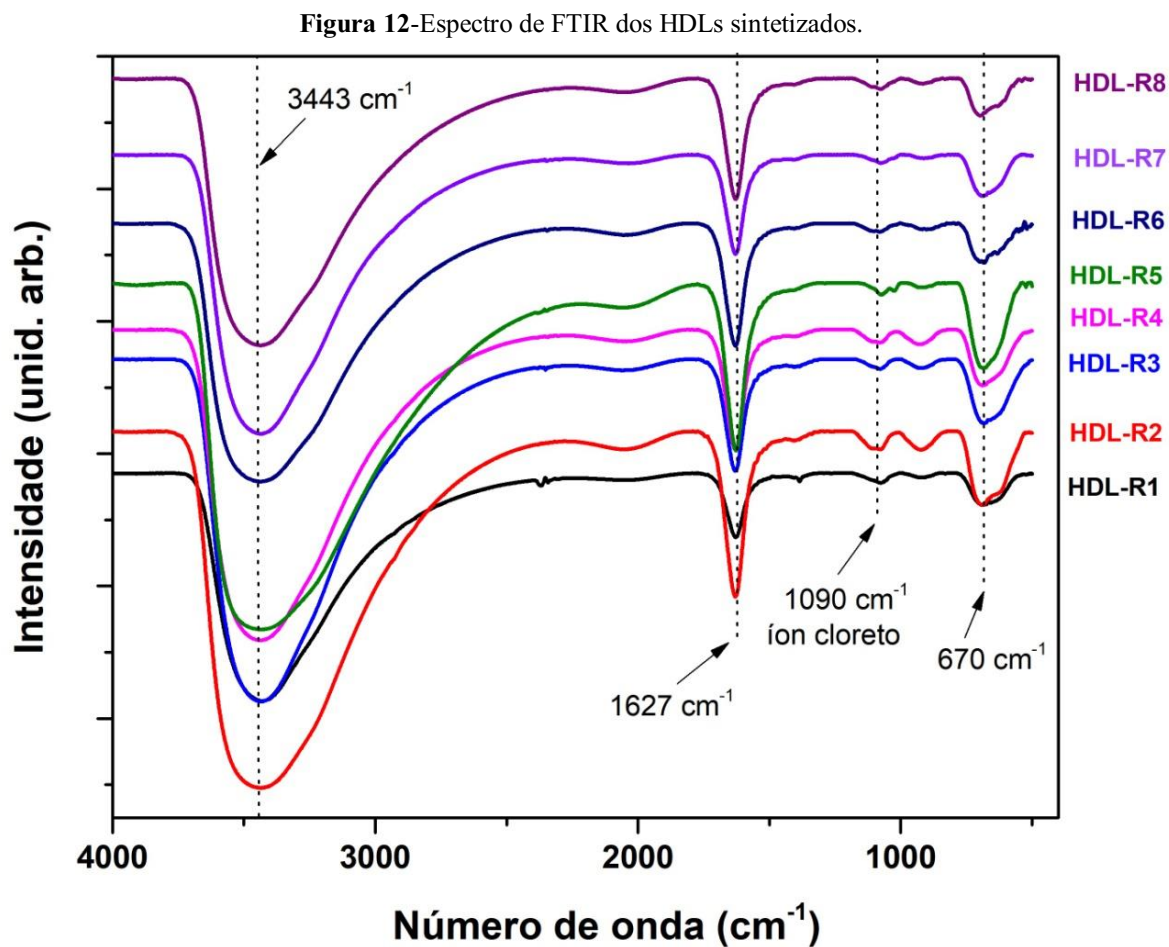
5.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de FTIR de todos os HDLs sintetizados estão representados na Figura 12, na qual é possível notar que os espectros são muito semelhantes.

Por meio dos espectros obtidos, pode-se observar que há presença de uma banda na região 1627cm^{-1} e uma banda larga na região 3443cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais das moléculas de água intercalada e dos grupos hidroxila que se encontram nas lamelas do HDL, respectivamente (SENISKI et al., 2020).

No espectro é possível verificar a presença de uma banda de baixa intensidade, na região de 670cm^{-1} , o que de acordo com a literatura, é atribuída às vibrações dos metais divalente e trivalente com o oxigênio das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH (KHITOUS; SALEM; HALLICHE, 2016).

Como a síntese foi realizada em sistema aberto e sem controle da atmosfera da reação, era esperado que parte dos íons intercalados fosse referente ao carbonato, porém a banda esperada para esse íon seria na região entre 1369 a 1455cm^{-1} , assim, os resultados de FTIR corroboraram aqueles obtidos por DRX e indicaram a intercalação de íons cloreto, justificável pela alta concentração no meio aquoso. A confirmação da intercalação do íon cloreto pode ser dada pela presença da banda de baixa intensidade em 1090cm^{-1} (REBELO; CUNHA; CORREA, 2012).



Fonte: Autoria própria.

Como o resíduo de decaagem ácida (RAD) utilizado no preparo das soluções de síntese apresentava diversas impurezas, descritas anteriormente na Tabela 5, os íons cloreto intercalados nos HDLs podem ter sido originados a partir do HCl livre no meio.

