

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares e
óxidos mistos de CuMgAl e CuZnAl como adsorvente para remoção de
corante**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RENATA DAIANE SULKOVSKI

PORTO ALEGRE
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos de CuMgAl e CuZnAl como adsorvente para remoção de corante

RENATA DAIANE SULKOVSKI

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos.

Orientadores:

Profa. Dra. Mariliz Gutterres

Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez

PORTO ALEGRE
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

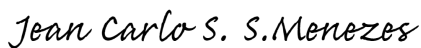
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos de CuMgAl e CuZnAl como adsorvente para remoção de corante*, elaborada por Renata Daiane Sulkovski, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:



Dr.º Evandro Stoffels Mallmann

Universidade Federal de Santa Maria (DEQ)



Dr.º Jean Carlo Salome dos Santos Menezes

Universidade de Passo Fundo (PPGEng)



Dr.ª Morgana Rosset

Universidade de São Paulo (PQI-EPUSP)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Joleine e Wilson, que não mediram esforços para que eu pudesse estudar em excelentes instituições de ensino. Pelo incentivo, apoio financeiro e emocional durante todos esses anos de estudo.

À minha irmã Aline, minha melhor amiga e agora colega de profissão. Agradeço por se fazer presente todas as vezes em que precisei, por todos os conselhos dados e por entender cada momento de dificuldade com empatia e sensibilidade.

Ao meu namorado Henrique, por ter ouvido pacientemente todas as minhas alegrias e tristezas e por nunca deixar me vitimizar e desanimar frente a qualquer dificuldade.

A todos os colegas de laboratório, LACOURO e PROCAT. Obrigada por cada um que colaborou e tornou essa caminhada mais fácil.

Aos orientadores Prof^o Oscar e Prof^a Mariliz pela oportunidade de fazer parte dos seus grupos de pesquisa, por toda paciência, ensinamentos e orientações.

À UFRGS e ao Departamento de Engenharia Química e seus professores pelos conhecimentos e infraestrutura.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

A ampla utilização de corantes em diversos ramos da indústria somada às suas características de baixa biodegradabilidade e alto impacto sobre o meio ambiente têm impulsionado pesquisas para a remediação destes poluentes, sendo a adsorção um dos processos mais eficientes nesta aplicação. A indústria coureira ganha destaque com a elevada produção de efluentes líquidos na etapa de tingimento do couro. Neste contexto, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) vêm sendo estudados como material adsorvente devido a sua alta capacidade de remoção de corantes. Neste trabalho foi realizada a síntese, caracterização e aplicação de HDL calcinados, na forma de óxidos mistos, para a remoção do corante aniônico vermelho ácido 357 (AR357). Pelo método de coprecipitação, foram sintetizados HDL de zinco (Cu_1Zn_2) e magnésio (Cu_2Mg_1 , Cu_1Mg_1 e Cu_1Mg_2), este último em três diferentes razões de Cu/Mg. Para a caracterização, efetuaram-se análises de Difração de Raio-X, Espectroscopia no Infravermelho, determinação da área superficial e Capacidade de Troca Aniônica. Os resultados de caracterização demonstraram a formação da estrutura lamelares características destes compostos, bem como a obtenção de óxidos após a calcinação. Todos os adsorventes estudados são mesoporosos, sendo que as áreas superficiais obtidas foram superiores para os sólidos de magnésio (54, 76 e 88 m^2g^{-1} para $\text{Cu}_2\text{Mg}_1\text{-C}$, $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{-C}$ e $\text{Cu}_1\text{Mg}_2\text{-C}$, respectivamente), quando comparadas a área superficial do adsorvente de zinco (51 m^2g^{-1} para $\text{Cu}_1\text{Zn}_2\text{-C}$). A caracterização dos sólidos após a adsorção demonstrou a capacidade de reconstrução dos óxidos mistos à estrutura lamelar. Para os ensaios de adsorção realizados com AR357, os sólidos de magnésio apresentaram capacidades de remoção iguais à 60,1, 59,9 e 61,5 mg.g^{-1} respectivamente para $\text{Cu}_2\text{Mg}_1\text{-C}$, $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{-C}$ e $\text{Cu}_1\text{Mg}_2\text{-C}$, sendo superiores à capacidade de remoção de 49,6 mg.g^{-1} do adsorvente $\text{Cu}_1\text{Zn}_2\text{-C}$. Em termos de remoção, $\text{Cu}_1\text{Zn}_2\text{-C}$ atingiu 82% em 200 min, enquanto $\text{Cu}_2\text{Mg}_1\text{-C}$, $\text{Cu}_1\text{Mg}_1\text{-C}$ e $\text{Cu}_1\text{Mg}_2\text{-C}$ atingiram, nesta ordem, remoções de 97%, 97% e 99% para o mesmo tempo. Ainda, quando comparadas as diferentes razões de Cu/Mg, percebe-se que para baixos tempos de contato e baixas dosagens de adsorvente maiores razões de Cu/Mg favorecem a adsorção. Para maiores tempos de contato e dosagens mais altas, os adsorventes de magnésio são muito semelhantes, embora estatisticamente diferentes. O estudo da cinética de adsorção mostrou melhor ajuste ao modelo de Pseudo-segunda ordem. Já as isotermas de adsorção mostraram melhor ajuste ao modelo de Sips.

Palavras-chave: hidróxidos duplos lamelares, óxidos mistos, adsorção, corantes.

ABSTRACT

The extensive use of dyes in many areas of industry, their characteristics of low biodegradability and high impact on the environment, have been driving to many researches to eliminate these pollutants, where adsorption is one of the most efficient processes in this application. The leather industry is highlighted with a high production of liquid effluents in the leather dyeing stage. In this context, Layered Double Hydroxides (LDH), has being studied as an adsorbent material due to its high dye removal capacity. In this work, the synthesis, characterization and application of calcined LDH, in the form of mixed oxides, for the removal of the anionic dye Acid Red 357 (AR357) from aqueous solution was carried out. By the co-precipitation method, LDH from zinc (Cu₁Zn₂) and magnesium (Cu₂Mg₁, Cu₁Mg₁ and Cu₁Mg₂) were synthesized, the latter in three different ratios of Cu/Mg. For the characterization of the materials, X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Surface Area measurements and Anion Exchange Capacity were performed. The results of characterization demonstrated the formation of the characteristic lamellar structure of these compounds, as well as the obtaining of mixed oxides after calcination. All adsorbents studied are mesoporous, and the surface areas obtained were higher for magnesium solids (54, 76 and 88 m²g⁻¹ for Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C and Cu₁Mg₂-C, respectively), when compared to the surface area obtained for the zinc adsorbent (51 m²g⁻¹ for Cu₁Zn₂-C). The characterization of solids after adsorption demonstrated the ability of mixed oxides to reconstruct the lamellar structure. For the adsorption tests carried out with AR357, the magnesium solids showed removal capacities equal to 60.1, 59.9 and 61.5 mg.g⁻¹ respectively for Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C and Cu₁Mg₂-C, being superior to the removal capacity of 49.6 mg.g⁻¹ of Cu₁Zn₂. In terms of removal percentage, Cu₁Zn₂-C reached 82% in 200 min of contact time, while Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C and Cu₁Mg₂-C reached, in this order, removals of 97%, 97% and 99% for the same time. Still, when comparing the different Cu/Mg ratios studied, it is clear that for low contact times and low adsorbent dosages, higher Cu/Mg ratios favor the adsorption process. For longer contact times and higher dosages, magnesium adsorbents are very similar although statistically different. The study of the adsorption kinetics showed a better fit of the experimental data to the Pseudo-second order model. The adsorption isotherms showed a better fit to the Sips model.

Keywords: layered double hydroxides, mixed oxides, adsorption, dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura lamelar típica de HDL	24
Figura 2 – Esquema representativo dos possíveis politipos para os HDL	25
Figura 3 – Curvas de análise termogravimétrica (linha contínua) e derivada da curva (linha pontilhada) para HDL de Mg-Al-CO ₃ comercial	28
Figura 4 – Representação da reconstrução de HDL	29
Figura 5 - Documentos publicados com a aplicação de HDL na remoção de corantes (Base: SCOPUS, palavras-chave: layered double hydroxide AND dye)	32
Figura 6 - (a) Fórmula estrutural e dimensões de van der Waals do corante alaranjado de metila; (b) Modelos gerados por computador que mostram mais provável arranjo da molécula de alaranjado de metila entre as camadas do HDL de Zn-Al.	33
Figura 7 - Representação esquemática das fases do processo de adsorção	36
Figura 8- Classificação das isotermas de adsorção	39
Figura 9 – Estrutura química do corante vermelho ácido 357.....	43
Figura 10 - Fórmula estrutural tridimensional otimizada do corante vermelho ácido 357	43
Figura 11 – Esquema representativo da síntese de hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos.....	43
Figura 12 – Ilustração da síntese de HDL por coprecipitação.....	44
Figura 13 – Possíveis resultados para a análise de variância ANOVA fator único.....	47
Figura 14 - Padrões de DRX dos hidróxidos duplos lamelares não calcinados	50
Figura 15 - Padrões de DRX suavizados dos hidróxidos duplos lamelares calcinados (óxidos mistos)	51
Figura 16- Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ de óxidos mistos: (a) Cu ₂ Mg ₁ -C, (b) Cu ₁ Mg ₁ -C e (c) Cu ₁ Mg ₂ -C	53
Figura 17- Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ do óxido Cu ₁ Zn ₂ -C.....	54
Figura 18 – Resultados de remoção obtidos para AR357 para diferentes materiais adsorventes na forma de HDL não calcinado (HT) e óxidos mistos (C).....	55
Figura 19 – Resultados de remoção obtidos para diferentes corantes aniônicos em óxidos mistos.....	56
Figura 20 – Efeito da variação da dosagem do sólido adsorvente Cu ₁ Zn ₂ -C no percentual de remoção de AR357	57