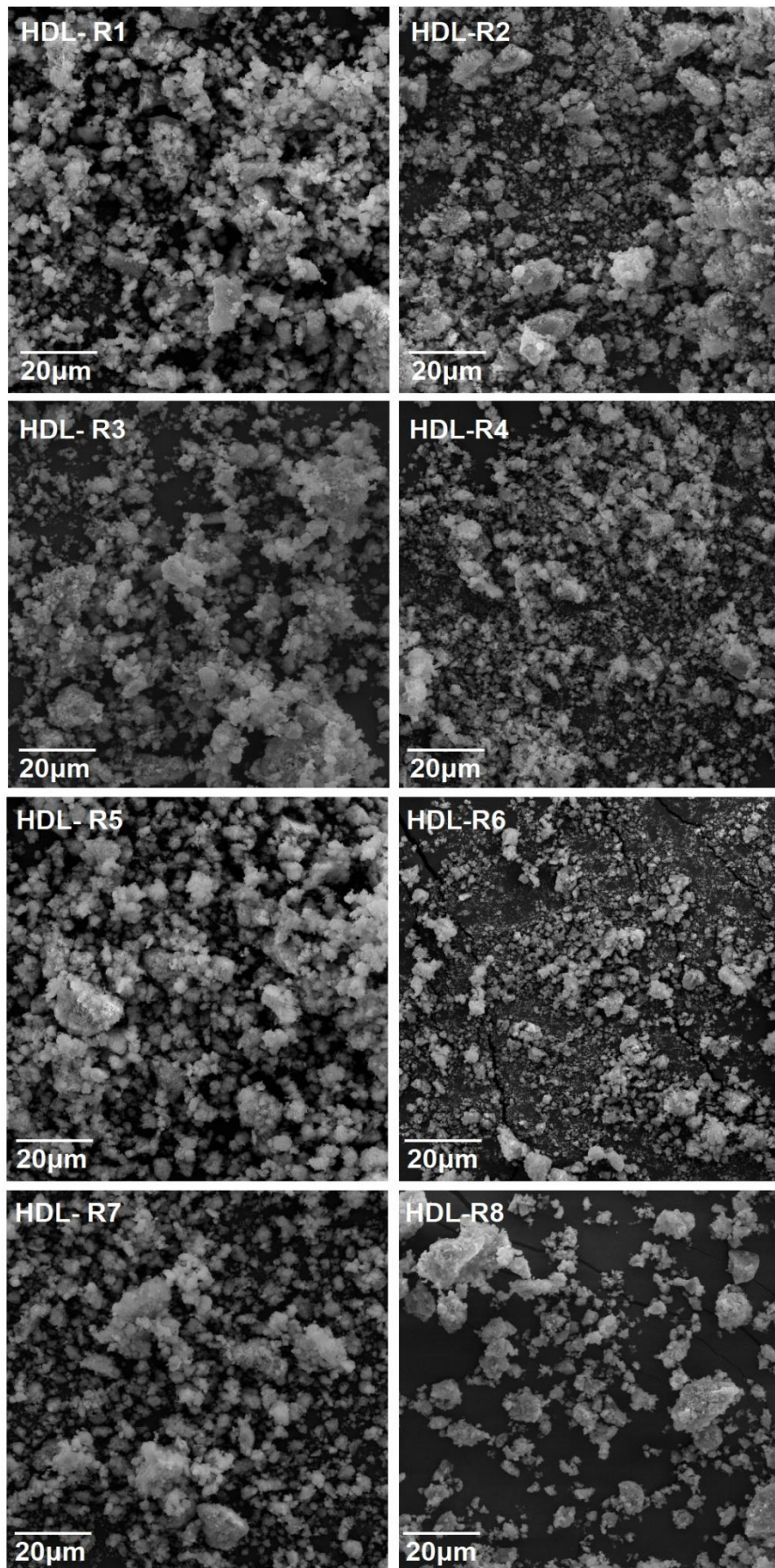
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas das superfícies dos HDLs são apresentadas a seguir. As Figuras 13 e 14 correspondem a ampliações de 2.000 e 50.000 vezes, respectivamente, e revelaram que houve formação de um material estruturado em lamelas.

Em geral, mesmo os HDLs sendo sintetizados em condições experimentais diferentes, apresentaram morfologias semelhantes (Figura 13). Porém, sob ampliação de 50.000 vezes (Figura 14), é possível observar estruturas lamelares tipicamente apresentadas pelos HDLs (REBELO; CUNHA; CORREA, 2012; ZHAO et al. 2017). As imagens mostram que os materiais preparados não apresentaram um padrão de organização de suas lamelas, tendo sido empilhadas ao acaso e formando aglomerados micrométricos, condizentes com a baixa cristalinidade observada pelos dados de DRX.