Figura 21 – Efeito da variação do tempo de contato no percentual de remoção para o adsorvente Cu ₁ Zn ₂ -C.....	58
Figura 22 - Espectros FTIR do adsorvente Cu ₁ Zn ₂ antes da calcinação (HT), após calcinação (C), após adsorção (AR) e espectros de Vermelho Ácido 357	59
Figura 23 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção com Cu ₁ Zn ₂ -C.....	60
Figura 24 – Efeito da variação da dosagem dos óxidos mistos Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg ₁ -C e Cu ₁ Mg ₂ -C no percentual de remoção do corante AR357	61
Figura 25 – Efeito da variação do tempo de contato no percentual de remoção para os óxidos mistos Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg ₁ -C e Cu ₁ Mg ₂ -C.....	62
Figura 26 - Espectros FTIR do adsorvente Cu ₂ Mg ₁ antes da calcinação (HT), após calcinação (C), após adsorção (AR) e espectros de Vermelho Ácido 357	66
Figura 27 - Padrões de DRX dos adsorventes após o processo de adsorção.....	67
Figura 28 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich: (a) Cu ₂ Mg ₁ -C, (b) Cu ₁ Mg ₁ -C e (c) Cu ₁ Mg ₂ -C.....	69
Figura 29 - Isotermas de adsorção para o corante AR357 em: (a) Cu ₂ Mg ₁ -C, (b) Cu ₁ Mg ₁ -C e (c) Cu ₁ Mg ₂ -C	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais grupos cromóforos dos corantes orgânicos sintéticos	20
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso	22
Tabela 3 – Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDL.	26
Tabela 4 – Adsorção de corantes por diferentes HDL.....	35
Tabela 5 - Relação de reagentes utilizados.....	42
Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para os adsorventes sintetizados na forma de óxidos mistos.....	45
Tabela 7 – Parâmetro de rede da célula unitária para os HDL	50
Tabela 8 - Área superficial específica, volume e diâmetro dos poros dos adsorventes.	51
Tabela 9 – Capacidade de troca aniônica (CTA) teórica.....	54
Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para variação da dosagem de Cu ₁ Zn ₂ -C na remoção do corante AR357	57
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para variação do tempo de contato na remoção do corante AR357 por Cu ₁ Zn ₂ -C.....	58
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção com Cu ₁ Zn ₂ -C.....	60
Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para variação de dosagem de Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg-C e Cu ₁ Mg ₂ -C na remoção do corante AR357.	61
Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) para variação de tempo de contato com adsorventes de Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg ₁ -C e Cu ₁ Mg ₂ -C	64
Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para avaliação dos fatores tempo e sólido adsorvente Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg ₁ -C e Cu ₁ Mg ₂ -C	65
Tabela 16 – Parâmetros de rede da célula unitária para adsorventes após adsorção (AR)	67
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorventes de Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg ₁ -C e Cu ₁ Mg ₂ -C..	70
Tabela 18 - Parâmetros das isotermas de adsorção para o corante AR357 nos adsorventes de Cu ₂ Mg ₁ -C, Cu ₁ Mg ₁ -C e Cu ₁ Mg ₂ -C	72

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANOVA** – Análise de Variância
- AR357**– Corante Vermelho Ácido 357
- AR** – Adsorvente após a adsorção
- ATG** – Análise Termogravimétrica
- ATD** – Análise Termodiferencial
- BET** – Brunauer, Emmett e Teller
- BJH** – BarrettJoyner-Halenda
- C** - Hidróxido Duplo Lamelar calcinado
- C_e** - Concentração residual do adsorvato no equilíbrio
- C_o** - Concentração inicial da solução
- CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CTA** - Capacidade de Troca Aniônica
- DRX** – Difração de Raio-X
- DSC** – Calorimetria de Varredura Diferencial
- E** - Erro relativo médio
- FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- FW** – Peso molecular da fórmula
- HDL** – Hidróxido Duplo Lamelar
- HT** – Hidróxido Duplo Lamelar não calcinado
- H_o** – Hipótese nula
- H₁** – Hipótese alternativa
- IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry
- k₁** – Constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem
- k₂** – Constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem
- LACOURO** – Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
- M^{II}** – Cátion divalente
- M^{III}** – Cátion trivalente
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- m** – Massa de adsorvente
- pH** – Potencial Hidrogeniônico
- PROCAT** – Laboratório de Processos Catalíticos
- PVC** – Policloreto de Vinila

q_1 – Valor teórico para a capacidade de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem
 q_2 – Valor teórico para a capacidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem
 q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio
 q_{exp} – Capacidade de adsorção experimental
 q_m – Capacidade máxima de adsorção
 q_t – capacidade de adsorção no tempo t
 R^2 – Coeficiente de Determinação
 S_{BET} – Área superficial específica
 T – Temperatura
 TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão
 $TPD-CO_2$ – Dessorção a temperatura programada de CO_2
 μ – Média
 V – Volume
 x – Razão atômica
 $\overline{y_e^i}$ – Média dos valores experimentais
 y_e^i – Valor experimental
 y_m^i – Valor calculado pelo modelo
 α – Taxa de adsorção inicial
 β – Constante de dessorção
 $\lambda_{máx}$ – Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

Capítulo I.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivos Gerais	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
1.2 Estrutura do trabalho	17
Capítulo II	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Tratamento de Efluentes	18
2.1.1 Corantes em efluentes industriais.....	19
2.1.2 Remoção de corantes de efluentes industriais.....	21
2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares	23
2.2.1 Óxidos Mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares	25
2.2.2 Natureza dos cátions e ânions no hidróxido duplo lamelar.....	25
2.2.3 Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares	27
2.2.3.1 Estabilidade térmica.....	27
2.2.3.2 Capacidade de troca aniônica	28
2.2.3.3 Porosidade e área específica	28
2.2.3.4 Acidez e Basicidade.....	29
2.2.3.5 Efeito Memória	29
2.3 Síntese	30
2.3.1 Coprecipitação.....	30
2.4 Caracterização	31
2.5 Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares	31
2.5.1 Aplicação de HDL na remoção de corantes	31
2.6 Adsorção	36

2.6.1 Cinética de Adsorção.....	37
2.6.2 Isotermas de Adsorção	38
Capítulo III.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Testes Preliminares	41
3.1.1 Definição da composição dos hidróxidos duplos lamelares.....	41
3.1.2 Adsorção de diferentes corantes aniônicos	42
3.2 Reagentes	42
3.2.1 Reagentes para a síntese dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos.....	42
3.2.2 Corante Vermelho Ácido 357.....	42
3.3 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos.....	43
3.4 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos	45
3.5 Ensaio de Adsorção em solução aquosa	46
3.6 Avaliação dos resultados.....	47
Capítulo IV	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos sintetizados.....	49
4.1.1 Difração de Raio-X (DRX).....	49
4.1.2 Área superficial, volume e tamanho de poros	51
4.1.3 Capacidade de Troca Aniônica (CTA) teórica	54
4.2 Ensaio de Adsorção	54
4.2.1 Ensaio Preliminares.....	55
4.2.2 Ensaio de adsorção para o adsorvente óxido misto de Zinco	56
4.2.2.1 Variação da dosagem de adsorvente.....	56
4.2.2.2 Variação do tempo de contado na adsorção.....	58
4.2.2.3 Caracterização do adsorvente após a adsorção	59

4.2.2.4 Cinética de adsorção	59
4.2.3 Ensaios de adsorção para os adsorventes óxidos mistos de Magnésio	60
4.2.3.1 Variação da dosagem de adsorvente	60
4.2.3.2 Variação do tempo de contato na adsorção	62
4.2.3.3 Caracterização dos adsorventes após a adsorção	65
4.2.3.4 Cinética de adsorção	67
4.2.3.5 Isotermas de adsorção	70
5. CONCLUSÃO	74
6. REFERÊNCIAS	76
ANEXO I – Artigo Publicado	84

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

Indústrias de diversos ramos - como as indústrias têxteis, de papel, plásticos e de couro - utilizam corantes para colorir seus produtos, consumindo volumes substanciais de água em seus processos (CRINI, 2006; BENVENUTI et al., 2019). Na indústria coureira, o tingimento é uma das principais etapas do pós-curtimento, sendo responsável por atribuição de coloração definitiva ao artigo de couro, realizado através da aplicação de corantes em meio líquido (FONTOURA et al., 2017). A maioria dos corantes sintéticos atualmente utilizados na indústria é do tipo azóico (FORGACS et al., 2004; ORTIZ-MONSALVE et al., 2019).