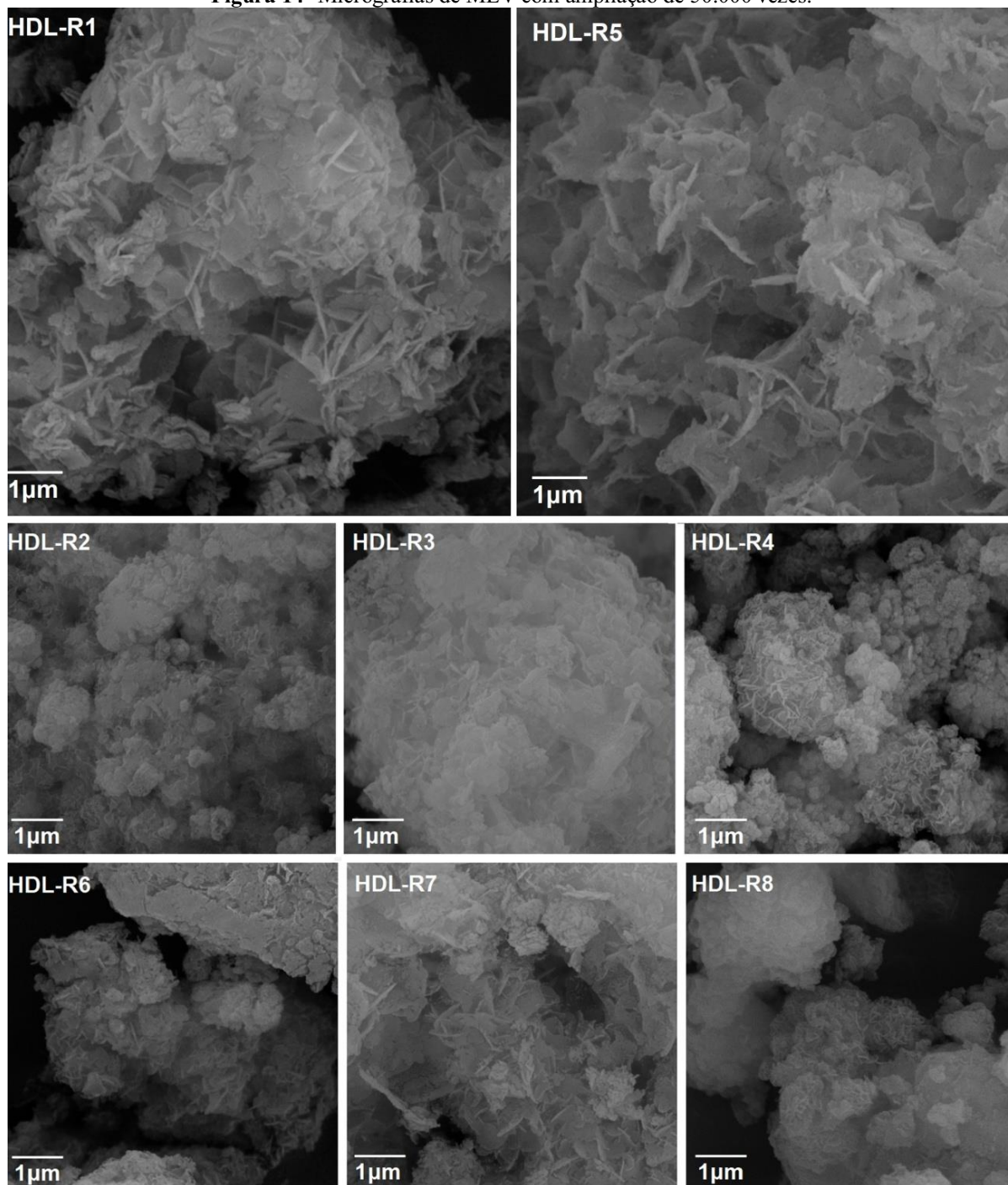
Em geral, as formas e tamanhos dos HDLs variam de acordo com as condições de síntese e com a composição química dos materiais (BENÍCIO et al., 2015). Assim, é possível notar semelhanças morfológicas entre os HDLs R1, R3, R5 e R7, tal como a formação de lamelas que, apesar de desorganizadas, são características desses compostos lamelares e indicaram que a síntese sob condições de aquecimento a mesma temperatura (60°C), contribuiu para a formação de HDLs com maior cristalinidade (ver resultados de DRX) quando comparados aos sintetizados em temperatura ambiente. Além disso, ao analisar a Figura 14, nota-se que os HDLs R5 e R6, que foram sintetizados sob as mesmas condições experimentais, exceto pelo aquecimento de 60°C aplicado ao HDL-R5, apresentaram diferenças morfológicas significativas, não sendo possível identificar estruturas lamelares bem formadas no material HDL-R6.

Figura 13- Micrografias de MEV com ampliação de 2.000 vezes.



Fonte: Autoria propria.

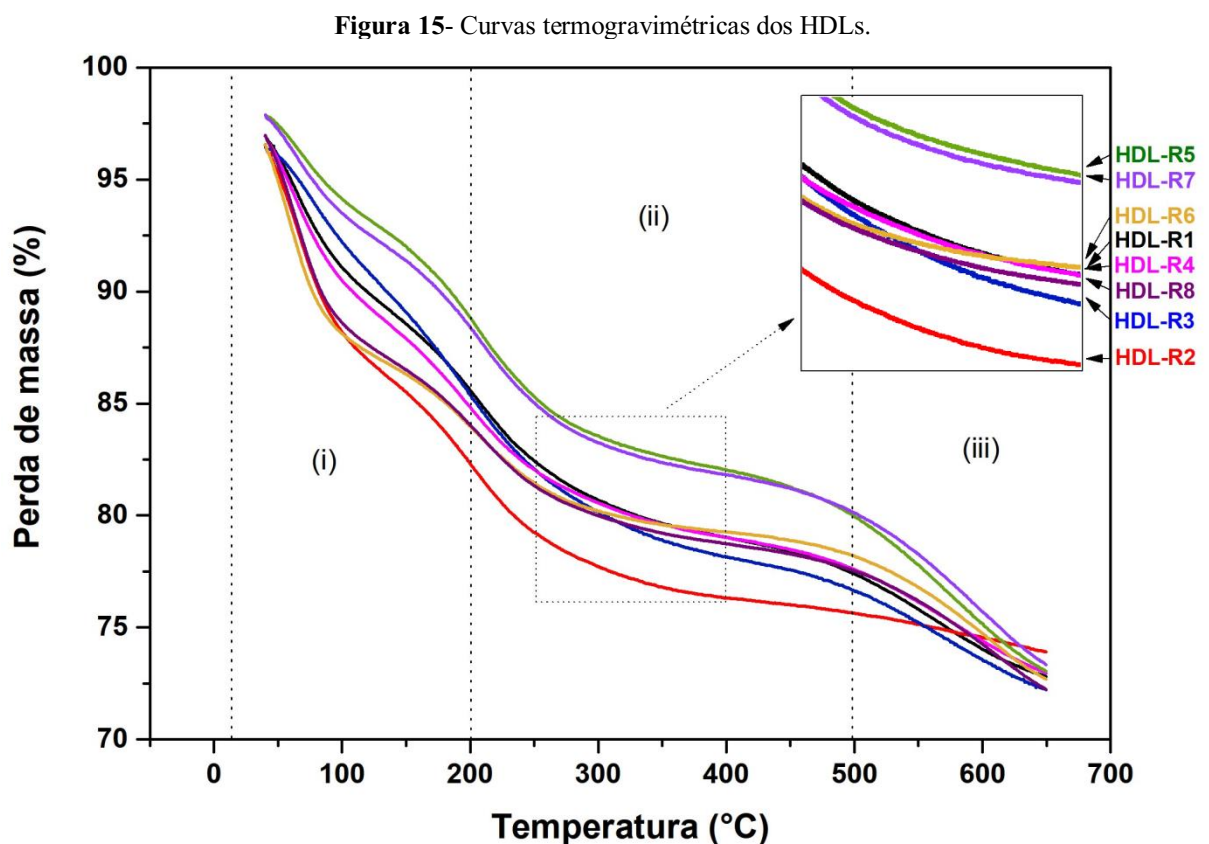
Figura 14- Micrografias de MEV com ampliação de 50.000 vezes.