A presença de concentrações muito baixas de corantes na água (menos de 1 ppm para alguns corantes) é altamente visível e afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade dos gases em lagos, rios e outros corpos d'água (BANAT et al., 1996; PICCIN et al., 2016).

Vários métodos de tratamento como adsorção, coagulação, processos oxidativos e separação por membranas são utilizados na remoção de corantes de águas residuais (GUPTA & SUHAS, 2009). Oxidações químicas e eletroquímicas, coagulação e osmose reversa geralmente não são viáveis em larga escala devido às limitações econômicas. A adsorção, no entanto, apresenta-se como um método eficaz para remoção de corantes (ZHU et al., 2005).

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado devido à sua alta capacidade para a adsorção de espécies orgânicas (JUANG et al., 1997; HANSEN et al., 2021). Porém, o alto custo desse material levou a vários estudos sobre métodos alternativos de remoção pelo uso de adsorventes naturais mais baratos e que são subprodutos de alguma atividade, como lodo, casca de arroz, serragem, bentonita e hidróxidos duplos lamelares (HDL) (ABDELKADER et al., 2011).

Os HDL são argilas aniônicas, naturais ou sintéticas, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita. Devido às suas lamelas carregadas positivamente, os HDL possuem a capacidade de remover espécies carregadas negativamente em soluções aquosas

através da adsorção superficial e/ou da troca aniônica, a qual é possível através da sua região interlamelar flexível a espécies aniônicas (CREPALDI e VALIM, 1998).

A síntese destes compostos pode ser realizada por meio de diversas rotas e com variadas composições, o que determina diferentes características e propriedades para estes materiais (VIEIRA, 2009). Desta forma, os HDL são compostos versáteis, permitindo uma ampla gama de configurações e aplicações. Dentre as aplicações documentadas na literatura para estes compostos, destacam-se as áreas de catálise, fotoquímica, eletroquímica, polimerização, magnetização, biomedicina e remediação ambiental (GOH et al., 2008).

Na área ambiental, estudos mostram que uma ampla gama de contaminantes pode ser removida de efluentes industriais ou águas residuais através da utilização de HDL, HDL modificados ou HDL calcinados (FORANO, 2004). As aplicações de HDL como adsorventes para remover seletivamente poluentes aniônicos de soluções aquosas atraíram considerável atenção (ZHU et al., 2005). HDL têm sido estudados como materiais adsorventes para remoção de uma ampla variedade de ânions poluentes, tanto inorgânicos (cromato, arseniato) quanto orgânicos (pesticidas, corantes) (ROJAS, 2012).

Neste contexto, este trabalho consiste na síntese, caracterização e aplicação de HDL ternários e óxidos mistos obtidos pela calcinação de HDL ternários de CuMgAl e CuZnAl na remoção do vermelho ácido 357 (AR357), corante aniônico utilizado na etapa de tingimento de couro.

Parte dos resultados encontra-se publicado em artigo intitulado “*CuZnAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites as Adsorbents of Leather Dye Acid Red 357*” na revista Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC). O Anexo I apresenta a primeira página do artigo publicado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é testar a aplicação de óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de CuZnAl e CuMgAl como material adsorvente na remoção de corante aniônico de solução aquosa.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter óxidos mistos pela calcinação de hidróxidos duplos lamelares de CuZnAl (Cu/Zn = 0,5) e CuMgAl (Cu/Mg = 2, 1 e 0,5);
- Caracterizar os materiais sintetizados de zinco e magnésio antes e após o processo de adsorção por meio das técnicas de DRX, FTIR, área superficial BET e CTA;
- Comparar o desempenho de adsorção do corante AR357 entre os adsorventes na forma de HDL (não calcinados) e HDL calcinados (óxidos mistos);
- Comparar o desempenho de adsorção entre óxidos mistos derivados de zinco e magnésio na remoção do corante AR357;
- Avaliar a influência da razão Cu/Mg utilizada na síntese para a adsorção do corante aniônico AR357;
- Estudar o efeito da dosagem de adsorvente na remoção do corante AR357 em soluções aquosas;
- Estudar o efeito tempo de contato na remoção do corante AR357 em soluções aquosas e verificar o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais;
- Estudar as isotermas de adsorção de remoção do corante AR357 e avaliar qual modelo de isoterma melhor descreve o processo.

1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho é composto por 5 capítulos, os quais abordam:

Capítulo I – Introdução: neste capítulo é feita uma introdução sobre o assunto da pesquisa realizada, bem como os objetivos do trabalho.

Capítulo II – Revisão bibliográfica: contém uma revisão bibliográfica sobre hidróxidos duplos lamelares, métodos de síntese, propriedades e aplicações, bem como uma breve revisão a respeito do processo de adsorção na remoção de corantes presentes em efluentes industriais.

Capítulo III – Materiais e Métodos: descreve os procedimentos experimentais adotados e as técnicas analíticas empregadas para a obtenção dos resultados.

Capítulo IV – Resultados e Discussão: são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos procedimentos experimentais.

Capítulo V – Conclusão: são apresentadas as conclusões obtidas a partir desta pesquisa e sugestões para a continuidade deste trabalho.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão teórica sobre aspectos gerais do tratamento de efluentes industriais com foco no processo de adsorção. Também, apresenta a utilização de hidróxidos duplos lamelares como material adsorvente na remoção de corantes, mostrando aspectos históricos, estrutura, propriedades, síntese e aplicações desses compostos.

2.1 Tratamento de Efluentes

De uma forma geral, efluente é definido como sendo o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos (CONAMA, 2011). As indústrias se tornaram responsáveis pelos efluentes lançados no meio ambiente, de maneira que esses devem passar por processos de tratamento antes de serem lançados em corpos hídricos, atendendo às normas estabelecidas pelos órgãos ambientais.

A fim de conseguir uma boa eficiência na remoção de poluentes, as técnicas de tratamento são divididas geralmente em tratamento preliminar, seguido sucessivamente de tratamento primário, secundário e terciário.

O tratamento preliminar pode ser classificado como um processo físico que tem como objetivo a redução de sólidos grosseiros em suspensão, podendo ser empregadas técnicas de gradeamento, peneiramento, neutralização e equalização. Em seguida, o efluente é submetido ao tratamento primário, no qual podem ser empregadas as técnicas de sedimentação, coagulação, floculação, flotação e precipitação química. O tratamento primário tem o objetivo de remover sólidos suspensos e material flotante, bem como preparar o efluente para o posterior tratamento secundário ou descarga. Já o tratamento secundário engloba processos biológicos - aeróbios e anaeróbios - tendo como objetivo remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão através da transformação desta em sólidos sedimentáveis ou gases. O tratamento terciário, por sua vez, utiliza-se de técnicas como lagoas de maturação, filtração, adsorção e

ultrafiltração para remoção de micropoluentes, cor, sais minerais e nutrientes (CAMMAROTA, 2011; VALÉRIUS, 2013; GUTTERRES e MELLA, 2015).

2.1.1 Corantes em efluentes industriais

O uso de corantes pelo homem tem mais de 4000 anos. Inicialmente obtidos de fontes naturais como flores, sementes, frutos, casca, madeira e raízes de plantas, passaram a ser produzidos de forma artificial a partir de 1856, produção que foi impulsionada pela necessidade de corantes com maior fixação de cor e pelo alto custo de extração dos corantes naturais.

Devido às crescentes exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à luz e lavagem, estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo a maioria destinada às indústrias têxteis. Cerca de 700 mil toneladas por ano de corantes e pigmentos são consumidas pelas indústrias em todo o mundo, dos quais 26.500 toneladas correspondem ao consumo no Brasil (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

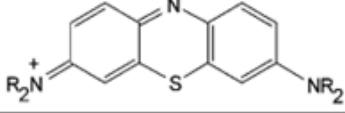
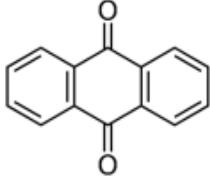
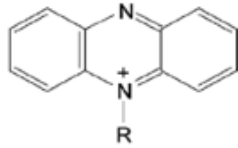
Um curtume pode utilizar entre 50 a 100 corantes diferentes na etapa de tingimento a depender dos artigos a serem produzidos (SELVI et al., 2013). O banho de tingimento é normalmente composto por água, corantes aniônicos ou catiônicos, e auxiliares como ácidos e mordentes (MELLA, 2017).

Os corantes são substâncias que absorvem cor na região do espectro visível (400 a 700 nm) e são utilizados para conferir cor a um material. A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil é dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo, que confere cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante, e o grupo auxocromo, estrutura responsável pela fixação na fibra (GUARATINI *et al.*, 2000).

Os corantes orgânicos sintéticos possuem duas principais formas de classificação, de acordo com o grupo cromóforo que os compõem (Azo, Nitro, Tiazina, Antraquinona, Nitroso, Azóico, Azina, etc.) e de acordo com o processo de tingimento (ácido, básico, reativo, direto, disperso, mordente, etc.) (TKACZYK et al., 2020).