Fonte: Autoria própria.

5.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Na Figura 15, observa-se o resultado da análise termogravimétrica realizada sobre os HDLs sintetizados. A ATG mostra a relação da porcentagem da perda de massa em função do aumento da temperatura, indicando as perdas de água e das espécies químicas intercalantes por decomposição térmica (SEFTEL; COOL; LUTIC, 2013).



O comportamento térmico do HDL é normalmente caracterizado por três estágios principais: (i) um processo endotérmico iniciando em temperatura ambiente até, aproximadamente, 200°C, que corresponde à perda de água fracamente adsorvida na superfície externa das lamelas e na região interlamelar; esse estágio é reversível e ocorre sem

colapso da estrutura lamelar; (ii) o segundo estágio ocorre com a temperatura variando de 200 a, aproximadamente, 500°C, e corresponde à desidroxilação das lamelas, bem como à decomposição de ânions intercalados; e (iii) o terceiro estágio, a partir de 500°C, referente à decomposição das mistura de óxidos metálicos formados (ALANSI et al., 2015; MAK YU et al., 2019).

Portanto, ao analisar as curvas de ATG (Figura 15) é possível notar que entre 150 a 200°C houve perda de massa, atribuída à perda de água para todos os HDLs sintetizados, correspondendo a, aproximadamente, 10% em massa, sendo que o HDL-R2 apresentou perda e massa ligeiramente maior e os HDLs R5 e R7 apresentaram perda de massa ligeiramente menor, indicando níveis diferentes de hidratação. Todos os HDLs, exceto o HDL-R2, apresentaram o início da decomposição da fase óxido em torno de 500°C com as curvas indicando perda de massa até o final da faixa de análise. O HDL-R2 não apresentou essa perda de massa de forma tão significativa, indicando maior estabilidade térmica das misturas de óxidos formada após desidroxilação e decomposição térmica dos íons cloreto, cujo produto majoritário deve ser o HCl (POONOOSAMY et al., 2018). Em geral, as curvas seguiram o mesmo padrão, com perda mássica total de, aproximadamente, 27%.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, foi possível mostrar que é possível produzir HDLs a partir de resíduos industriais, propondo então uma adaptação do método de coprecipitação para a síntese de HDLs e, ao mesmo tempo, realizar o tratamento de resíduos industriais perigosos e gerar um material com potencialidades para aplicação em diversas áreas.

Foi possível realizar a caracterização dos HDLs produzidos, onde concluiu-se que, as condições distintas de síntese têm influência na formação do material, e apesar de não serem altamente cristalinos, apresentaram bons resultados ao considerar que foram sintetizados a partir de uma mistura complexa gerada na indústria de tratamento de superfície.

De acordo com as análises em geral, constatou-se que os HDLs sintetizados em temperaturas superiores apresentaram maior cristalinidade, sendo o HDL-R5 o mais cristalino. Já o HDL-R2 apresentou maior área específica, mostrando alto potencial para aplicação como adsorvente, além de apresentar maior estabilidade térmica. As isotermas indicaram uma estrutura em placas, sugerindo um material lamelar. O ânion interlamelar majoritário foi o cloreto, devido à elevada concentração de HCl do RAD. Por meio da MEV foi observado que na maioria das amostras não houve um padrão de organização nas lamelas, isso explica a baixa cristalinidade observada pela DRX. Referente ao EAA foi possível realizar uma suposição para a composição obtida para os HDLs em termos de metais. E concluiu-se que os HDLs se formaram, possivelmente, em razões de substituição isomórfica entre 2:1 e 3:1, sendo estas, coerentes com o material obtido.

É importante ressaltar também que as fontes de metais propostas para a síntese, ou seja, o resíduo industrial e a fonte de alumínio de baixa pureza, são relevantes para a produção de HDLs, pois mesmo possuindo outros metais contaminantes não inviabilizaram a produção dos materiais lamelares.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H. I., & MANSOUR, M. S. M. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian Journal of Petroleum**. 2018. doi:10.1016/j.ejpe.2018.07.003
- ABDEL-WAHAB, A.; BATCHELOR, B. Interactions Between Chloride and Sulfate or Silica Removals Using an Advanced Lime-Aluminum Softening Process. **Water environment research**, v. 78, n. 13, p. 2474-2479, 2006.
- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004/2004: resíduos sólidos - classificação. **Rio de Janeiro**, 2004.
- ABRUNHOSA, M. D. L. L. A. Percepção da poluição dos solos e impacto na biodiversidade: uma abordagem segundo a Aprendizagem Baseada na Resolução de Problemas. 2019.
- AGENDA 21. CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO. **Rio de Janeiro**, 1992. Disponível em: <https://www.un.org/esa/dsd/agenda21/?utm_source=OldRe>
- ALANSI, A. M., ALKAYALI, W. Z., AL-QUNAIBIT, M. H., QAHTAN, T. F., & SALEH, T. A. Synthesis of exfoliated polystyrene/anionic clay MgAl-layered double hydroxide: structural and thermal properties. **RSC advances**, v. 5, n. 87, p. 71441-71448, 2015.
- ALLMANN, R.; JEPSEN, H. P. Die struktur des hydrotalkits. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte**, v. 1969, p. 544-551, 1969.
- AMADO JR. O.G. Perfil do setor de tratamento de resíduos. **ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos**. 2011.
- ANDRADE, L. D. B., CARNIN, R. L. P., & PINTO, R. C. D. A. Areia descartada de fundição para uso em concreto de cimento Portland: análise do agregado. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 23, n. 3, 2018.
- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. **Washington DC American Public Health Association**, 2012.
- AZEVEDO, FA de; CHASIN, AA da M. As bases toxicológicas da ecotoxicologia. **São Carlos, SP: RiMa**, v. 2004, p. 30-36, 2003.
- BENÍCIO, L. P. F., SILVA, R. A., LOPES, J. A., EULÁLIO, D., SANTOS, R. M. M. D., AQUINO, L. A. D., ... & TRONTO, J. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1-13, 2015
- BENITO, P., HERRERO, M., BARRIGA, C., LABAJOS, F.M., RIVES, V. Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis. **Inorganic chemistry**, v. 47, n. 12, p. 5453-5463, 2008.

BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 1998.

BRASIL. Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007: Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico e para a política federal de saneamento básico. **Diário Oficial da União**, 2007.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2010.

BRAVO-SUÁREZ, J. J., PÁEZ-MOZO, E. A., & OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 601-614, 2004. doi:10.1590/s0100-40422004000400015

CÂMARA, V. D. M., & TAMBELLINI, A. T. Considerações sobre o uso da epidemiologia nos estudos em saúde ambiental. **Revista brasileira de Epidemiologia**, v. 6, n. 2, p. 95-104, 2003.

CARDOSO, W. S.; GUSHIKEM, Y. Preparação de compostos lamelares: Síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**. São Paulo, v. 28, p. 723-726, jul. /ago. 2005.

CASALI, J. M., MIGUEL, T. F., FELIZARDO, C. C., MEIRA, N. D. S., DOMINGUINI, L., & BETIOLI, A. M. . Caracterização e influência do teor do resíduo de areia de fundição fenólica em argamassas de revestimento. **Ambiente Construído**, v. 18, n. 1, p. 261-279, 2018.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis today**, Shanghai, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.

ÇELIK, D., & YILDIZ, M. (2017). Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. **international journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 36, p. 23395-23401, 2017. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.104

CHEN, H., WANG, J.M., PAN, T., ZHAO, Y.L., ZHANG, J.Q., CAO, C.N., Physicochemical Properties and Electrochemical Performance of Al-substituted α Ni (OH) 2 with Additives for Ni-Metal Hydride Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 11, p. A1399-A1404, 2003

CHEN, Y., YU, R., WANG, X., CHEN, J., & SHUI, Z. Evaluation and optimization of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) subjected to harsh ocean environment: Towards an application of Layered Double Hydroxides (LDHs). **Construction and Building Materials**, v. 177, p. 51-62, 2018. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.210

COSTANTINO, U., AMBROGI, V., NOCCHETTI, M., & PERIOLI, L. (2008). Hydrotalcite-like compounds: versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1-2, p. 149-160, 2008. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.005

CONTEROSITO, E., GIANOTTI, V., PALIN, L., BOCCALERI, E., VITERBO, D., & MILANESIO, M. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 36-50, 2018. doi:10.1016/j.ica.2017.08.007

COSTA, A. M., ALFAIA, R. G. D. S. M., & CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil—An overview. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 110-116, 2019. Doi:10.1016/j.jenvman.2018.11.006

CREPALDI E.L., P.C. PAVAN, J.B. VALIM. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64-70, 2000. doi:10.1590/S0103-50532000000100012.

CUNHA, T. N. D., TRINDADE, D. G., CANESIN, M. M., EFFTING, L., DE MOURA, A. A., MOISÉS, M. P., ... BAIL, A. Reuse of Waste Pickling Acid for the Production of Hydrochloric Acid Solution, Iron(II) Chloride and Magnetic Iron Oxide: An Eco-Friendly Process. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-12, 2020. doi:10.1007/s12649-020-01079-1

CUNHA, V. R., FERREIRA, A. M. D. C., CONSTANTINO, V. R., TRONTO, J., & VALIM, J. B. Layered double hydroxides: inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. **Quimica Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DE ROY, A., FORANO, C., EL MALKI, K., & BESSE, J. P. Expanded clays and other microporous solids. **Synthesis of Microporous Materials**, p. 108-169, 1992.

DEUS, R. M.; BATTISTELLE, R. A. G.; SILVA, G. H. R. Resíduos sólidos no Brasil: contexto, lacunas e tendências. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 685-698, 2015. Doi: 10.1590/s1413-41522015020040129347

EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. **Chemical Communications**, n. 5, p. 485-496, 2006.

FARRUKH, M. A. Atomic Absorption Spectroscopy - Edited by Muhammad Akhyar Farrukh. **InTech Open**. Croatia, 2012. (<https://www.ipen.br/biblioteca/slr/cel/0151>)

FEITKNECHT, W. Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. 1. Mitteilung: Übereinigebasische Zinksalze. **Helvetica Chimica Acta**, v. 13, n. 1, p. 22-43, 1930.

FIGUEIREDO, M. P., CUNHA, V. R., LEROUX, F., TAVIOT-GUEHO, C., NAKAMAE, M. N., KANG, Y. R., ... & CONSTANTINO, V. R. Iron-based layered double hydroxide implants: Potential drug delivery carriers with tissue biointegration promotion and blood microcirculation preservation. **ACS Omega**, v. 3, n. 12, p. 18263-18274, 2018.

FORANO, C., COSTANTINO, U., PRÉVOT, V., & GUEHO, C. T. Layered double hydroxides (LDH). In: Developments in clay science. **Elsevier**, p. 745-782. 2013.

GAŁUSZKA, A., MIGASZEWSKI, Z., & NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78-84, 2013. doi:10.1016/j.trac.2013.04.010

GEORGE, G., & SARAVANAKUMAR, M. P. Synthesising methods of layered double hydroxides and its use in the fabrication of dye Sensitised solar cell (DSSC): A short review. In: **IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.** 2017. p. 032020. doi:10.1088/1757-899x/263/3/032020

GOUVEIA, N. Solid urban waste: socio-environmental impacts and prospects for sustainable management with social inclusion. **Ciencia & saude coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1503, 2012.

GREENWELL, H.C., JONES, W., STAMIREN, N., O'CONNOR, P., BRADY, M. A one-pot synthesis of hybrid organo-layered double hydroxide catalyst precursors. **Green Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 1067-1072, 2006.

GU, P., ZHANG, S., LI, X., WANG, X., WEN, T., JEHAN, R., ... WANG, X. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution. **Environmental pollution**, v. 240, p. 493-505, 2018. doi:10.1016/j.envpol.2018.04.136

HOOSHMAND ZAFERANI, S., SHARIFI, M., ZAAREI, D., & SHISHESAZ, M. R. Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes—A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 652-657, 2013. doi:10.1016/j.jece.2013.09.019

HORA, Paulo Henrique Almeida da. **Síntese, caracterização, propriedades e aplicação dos sistemas Mg-Al, Zn-Al e Mg-Fe**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2014.

HUANG, L., WANG, J., GAO, Y., QIAO, Y., ZHENG, Q., GUO, Z., ... & WANG, Q. Synthesis of LiAl 2-layered double hydroxides for CO₂ capture over a wide temperature range. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 43, p. 18454-18462, 2014.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. Gerenciamento dos Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/pagina-188.html>>. Acesso em Maio, 2020.

IAT. Instituto de Água e Terra. Apresentação. Disponível em: <<http://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Apresentacao>>. Acesso em Fevereiro, 2021.

IEIS, A. C. "Riscos Socioambientais dos Resíduos Tecnológicos: uma análise do tema na legislação e suas implicações para a sociedade." **Revista Tecnologia e Sociedade**, vol. 7, no. 13, 2011.

INDUSTRIAL ENVIRONMENTAL HISTORY, Industrial Waste Treatment / Industrial environmental history.1–8, 2007 . doi:10.1016/b978-012372493-9/50034-x

ITO, M; COLOMBO, R. Resíduos volumosos no município de São Paulo: gerenciamento e valorização. **urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana**, v. 11, 2019. Doi:10.1590/2175-3369.011.e20180117

IYI, N., YAMADA, H., & SASAKI, T. Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid–alcohol mixed solutions. **Applied clay science**, v. 54, n. 2, p. 132-137, 2011.

JAYASHREE, R.S., VISHNU KAMATH, P. Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells. **Journal of power sources**, v. 107, n. 1, p. 120-124, 2002.

JUNIOR, A. N. Resíduos sólidos em restaurante comercial: um estudo de caso na cidade de Santos/SP. **Revista de tecnologia aplicada**, v. 1, n. 2, p. 44-61, 2012.

KAASSIS, A. Y., WEI, M., & WILLIAMS, G. R.. New biocompatible hydroxy double salts and their drug delivery properties. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 35, p. 5789-5793, 2016.

KAASSIS, A. Y., XU, S. M., GUAN, S., EVANS, D. G., WEI, M., & WILLIAMS, G. R. Hydroxy double salts loaded with bioactive ions: Synthesis, intercalation mechanisms, and functional performance. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 238, p. 129-138, 2016.

KHITOUS, M., SALEM, Z., & HALLICHE, D. Removal of phosphate from industrial wastewater using uncalcined MgAl-NO₃ layered double hydroxide: batch study and modeling. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 34, p. 15920-15931, 2016.

KIM, H.-J., LEE, G. J., CHOI, A.-J., KIM, T.-H., KIM, T., & OH, J.-M. Layered double hydroxide nanomaterials encapsulating *Angelica gigas* Nakai extract for potential anticancer nanomedicine. **Frontiers in pharmacology**, v. 9, p. 723, 2018. doi:10.3389/fphar.2018.00723

KOUL, B., & TAAK, P. Soil Pollution: Causes and Consequences. In: **Biotechnological Strategies for Effective Remediation of Polluted Soils**. Springer, Singapore, 2018. p. 1-37. doi:10.1007/978-981-13-2420-8_1

KOVANDA, F., KOLOUSEK, D., CILOVA, Z., HULINSKY, V. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. **Applied clay science**, v. 28, n. 1-4, p. 101-109, 2005.

KOWALIK, P., KONKOL, M., ANTONIAK, K., PRÓCHNIAK, W., & WIERCIOCH, P. The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water–gas shift (LT-WGS). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 392, p. 127-133, 2014..

LAGUNA, H., LOERA, S., BARRA, I.A.I., LIMA, E., VERA, M.A., LARA, V. Azoic dyes hosted on hydrotalcite-like compounds: non-toxic hybrid pigments. **Microporous and mesoporous materials**, v. 98, n. 1-3, p. 234-241, 2007.

LEE, S. H., CHOI, H., & KIM, K. W. Removal of As (V) and Sb (V) in water using magnetic nanoparticle-supported layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 184, p. 247-254, 2018.

LENARDÃO, E. J., FREITAG, R. A., DABDOUB, M. J., BATISTA, A. C. F., & SILVEIRA, C. DA C. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003. doi:10.1590/s0100-40422003000100020

LIANG, X.; ZANG, Y.; XU, Y.; TAN, X.; HOU, W.; WANG, L.; SUN, Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 433, p. 122-131, 2013

LIAO, C.S., YE, W.B. Structure and conductive properties of poly (ethylene oxide)/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4993-4998, 2004.

LIN, Q. et al. Facile synthesis of pyroaurite-type Co-Fe layered double hydroxides for anionic dye adsorbents. **Micro & Nano Letters**; Berlin, v. 7, n. 1, p. 476-479. May. 2012.

LIN, Y.J., LI, D.Q., EVANS, D.G., DUAN, X. Modulating effect of Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 286-293, 2005.

LOPEZ, T., BOSCH, P., RAMOS, E., GOMEZ, R., NOVARO, O., ACOSTA, D., FIGUERAS, F., Synthesis and Characterization of Sol– Gel Hydrotalcites. Structure and Texture. **Langmuir**, v. 12, n. 1, p. 189-192, 1996.