A Tabela 1 apresenta os principais grupos cromóforos dos corantes orgânicos sintéticos, sendo os corantes azo a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível.

Tabela 1 - Principais grupos cromóforos dos corantes orgânicos sintéticos

Grupo Cromóforo	Representação da Estrutura
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$
Nitro	$\begin{array}{c} \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Tiazina	
Antraquinona	
Azóico	$\begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \end{array}$
Azina	

Fonte: Pinheiro, 2021.

A seguir, uma breve descrição por Trotman (1975) dos diferentes corantes segundo seu processo de tingimento:

a) Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina;

b) Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico, sendo quimicamente classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas;

c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, de constituição similar a dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas, viscose e polinósica;

d) Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido e o mordente orgânico mais comum é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamida;

e) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas;

f) Corantes reativos: são compostos que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas.

2.1.2 Remoção de corantes de efluentes industriais

Diferentes métodos têm sido investigados para eliminação de cor de efluentes industriais, entre esses se incluem a degradação biológica através de processos anaeróbios e aeróbios, coagulação, oxidação química, separação por membranas, tratamento eletroquímico, filtração, flotação, catálises em peróxido de hidrogênio e osmose reversa. No entanto, a eliminação desses compostos apresenta dificuldades uma vez que esses compostos são estáveis à presença de agentes oxidantes e resistem à degradação biológica (ROSALES et al., 2011). A Tabela 2 apresenta um compilado das principais técnicas de tratamento utilizadas, com suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso

	Vantagens	Desvantagens
Processo Fenton	Descoramento efetivo de corantes	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em fase gasosa	Tempo de meia-vida curto
Processo Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de subprodutos
Processo Eletroquímico	Compostos gerados não são perigosos	Alto custo de energia
Adsorção - Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Alto custo
Adsorção - Sílica gel	Efetiva para remoção de corantes alcalinos	Reações paralelas
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regeneração do adsorvente	Não efetiva para todos os corantes
Radiação	Oxidação efetiva em escala de laboratório	Altas concentrações de O ₂ dissolvido

Fonte: adaptado de Robinson et. al., 2001.

O uso de uma técnica de tratamento isolada geralmente não é suficiente para a remoção de corantes de forma satisfatória, utilizando-se assim técnicas combinadas para melhores resultados de remoção. Os métodos combinados de tratamento dos efluentes da indústria têxtil têm sido utilizados, unindo vantagens e desvantagens dos diferentes processos, como por exemplo, a combinação do tratamento biológico por lodo ativado e métodos químicos (LIN; CHEN, 1997). Outros métodos de tratamento, combinando precipitação química, oxidação química e adsorção também têm sido propostos (TÜNAY et al., 1996).

Segundo a resolução do CONAMA nº357/05 complementar à resolução nº20/86, o efluente descartado no corpo receptor não pode alterar a classificação do corpo que a recebe. De acordo com a classificação e o nível que este se encontra, a coloração no efluente não deve passar de 75 mg Pt-Co.L⁻¹.

A presença de corantes sintéticos dificulta o tratamento dos efluentes líquidos visto que estes compostos são moléculas aromáticas complexas, de alto peso molecular e resistentes à degradação ou remoção por alguns processos de tratamento (CHOWDHURY et al., 2010). Os corantes azo, principalmente, são reportados na literatura como altamente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos para os seres humanos e os animais. No tingimento do couro os principais corantes utilizados são do tipo azo, e ainda, ácidos (cerca de

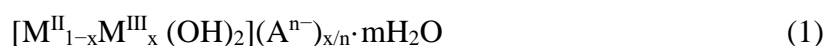
70%), visto que são os mais propícios para couros curtidos com cromo (ORTIZ-MONSALVE, 2019).

A constituição molecular da maioria desses corantes torna-os de difícil degradação por parte de microrganismos anaeróbios (JORFI et al., 2016). Desta forma, a remoção de corantes de água residuais é um desafio e mostra-se importante no contexto ambiental. O processo de adsorção, frente a outras técnicas de tratamento, apresenta-se como um método eficaz para remoção de corantes de águas residuais, possuindo grande potencial para aplicação industrial visto que associa custos operacionais relativamente baixos e altas taxas de remoção (ZHU et al., 2005).

2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares

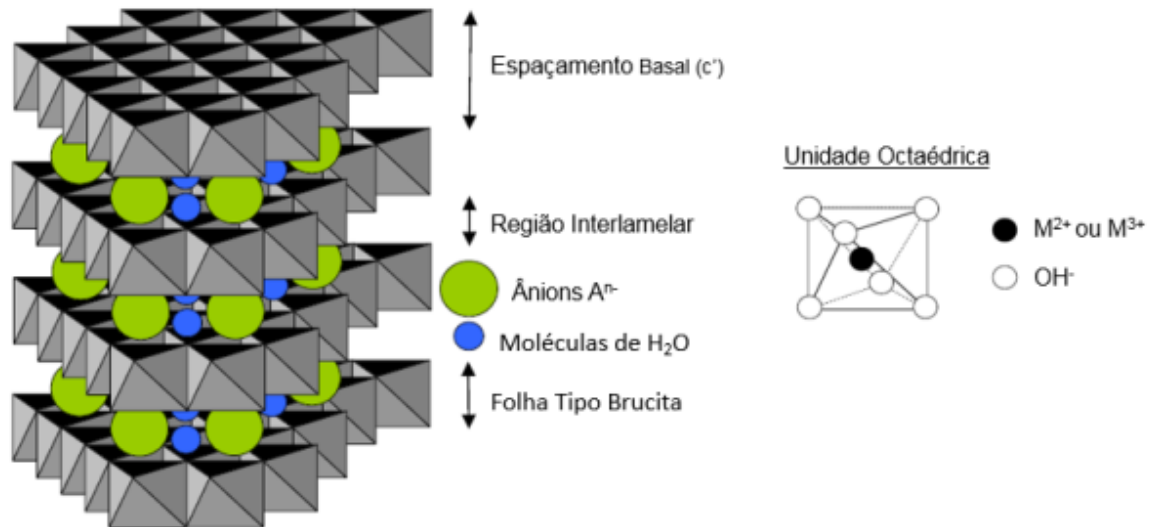
A descoberta das argilas aniônicas foi marcada por um relato em 1842 na Suécia, descrevendo um mineral facilmente macerável em um pó branco e fino, denominado hidrotalcita (CAVANI, 1991). O termo argila aniônica é utilizado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL), sintéticos ou naturais, que possuem espécies aniônicas no domínio interlamelar. Na literatura, existe uma grande variedade de termos que estão relacionados aos HDL, como argilas aniônicas, hidróxidos metálicos mistos e sais duplos lamelares, porém o termo HDL tem sido a nomenclatura mais utilizada nos últimos anos e se refere a características estruturais, envolvendo a presença de dois cátions metálicos nas lamelas destes compostos.

Os HDL são derivados do mineral brucita ($Mg(OH)_2$), no qual uma fração dos cátions divalentes Mg^{+2} estão coordenados octaédricamente por grupos hidroxila. Por meio da substituição isomórfica parcial do cátion bivalente por cátions trivalentes as lamelas destes compostos são carregadas positivamente e requerem intercalação de ânions para garantir a neutralização de carga, conforme mostrado na Figura 1 (ROJAS, 2012). Desta forma, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, mas também por atração eletrostática e pelos ânions interlamelares. Esses compostos podem ser representados pela fórmula geral apresentada na Equação 1 ou ainda pela fórmula simplificada mostrada na Equação 2:



Onde M^{II} representa o cátion divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.), M^{III} o cátion trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.), A^{n-} representa o ânion interlamelar (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , etc.), x é razão entre os cátions divalentes e trivalentes e m é o número de mols de água (ZHU et al., 2005).

Figura 1 – Estrutura lamelar típica de HDL

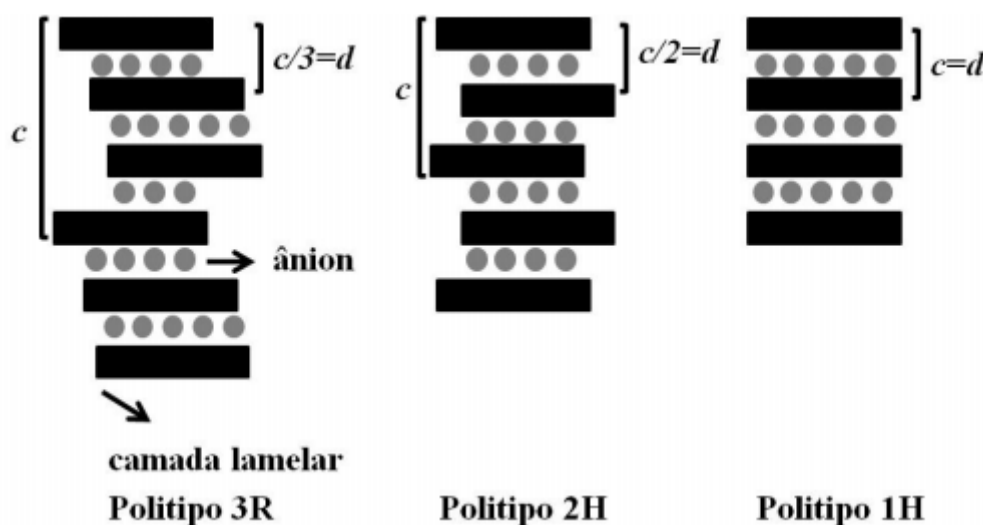


Fonte: Goh, et al., 2008.

O espaçamento basal mostrado na Figura 1 corresponde à célula unitária dos HDL sendo composta por duas camadas lamelares, constituída pelos cátions divalentes e trivalentes, e uma camada interlamelar provida de ânions hidratados intercalados. De modo geral, a célula unitária é hexagonal, exceto na proporção $M^{II}/M^{III} = 1$, quando será ortorrômbica (SILVÉRIO, 2004).

De acordo com a sequência do empilhamento da célula unitária hexagonal, são relatados na literatura três sistemas de organização ou politipos, conforme mostra a Figura 2: um sistema romboédrico, com o parâmetro c da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal d , pertencente ao grupo espacial 3R; um sistema hexagonal com c igual a duas vezes o espaçamento d , pertencendo ao grupo espacial 2H; e uma terceira sequência de empilhamento pertencente ao sistema hexagonal, designada 1H, tendo distância interlamelar c igual a d (CREPALDI; VALIM, 1998).

Figura 2 – Esquema representativo dos possíveis politipos para os HDL



Fonte: Crepaldi; Valim, 1998.

2.2.1 Óxidos Mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares

Os HDL quando calcinados perdem sua estrutura lamelar originando como produtos óxidos metálicos ($M^{II}O$) e óxidos mistos $(M^{II}M^{III})_2O_4$. Os íons metálicos M^{II} e M^{III} também podem formar espinélios, quando submetidos a uma calcinação a temperaturas acima de $600^{\circ}C$. Entre a faixa de temperatura na qual se inicia a decomposição do HDL e a temperatura de formação dos espinélios, uma série de fases metaestáveis podem ser formadas, sejam cristalinas ou amorfas.

Os óxidos formados apresentam a mesma morfologia do precursor HDL, indicando que, durante a calcinação, o vapor de água e o dióxido de carbono escapam sem causar modificações na estrutura cristalina ou perda de cátions das camadas lamelares. Os óxidos mistos apresentam propriedades como: tamanho de cristalito reduzido (cerca de 10 nm), alta área específica ($100-300\text{ m}^2/\text{g}$), propriedades básicas de superfície e efeito memória que possibilita a regeneração da estrutura lamelar original (CAVANI et al., 1991).

Para aplicações como material adsorvente, os HDL possuem capacidade de adsorção maior quando são submetidos ao tratamento térmico devido ao aumento da área superficial dos materiais. Desta forma, esses compostos têm sido estudados como promissores materiais adsorventes, principalmente para compostos aniônicos (VIEIRA, 2009).

2.2.2 Natureza dos cátions e ânions no hidróxido duplo lamelar

Uma ampla gama de cátions metálicos e ânions pode ser utilizada para a síntese dos HDL de acordo com a característica e a aplicação do composto que se deseja obter.

Os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica e consequentemente devem possuir um raio iônico dentro de um intervalo de 0,50 a 0,74 Å. Alguns cátions maiores podem fazer parte da estrutura, porém o ambiente octaédrico se torna instável. Da mesma forma, cátions muito pequenos não podem fazer parte da estrutura, por apresentarem apenas coordenação tetraédrica. Além disso, é de extrema importância para a síntese associar cátions com valores de raio iônico próximos (WEST, 1987).

A Tabela 3 apresenta diferentes combinações possíveis na síntese de HDL, onde a razão entre cátions divalentes e trivalentes pode variar em um intervalo de 1 a 6, correspondendo a uma faixa de $0,14 \leq x \leq 0,5$ no parâmetro x da fórmula geral. Um aumento nesta razão geralmente tende a diminuir a cristalinidade do material (OOKUBO, 1993).

Tabela 3 – Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDL.

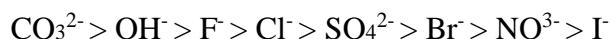
M ^{III} M ^{II}	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr	Ti**
Mg	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X			X						
Zn	X		X											
Cu	X		X											
Co	X	X	X	X				X						X
Mn	X		X		X		X							
Fe	X	X												
Ca	X													
Li*	X													
Cd	X													

*monovalente; **tetraivalente

Fonte: Crepaldi; Valim, 1998.

Os ânions que podem ser utilizados na composição dos HDL podem ser tanto orgânicos quanto inorgânicos, como por exemplo haletos (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), oxo-ânions (CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻...), ânions complexos ([Fe(CN)₆]⁴⁻, [NiCl₄]²⁻...), polioxo-metalatos (V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻...) e ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...). Quanto maior a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial, mais facilmente o HDL se formará (CREPALDI; VALIM, 1998).

Miyata (1983) classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar:



Não existem limitações para a intercalação de inúmeras espécies de natureza aniônica que podem compensar as cargas positivas geradas pela substituição dos cátions das lamelas, mas raros são os exemplos de HDL contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar (CREPALDI *et al.*, 1998).

2.2.3 Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares

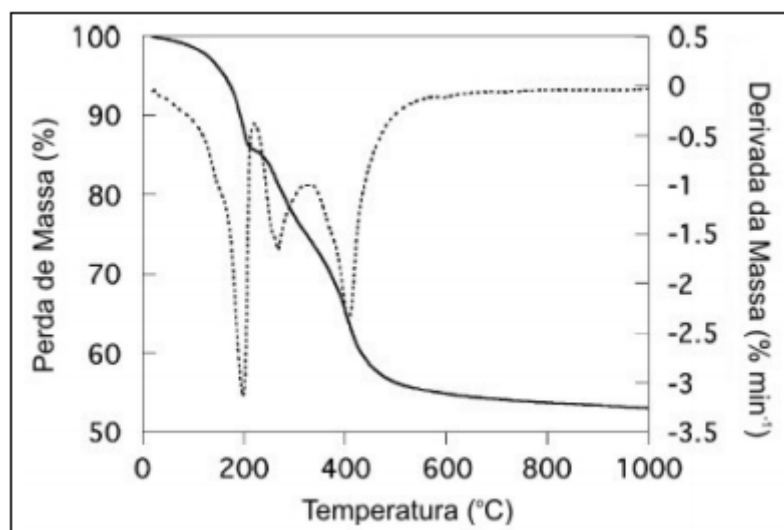
2.2.3.1 Estabilidade térmica

Segundo Rives (2002), a decomposição térmica dos HDL é fortemente dependente da natureza dos cátions da camada lamelar (não oxidáveis ou oxidáveis), da natureza do ânion interlamelar e das condições experimentais durante o aquecimento (condições oxidantes, inertes ou redutoras). A estabilidade térmica dos HDL é determinada através de análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) e normalmente a decomposição ocorre em quatro etapas:

- (i) remoção da água fisicamente adsorvida na superfície externa dos cristalitos;
- (ii) remoção da camada intermediária de água;
- (iii) remoção de grupos hidroxila das camadas, como vapor de água;
- (iv) remoção do ânion intercalar.

Na Figura 3 é possível observar as etapas de decomposição de um HDL comercial composto por Mg-Al-CO₃. Porém, essas etapas de decomposição nem sempre ocorrem de forma independente. A primeira etapa (i) ocorre a temperaturas abaixo de 100°C, já as etapas (iii) e (iv) normalmente se sobrepõem, sendo sua distinção possível por meio da curva diferencial. Ainda, a faixa de temperatura em que ocorre cada umas das etapas varia conforme a razão entre os cátions (HIBINO et al., 1995).

Figura 3 – Curvas de análise termogravimétrica (linha contínua) e derivada da curva (linha pontilhada) para HDL de Mg-Al-CO₃ comercial



Fonte: Rives, 2002.

2.2.3.2 Capacidade de troca aniônica

A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante uma vez que possibilita a síntese de novos compostos. Essa propriedade está relacionada com a mobilidade dos ânions interlamelares e é influenciada pela razão e natureza dos cátions metálicos, natureza dos ânions que compõem o domínio interlamelar e sua capacidade de estabilização da estrutura lamelar, além da cristalinidade dos materiais (MIYATA, 1983).

Em termos práticos, os HDL contendo o ânion carbonato, não são eficientes para a troca iônica, uma vez que estes ânions tornam as lamelas muito estáveis conforme mencionado na seção 2.2. Geralmente, são utilizados como trocadores iônicos os HDL intercalados com cloretos e nitratos (TSUJI et al., 1992).

A capacidade de troca aniônica experimental para a hidrotalcita é da ordem de 1,0 – 1,5 meq. g⁻¹, a qual é normalmente muito menor que a capacidade teórica de 3,3 meq. g⁻¹. Contudo, devido à sua maior resistência térmica em relação às resinas de troca iônica, os HDL são utilizados para aplicações em temperaturas mais elevadas (CARDOSO, 2002).