LUKASHIN, A.V.; LUKASHINA, E.V.; ELISEEV, A.A.; BADUN, G.A.; **Doklady Chemistry**, 396, 208– 21, 2003.

MAK YU, T., CAROLINE REIS MEIRA, A., CRISTINA KREUTZ, J., EFFTING, L., MELLO GIONA, R., GERVASONI, R., ... BAIL, A. Exploring the surface reactivity of the magnetic layered double hydroxide lithium-aluminum: an alternative material for sorption and catalytic purposes. **Applied Surface Science**, v. 467, p. 1195-1203, 2019.. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.221

MAKARICHI, L., JUTIDAMRONGPHAN, W., & TECHATO, K. A. (2018). The evolution of waste-to-energy incineration: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 812-821, 2018. Doi:10.1016/j.rser.2018.04.088

MANISALIDIS, I., STAVROPOULOU, E., STAVROPOULOS, A., & BEZIRTZOGLU, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, 2020. doi: 10.3389/fpubh.2020.00014

MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 330, p. 303-309, Feb. 2009.

MATIAS, T. G., REGIS, S. A., TALMA, S. V., MORAES, L. P. D., & RESENDE, E. D. Densidade aparente dos resíduos da polpa de maracujá. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, 2018.

MATOS, S. M. S.; DOS SANTOS, A. C. Modernidade e crise ambiental: das incertezas dos riscos à responsabilidade ética. **Trans/Form/Ação: Revista De Filosofia**, v. 41, n. 2, p. 197-216, 2018.

MCKINLEY, C., GHAREMAN, A.: Hydrochloric acid regeneration in hydrometallurgical processes: a review **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 127, n. 3, p. 157-168, 2018.

MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and 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 Minerals**, v. 23, n. 5, p. 369-375, 1975

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Site oficial do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso: 02 de Maio de 2020b.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Qualidade do ar**. Site oficial do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>>. Acesso: 02 de Maio de 2020a.

MOHAPATRA, L. K. PARIDA. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 10744-10766.

MONDAL, S., DASGUPTA, S., & MAJI, K. MgAl-layered double hydroxide nanoparticles for controlled release of salicylate. **Materials Science and Engineering: C**, v. 68, p. 557-564, 2016.

MORGAN, B., LAHAV, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution-basic principles and a simple heuristic description. **Chemosphere**, v. 68, n. 11, p. 2080-2084, 2007.

MOTA, J. C., DE ALMEIDA, M. M., DE ALENCAR, V. C., & CURI, W. F. Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos: uma visão conceitual. **Águas Subterrâneas**, v. 1, 2009.

MUNIZ, A. F., DA SILVA, H. W., JUNIOR, F. G., & SIMAS, R. Valorização de resíduos: recuperação de metais de placas de circuitos eletrônicos. **Revista Engenho**, v. 9, n. 13, p. 65-79, 2017.

MURTA, M. C. J. Análise de inclusões não metálicas em aço por espectrometria de emissão óptica associada ao sistema Spark-DAT. 2013.

NAIME FILHO, J. F. Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

NASCIMENTO, V. F., SOBRAL, A. C., ANDRADE, P. R. D., & OMETTO, J. P. H. B. Evolução e desafios no gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos no Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, n. 4, p. 889-902, 2015.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **17 objetivos para transformar nosso mundo**. Disponível em:<<https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>>. Acesso: 23 de Abril de 2020a.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **A ONU e o meio ambiente**. Disponível em:<<https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>>. Acesso: 23 de Abril de 2020b.

PALMER, S. J., NOTHLING, M., BAKON, K. H., & FROST, R. L. Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 1, p. 147-154, 2010.

PASSOS, M. L., & SARAIVA, M. L. M.. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. **Measurement**, v. 135, p. 896-904, 2019. doi:10.1016/j.measurement.2018.12.045

POOJA, D., KUMAR, P., SINGH, P., & PATIL, S.. (Ed.). Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material. **Springer Singapore**, 2020. Doi: 10.1007/978-981-15-0671-0_2

POONOOSAMY, J., BRANDT, F., STEKIEL, M., KEGLER, P., KLINKENBERG, M., WINKLER, B., ... & DEISSMANN, G. Zr-containing layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and evaluation of thermodynamic properties. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 54-65, 2018.

RAJISHA, K. R., DEEPA, B., POTHAN, L. A., & THOMAS, S. Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. **Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance**, 241–27, 2011. doi:10.1533/9780857092281.2.241

RAKI, L.; BEAUDOIN, J. J.; MITCHELL, L. Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1717-1724, 2004.

REBELO, M. M., CUNHA, M. V. P. D. O., & CORRÊA, J. A. M. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 883-888, 2012.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.

REICHLE, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v. 101, n. 2, p. 352-359, 1986.

REIS, M. J. Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

REIS, M. T. A., & ISMAEL, M. R. C. Electroplating wastes. **Physical Sciences Reviews**, v. 3, n. 6, 2018.

RIBEIRO, W. C. A ordem ambiental internacional. 1. Ed. São Paulo: Contexto. 182 p, 2001.

RIVES, V., DEL ARCO, M., & MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: a review. **Applied clay science**, v. 88, p. 239-269, 2014.

RODRIGUEZ, L. E., BAIL, A., CASTILLO, R. O., & ARÍZAGA, G. G. Removal and Extraction of Carboxylic Acids and Non-ionic Compounds with Simple Hydroxides and Layered Double Hydroxides. **Current Pharmaceutical Design**, v. 26, n. 6, p. 650-663, 2020.

RODRIGUEZ, P. G., DE RUITER, M., WIJNANDS, T., & TEN ELSHOF, J. E. Porous layered double hydroxides synthesized using oxygen generated by decomposition of hydrogen peroxide. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2017.