2.2.3.3 Porosidade e área específica

A porosidade e a área superficial específica dos HDL são de grande importância para sua aplicabilidade como adsorventes e catalisadores. Na literatura científica, encontram-se valores de área específica na faixa de 50 a 100 m². g⁻¹ para este tipo de material,

sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido a sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água. Valores mais altos podem ser obtidos quando estes materiais são submetidos a tratamentos térmicos (REIS, 2009).

Os poros desses compostos são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos ($\phi < 20 \text{ \AA}$) e mesoporos ($20 < \phi < 500 \text{ \AA}$) (CREPALDI, 1998).

Vários fatores podem afetar a área específica dos HDL, entre eles: o tratamento hidrotérmico, o tempo utilizado nesse tratamento, a velocidade de adição na coprecipitação e no método do sal-óxido, e a concentração das soluções utilizadas (DE SOUZA, 2008)

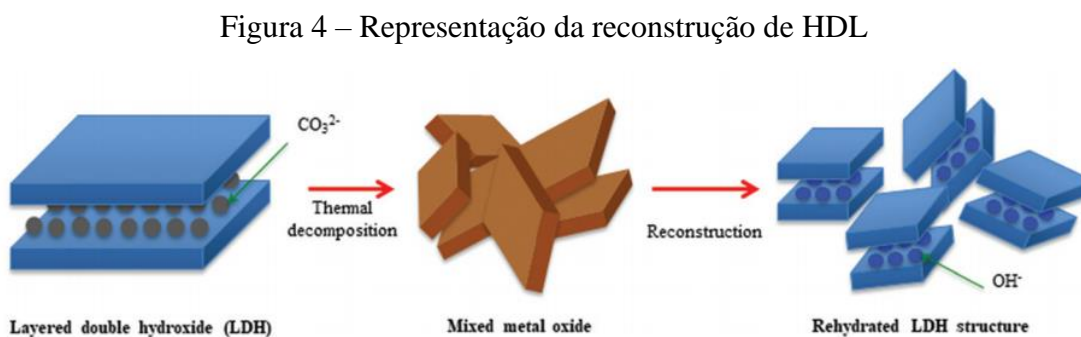
2.2.3.4 Acidez e Basicidade

Dados de espectroscopia na região do infravermelho indicam que os HDL apresentam basicidade de Lewis (SHEN et al., 1998). Contudo, quando calcinados podem apresentar tanto sítios ácidos como básicos. A natureza, força e quantidade desses sítios estão relacionadas à constituição do material, razão entre os cátions constituintes e a temperatura de calcinação (REIS, 2009).

Os sítios ácidos estão associados a quantidade de Al^{3+} , já os sítios básicos estão associados a grupos hidroxilas presentes na superfície das camadas (DEL ARCO et al., 1993).

2.2.3.5 Efeito Memória

O efeito memória refere-se à capacidade de um HDL reestabelecer sua estrutura lamelar após passar por um processo de decomposição térmica. A calcinação em temperaturas por volta de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ transforma os HDL em óxidos mistos, os quais são capazes de reconstruir novamente a estrutura lamelar após reidratação na presença de ânions. Esse fenômeno, representado na Figura 4, é conhecido como efeito memória.



Fonte: Hernández et al., 2017.

Esta propriedade é altamente dependente da temperatura de aquecimento. Quando submetidos a temperaturas acima de 600°C, os HDL perdem essa propriedade em função da decomposição completa das hidroxilas com a formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos.

Devido ao efeito memória, os HDL possuem a capacidade de serem regenerados para utilização em mais de um ciclo no processo de adsorção. Porém, repetidos ciclos de calcinação-hidratação causam a diminuição da quantidade de M^{III} nas camadas do tipo brucita, logo, a diminuição da carga superficial ocasiona a perda da possibilidade de intercalação do ânion no espaço interlamelar (HIBINO et al., 1998).

2.3 Síntese

Os HDL podem ser sintetizados por diferentes métodos de síntese, sendo esses classificados em diretos e indiretos (CIOCAN et al., 2012):

- (i) Métodos Diretos: o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo os principais o método de coprecipitação, o método do sal-óxido, o método sol-gel e o método de síntese hidrotérmica;
- (ii) Métodos Indiretos: um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído.

Os métodos mais frequentemente utilizados são os métodos de coprecipitação e troca aniônica (IORIO et al., 2010).

2.3.1 Coprecipitação

O método de coprecipitação é bastante utilizado devido à sua simplicidade. A coprecipitação pode ocorrer em pH constante ou variável. No primeiro, a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina são adicionadas simultaneamente; no segundo, ocorre a adição da solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre a solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado (DE ROY, 1992). A coprecipitação a pH constante apresenta algumas vantagens como maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre o método que utiliza pH variável (CREPALDI, 2000).

Além do controle de pH, outras variáveis precisam ser estabelecidas e controladas no processo, como a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura.

Após a etapa de precipitação, os cristais obtidos são cristalizados e os sólidos resultantes são lavados para a retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes. Por fim, os HDL formados são secos e moídos para sua utilização (GOH et al., 2008).

2.4 Caracterização

Para a caracterização dos HDL, uma ampla gama de técnicas analíticas tem sido utilizada. As análises de rotina que são frequentemente aplicadas são: Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman. Outras análises incluem Análise Termogravimétrica (ATG), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), Análise Termodiferencial (ATD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (GOH et al., 2008). Ainda, são utilizadas análises de Dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) e Fisissorção de N₂ pelo método BET (GEORGETTI, 2018). Embora existam muitas técnicas de caracterização, a análise de determinação de área superficial e de distribuição de tamanho de poros desponta como uma das mais importantes técnicas para o estudo desses materiais, principalmente quando utilizados como material adsorvente.

2.5 Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares

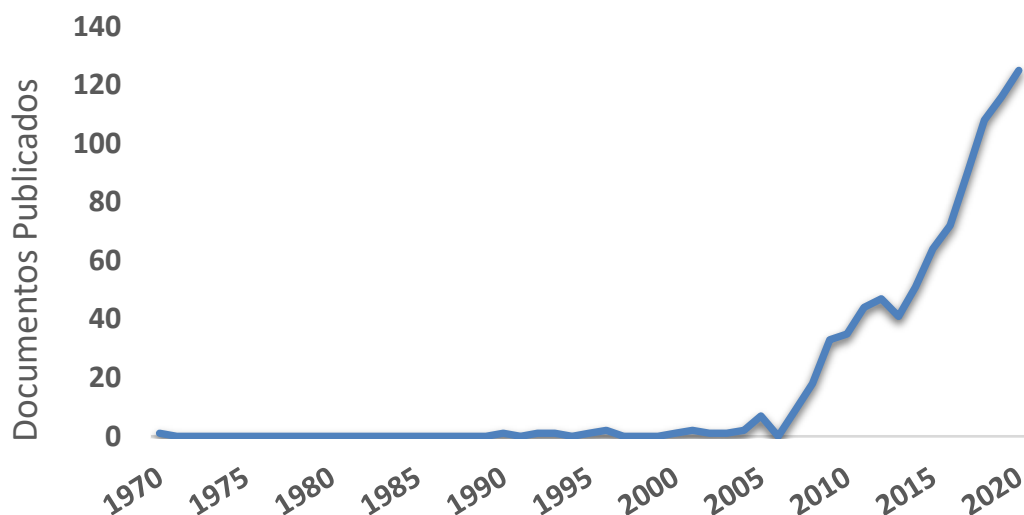
Os hidróxidos duplos lamelares possuem uma ampla gama de aplicações, tais como: catalisadores em reações de hidrogenação e polimerização; na indústria como estabilizadores de polímeros como PVC, retardante de chama e trocadores de íons; em farmacologia como antiácidos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos; e como adsorventes na remoção de poluentes de águas residuais (LI; DUAN, 2005).

Especialmente em aplicações da área ambiental, esses compostos têm chamado atenção pelo seu bom desempenho na remoção de diversos poluentes, sendo capazes de remover tanto contaminantes inorgânicos (haletos, oxiânions, metais pesados), como contaminantes orgânicos (fenóis, pesticidas, corantes, substâncias húmicas) (ROJAS, 2012).

2.5.1 Aplicação de HDL na remoção de corantes

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado nos processos de adsorção devido à sua alta capacidade para a adsorção de espécies orgânicas (JUANG et al., 1997). Porém, o alto custo desse material levou a busca por materiais alternativos. Entre os diferentes adsorventes existentes, os HDL são promissores materiais adsorventes devido à sua alta capacidade de troca iônica e altas densidades de carga positiva na camada lamelar (ROJAS, 2012). Conforme mostra a Figura 5, é crescente o número de pesquisas científicas com a utilização destes compostos na remoção de corantes.