RÖGENER, F., SARTOR, M., BÁN, A., BUCHLOH, D., & REICHARDT, T. Metal recovery from spent stainless steel pickling solutions. **Resources, Conservation and Recycling**, 60, 72–77, 2012. doi:10.1016/j.resconrec.2011.11.010

SANTOS, A. V., VIANA, M. M., MEDEIROS, F. H., MOHALLEM, N. D., & DS, O. O incrível mundo dos materiais porosos—características, propriedades e aplicações. **Quím. nova esc.** – São Paulo-SP, BR. Vol. 38, Nº 1, p. 4-11, 2016.

SAVASSI, Lourenço Almeida et al. Efeitos da contaminação por metais pesados e biomarcadores de impacto ambiental em peixes da bacia do rio São Francisco, MG. 2019.

SEFTEL, E.M.; COOL, P.; LUTIC, D. Mg–Al and Zn–Fe layered double hydroxides used for organic species storage and controlled release. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 8, p. 5071-5078, 2013. doi:10.1016/j.msec.2013.08.041

SENISKI, A., OLIVEIRA, T. A. D., PORTELLA, K. F., CARRERA, G., & BRAGANÇA, M. D. O. G. P. Study of the performance of carbon steel AISI 1010 under the effect of epoxy/LDH-Zn-Al-NO₂-coating barrier as corrosion inhibitor by electrochemical impedance spectroscopy. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 25, n. 2, 2020.

SERON, A; DELORME, F. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: a valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5-6, p. 1088-1090, 2008.

SHARMA, S.K., KUSHWAHA, P.K., SRIVASTAVA, V.K., BHATT, S.D., JASRA, R.V. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 14, p. 4856-4865, 2007.

SHI, L., LI, D., WANG, J., LI, S., EVANS, D.G., DUAN, X., 2005. Synthesis, flame-retardant and smoke-suppressant properties of a borate-intercalated layered double hydroxide. **Clays and clay minerals**, v. 53, n. 3, p. 294-300, 2005.

SIMA, F., RISTOSCU, C., DUTA, L., GALLET, O., ANSELME, K., & MIHAILESCU, I. N. Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. In: **Laser Surface Modification of Biomaterials**. Woodhead Publishing. p. 77-125, 2016.

SMALENSKAITE, A., KABA, M. M., GRIGORAVICIUTE-PURONIENE, I., MIKOLIUNAITE, L., ZARKOV, A., RAMANAUSKAS, R., ... KAREIVA, A. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Coatings of Mg-Al Layered Double Hydroxides. **Materials**, v. 12, n. 22, p. 3738, 2019. doi:10.3390/ma12223738

TAKEHIRA, K. . Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts—Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application—. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 112-141, 2017. doi:10.1016/j.clay.2016.11.012

TEIXEIRA, T. P. F., AQUINO, S. F., PEREIRA, S. I., & DIAS, A. Use of calcined layered double hydroxides for the removal of color and organic matter from textile effluents: kinetic, equilibrium and recycling studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 19-26, 2014.

THEISS, F. L., AYOKO, G. A., & FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200-213, 2016. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.150

TICHIT, D.; COQ, Bernard. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Cattech**, v. 7, n. 6, p. 206-217, 2003.

TIMÓTEO, T. R. R., DE MELO, C. G., DE ALENCAR DANDA, L. J., SILVA, L. C. P. B. B., FONTES, D. A. F., SILVA, P. C. D., ... & NETO, P. J. R. Layered double hydroxides of CaAl: a promising drug delivery system for increased dissolution rate and thermal stability of praziquantel. **Applied Clay Science**, v. 180, p. 105197, 2019. doi:10.1016/j.clay.2019.105197

TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. 2006. 242 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

TSAI, W. T.; CHOU, Y. H. Government policies for encouraging industrial waste reuse and pollution prevention in Taiwan. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 7, p. 725-736, 2004. doi:10.1016/s0959-6526(03)00053-2

VIEIRA, A. C. Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, 2009.

VIOLA, A. D., SABEDOT, S., & MALYSZ, R. Estudo da viabilidade técnica, econômica e ambiental da aplicação da areia de siderúrgica para mistura asfáltica. **SEFIC 2018**, 2018.

WANG, S. L., LIN, C. H., YAN, Y. Y., & WANG, M. K. Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH. **Applied clay science**, v. 72, p. 191-195, 2013.

WYPICH, F. SATYANARAYANA, K.G.,. Chemical modification of clay surfaces. In: (Eds.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, Amsterdam, p. 1-56. 2004

XIE, J., ZHANG, K., WANG, Z., ZHAO, Q., YANG, Y., ZHANG, Y., ... & XU, J. (2017). . Biodegradable poly (vinyl alcohol)-based nanocomposite film reinforced with organophilic

layered double hydroxides with potential packaging application. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 11, p. 811-819, 2017.

XIE, X., REN, X., LI, J., HU, X., WANG, Z. Preparation of small particle sized ZnAl-hydroxide-like compounds by ultrasonic crystallization. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 100-104, 2006

XU, Z.P., STEVENSON, G., LU, C., LU, G.Q., Dispersion and size control of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16923-16929, 2006.

YAZDANI, P., MANSOURI, E., EYVAZI, S., YOUSEFI, V., KAHROBA, H., HEJAZI, M. S., ... ABOLGHASEMI, M. M. Layered double hydroxide nanoparticles as an appealing nanoparticle in gene/plasmid and drug delivery system in C2C12 myoblast cells. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 47, n. 1, p. 436-442, 2019. doi:10.1080/21691401.2018.1559182

ZHANG, S., YAO, F., YANG, L., ZHANG, F., & XU, S. Sulfur-doped mesoporous carbon from surfactant-intercalated layered double hydroxide precursor as high-performance anode nanomaterials for both Li-ion and Na-ion batteries. **Carbon**, 93, 143–150, 2015. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.091

ZHANG, X. et al. Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system. **Water Research**; v. 96, p. 280-291, 2016.

ZHAO, M., ZHAO, Q., LI, B., XUE, H., PANG, H., & CHEN, C. Recent progress in layered double hydroxide based materials for electrochemical capacitors: design, synthesis and performance. **Nanoscale**, v. 9, n. 40, p. 15206-15225, 2017.