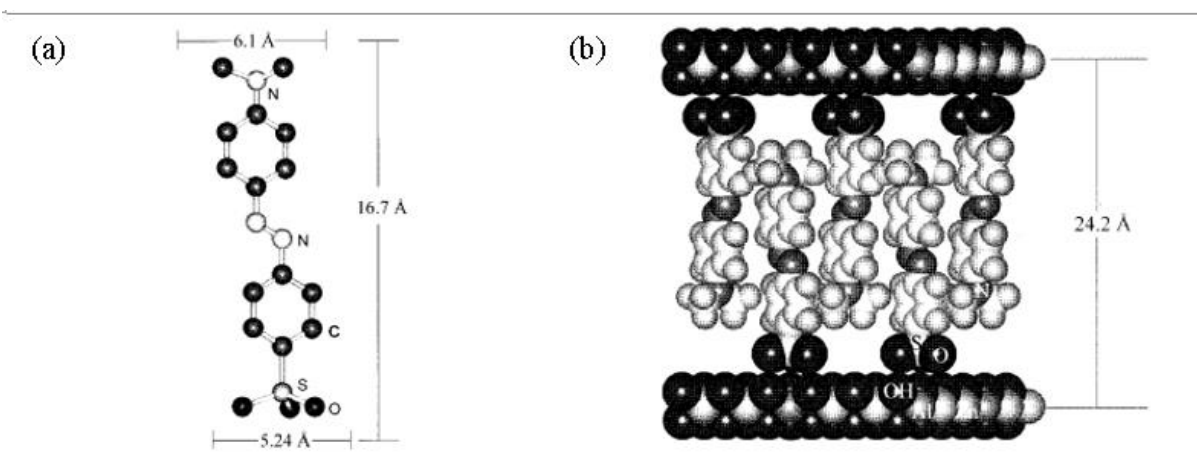
Figura 5 - Documentos publicados com a aplicação de HDL na remoção de corantes (Base: SCOPUS, palavras-chave: layered double hydroxide AND dye)



Ao estudar o mecanismo de adsorção para a remoção de corantes por HDL, os corantes são principalmente categorizados em aniônicos e corantes catiônicos. Os HDL são considerados adsorventes robustos para capturar os corantes aniônicos, com capacidades de adsorção na mesma ordem de magnitude que para corantes catiônicos em carvão ativado.

Costantino *et al.* (1999) relataram a intercalação do corante Alaranjado de Metila em HDL de Zn-Al, conforme mostrado na Figura 6. A orientação da molécula de corante entre a estrutura lamelar é devida a interações eletrostáticas entre a molécula de corante e a lamela, bem como a interação entre as moléculas de corante. No caso da molécula de Alaranjado de Metila estudada pelos autores, os ânions apresentaram conformação perpendicular às camadas, levando a uma estrutura expandida.

Figura 6 - (a) Fórmula estrutural e dimensões de van der Waals do corante alaranjado de metila; (b) Modelos gerados por computador que mostram mais provável arranjo da molécula de alaranjado de metila entre as camadas do HDL de Zn-Al.



Fonte: Costantino et al., 1999.

A Tabela 4 apresenta algumas pesquisas publicadas com a utilização de HDL e óxidos mistos obtidos pela calcinação de HDL na remoção de corantes. De forma geral, obtiveram-se altas taxas de remoção de corantes e altas capacidades de adsorção. Também, chamam a atenção as condições experimentais utilizadas pelos autores, com baixas dosagens de material adsorvente, temperaturas ambientes, pH próximos à neutralidade e baixos tempos de contato, indicando o grande potencial destes sólidos como material adsorvente.

Guo *et al.* (2013) reportou o estudo da remoção do corante Marrom Ácido por HDL de Mg-Fe, na sua forma calcinada (C) e não calcinada. Como mostrado na Tabela 4, a calcinação do HDL provoca um aumento na área superficial do material, bem como um aumento na capacidade de adsorção do corante. Santos *et al.* (2013) também comparou o desempenho de remoção de HDL não calcinado e calcinado de Mg-Al na remoção do corante Verde Ácido e igualmente constatou o aumento na capacidade de adsorção com a utilização de HDL calcinado. Huang *et al.* (2017) estudou a aplicação do HDL de Zn-Al para a remoção dos corantes Vermelho Congo e Alaranjado de Metila, onde para as mesmas condições experimentais, obteve maior capacidade de adsorção para o corante Vermelho Congo.

Bharali *et al.* (2017) estudou a síntese e aplicação de HDL ternário de Cu-Mg-Al na remoção do corante Alaranjado de Metila, comparando o efeito na remoção para diferentes razões dos metais cobre e magnésio. A quantidade de cobre no sólido tem grande influência na remoção, onde o sólido com maior quantidade de cobre apresenta maior remoção para as mesmas condições experimentais.

Percebe-se a ampla gama de HDL que podem ser sintetizados e aplicados satisfatoriamente na remoção de corantes, o que evidencia a versatilidade desses compostos. Destaca-se a flexibilidade desses materiais quanto à natureza dos metais utilizados na composição, à razão de metais utilizada na síntese e o tratamento térmico que pode ser utilizado para aumentar a eficiência de remoção.

Tabela 4 – Adsorção de corantes por diferentes HDL

Adsorvente	Adsorvato	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Dosagem (g)	pH	T (°C)	Tempo de contato	Capacidade de Adsorção (mg.g ⁻¹)	Remoção (%)	Referências
Mg-Al	Vermelho Ácido	104	100	0,05	10	25	150 min	–	93,1	Tong <i>et al.</i> (2012)
Mg-Al (C)	Verde Ácido	–	300	0,1	7	25	10 h	154,8	–	Santos <i>et al.</i> (2013)
Mg-Al	Verde Ácido	–	300	0,1	7	25	10 h	99,1	–	Santos <i>et al.</i> (2013)
Mg-Fe (C)	Marrom Ácido	131	40	0,2	4	25	3 min	370	100	Guo <i>et al.</i> (2013)
Mg-Fe	Marrom Ácido	35	10	0,2	4	25	3 min	41,7	65	Guo <i>et al.</i> (2013)
Ni-Mg-Al	Vermelho Congo	179	100	0,01	7	30	0,9 - 2,2 h	1250	–	Lei <i>et al.</i> (2017)
Mg-Al	Vermelho Congo	–	160	0,05	9,1 7	25	140 min	65	92,5	Lafi <i>et al.</i> (2016)
Zn-Al	Vermelho Congo	104	100	0,01	–	25	6h	1540	90	Huang <i>et al.</i> (2017)
Zn-Al	Alaranjado de Metila	104	100	0,01	–	25	6h	1153	–	Huang <i>et al.</i> (2017)
Co-Fe	Alaranjado de Metila	169	300	0,02	7,3	25	5 min	1290	–	Ling <i>et al.</i> (2016)
Cu-Mg-Al (Cu:Mg = 0:3)	Alaranjado de Metila	131	20	0,005	7	25	180 min	–	52	Bharali <i>et al.</i> (2017)
Cu-Mg-Al (Cu:Mg = 1:2)	Alaranjado de Metila	102	20	0,005	7	25	180 min	–	75	Bharali <i>et al.</i> (2017)
Cu-Mg-Al (Cu:Mg = 1:1)	Alaranjado de Metila	89	20	0,005	7	25	180 min	–	84	Bharali <i>et al.</i> (2017)
Cu-Mg-Al (Cu:Mg = 2:1)	Alaranjado de Metila	60	20	0,005	7	25	180 min	–	95	Bharali <i>et al.</i> (2017)

(C) HDL calcinado

2.6 Adsorção

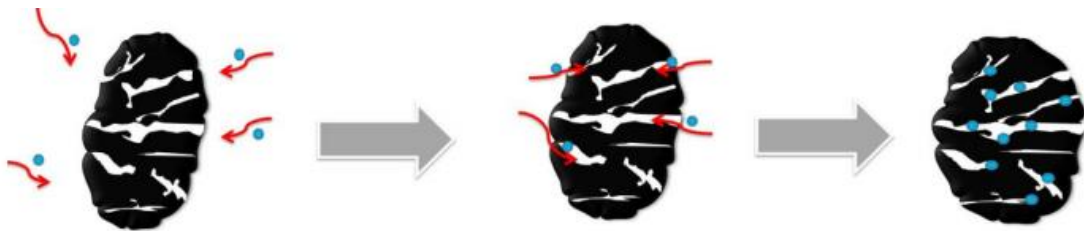
A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a transferência de massa, a qual consiste na capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada adsorvente, sendo geralmente sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A força motriz envolvida no processo é a diferença de concentração de um soluto entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Berrios et al. (2012), quatro fases principais estão associadas com a adsorção do soluto pelo adsorvente poroso:

1. A difusão em direção ao adsorvente: o adsorvato migra através da solução em direção à superfície exterior das partículas adsorventes.
2. Transferência de massa: difusão molecular ocorre na camada limite.
3. A difusão no interior do adsorvente: o soluto é deslocado da superfície da partícula para dentro do poro, pelo efeito do gradiente de concentração.
4. Adsorção: finalmente o adsorvato é adsorvido no interior da partícula do adsorvente.

A Figura 7 mostra uma representação genérica para as fases descritas em 1, 3 e 4, respectivamente.

Figura 7 - Representação esquemática das fases do processo de adsorção



Fonte: Almeida, 2016.

De acordo com os tipos de forças intermoleculares presentes durante a interação do par adsorvato/adsorvente, o processo de adsorção pode ser classificado em físico (fisissorção), ou químico (quimissorção) (YAGUB et al., 2014). Na fisissorção, existe uma fraca interação eletrostática, normalmente do tipo Van der Waals, podendo ser reversível de acordo com as condições de operação do sistema; por outro lado, na quimissorção tem-se processos normalmente seletivos e irreversíveis, existindo forte ligação química entre a molécula e o sólido. No processo de descoloração, independentemente do tipo de adsorção envolvida, tem-

se o efeito resultante de dois mecanismos: a adsorção propriamente dita e a troca eletrônica (ALMEIDA, 2016).

São muitos os fatores que estão relacionados à eficiência do processo de adsorção segundo Haghseresht et al. (2002), tanto em relação à natureza do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material) e adsorvato (polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade), quanto em relação às condições operacionais utilizadas no processo (temperatura, pH e natureza do solvente).

2.6.1 Cinética de Adsorção

A dinâmica de um processo de adsorção pode ser estudada por meio de sua cinética, a qual descreve a taxa de soluto que é removido do sistema pelo adsorvente, sendo essencial para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes (GÓMEZ, 2007).

A capacidade de adsorção do adsorvente no tempo (q_t), em mg.g^{-1} , pode ser calculada pela Equação 3 (DIPSHIKHA; RAMESH, 2017).

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} V \quad (3)$$

Onde: C_t representa a concentração do adsorvato no tempo t (mg.L^{-1}), C_o é a concentração inicial da solução (mg.L^{-1}), V é o volume de solução do ensaio (L) e m é a massa de adsorvente utilizada no ensaio (g).

Existem vários modelos utilizados para avaliar a cinética do processo de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e de pseudo-segunda ordem (Equação 5) são mais comumente empregados por se tratarem de modelos simples e adequados para descrever a cinética de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos (DJILANI et al., 2012). Também, tem-se o modelo de Elovich (Equação 6).

$$q_t = q_1 \left(1 - e^{-k_1 t} \right) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (6)$$

Onde: q_t (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t , q_1 (mg.g^{-1}) e q_2 (mg.g^{-1}) são as quantidades adsorvidas em equilíbrio para os modelos de primeira e segunda ordem,

respectivamente. k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) são as constantes de taxa de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. No modelo de Elovich α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e β é uma constante de dessorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem foi um dos primeiros modelos apresentados na literatura para descrever a cinética de processos de adsorção, apresentando bom ajuste aos processos em que são utilizadas soluções muito diluídas. Esse modelo está relacionado com adsorções que ocorrem devido a um gradiente de concentração na superfície do adsorvente (PLAZINSKI, 2009). O modelo de pseudo-segunda ordem, por sua vez, é usualmente associado a processos onde mais de uma etapa controla a cinética total do processo de adsorção, e considera também a difusão interna (PICCIN, 2013; MCKAY et al., 1999). O modelo de Elovich considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e que não há interação entre as espécies adsorvidas (LOW, 1960).

A precisão dos modelos pode ser determinada através do coeficiente de determinação R^2 dado pela Equação 7, e pelo erro relativo médio (E) em percentual dado pela Equação 8 (PICCIN, 2013), sendo que para este último considera-se como aceitáveis valores até 10%. O modelo que apresentar um coeficiente de determinação (R^2) mais próximo da unidade é o que melhor descreve a cinética da adsorção. Além disso, é muito importante que o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio observado experimentalmente seja semelhante ao valor teórico obtido por meio do estudo cinético.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_m^i - y_e^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_e^i - \bar{y}_e^i)^2} \quad (7)$$

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_m^i - y_e^i|}{y_e^i} \quad (8)$$

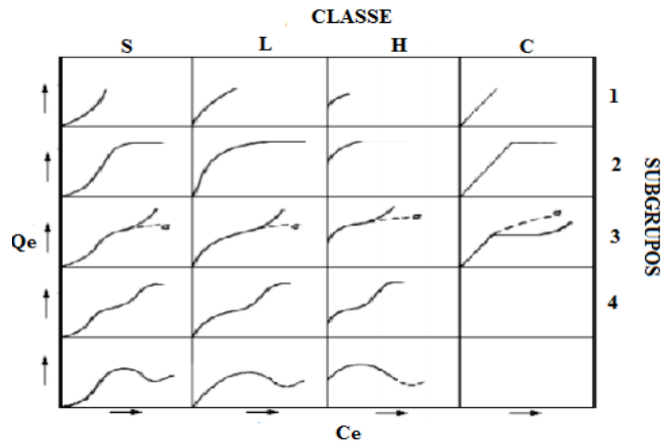
Onde \bar{y}_e^i é a média dos valores experimentais, y_e^i é o valor experimental e y_m^i é o valor calculado pelo modelo.

2.6.2 Isotermas de Adsorção

As informações de equilíbrio do processo de adsorção são de grande importância e podem ser obtidas através de isotermas de adsorção. Por meio das isotermas, é possível avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula, bem como estimar a quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quatro classes principais de isotermas foram definidas por Giles et

al. (1960) conforme mostrado na Figura 8. As classes foram divididas de acordo com a inclinação inicial da curva, sendo cada classe subdividida em vários subgrupos baseados na forma das partes superiores da curva. Ainda, foram nomeadas como isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”).

Figura 8- Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de Giles et al., 1960.

No equilíbrio, a capacidade de adsorção do material adsorvente (q_e), em mg.g^{-1} , pode ser calculada pela Equação 9, utilizando as condições de equilíbrio estabelecidas. (CHOUDHURY, et al., 2010).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (9)$$

Onde: C_e representa a concentração residual do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), C_o é a concentração inicial da solução (mg.L^{-1}), V é o volume de solução do ensaio (L) e m é a massa de adsorvente utilizada no ensaio (g).

A capacidade de adsorção em diferentes concentrações de soluções pode ser representada pela isoterma de adsorção, o que ajuda a entender a interação entre adsorvente e adsorvato. Além disso, as isotermas descrevem o comportamento no equilíbrio, auxiliando na identificação do tipo de adsorção que está acontecendo, ou seja, quimissorção ou fisissorção. Diversas isotermas são descritas na literatura, sendo que as mais utilizadas são: a isoterma de Langmuir (Equação 10), a isoterma de Freundlich (Equação 11) e a isoterma de Sips (Equação 12) (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A isoterma de Langmuir, de forma geral, descreve adsorções por quimissorção. Esse modelo assume que há uma superfície uniforme com sítios idênticos finitos e adsorção em monocamada, onde cada molécula ocupa apenas um sítio. Para esse modelo, a adsorção é

homogênea e ocorre uma interação idêntica do adsorvato com cada sítio. Embora de fácil aplicação, esse modelo apresenta falhas já que não considera a heterogeneidade do sistema e as diferentes energias nos sítios ativos.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (10)$$

Onde: k_L é a constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$), que relaciona as forças de interação entre adsorvato e adsorvente e q_m ($mg \cdot g^{-1}$) representa a máxima capacidade de adsorção na monocamada.

O modelo de Freundlich é uma equação empírica que descreve interações mais fracas entre adsorvente e adsorvato, caracterizando o processo de fisissorção. Considera adsorção em multicamada, define a heterogeneidade do sistema e a distribuição exponencial dos sítios e suas energias.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde: k_F é a constante de Freundlich ($(mg \cdot g^{-1})(mg \cdot L^{-1})^{-1/n}$) e n é uma constante que indica o favorecimento do processo de adsorção. Valores de $1/n$ entre 0 e 1 representam condições favoráveis de adsorção.

O modelo Sips é uma combinação dos modelos Langmuir e Freundlich. Esse modelo faz uma correção do modelo de Langmuir para quimissorção, considerando multicamada e ajuste do modelo de Freundlich para altas concentrações de adsorvato.

$$q_e = \frac{q_m (k_S C_e)^\gamma}{1 + (k_S C_e)^\gamma} \quad (12)$$

Onde: k_S é a constante de Sips ($L \cdot mg^{-1}$), γ é o expoente do modelo que pode ser empregado para descrever o sistema heterogêneo.

Capítulo III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados nos experimentos do presente trabalho. Inicialmente são descritos os testes preliminares realizados para a definição da composição dos HDL, bem como para a escolha do corante a ser utilizado. Em seguida, apresenta os métodos de síntese e caracterização dos HDL, bem como a aplicação desses compostos em ensaios de adsorção na remoção de corante aniônico.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) e no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), respectivamente no campus Centro e campus Saúde da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

3.1 Testes Preliminares

A escolha dos metais para a composição dos hidróxidos duplos lamelares, bem como a escolha do corante utilizado como adsorbato na aplicação desses compostos foi baseada em testes preliminares, os quais são descritos nas seções 3.1.1 e 3.1.2.

3.1.1 Definição da composição dos hidróxidos duplos lamelares

Inicialmente foram realizados testes de adsorção com diferentes HDL e seus respectivos óxidos mistos obtidos por calcinação à 400°C por 6 horas para avaliar a adsorção do corante Vermelho Ácido 357 (AR357). Foram testados compostos previamente sintetizados pelo grupo de pesquisa com diferentes metais, a saber: CoAl (67/33), ZnMgFe (40/40/20), CuZnAl (44/22/33) e CuMgAl (44/22/33). Essas composições de metais foram escolhidas devido à escassez de trabalhos publicados com a utilização desses compostos, bem como a baixa quantidade de pesquisas com a utilização de HDL ternários. As condições experimentais foram baseadas no estudo publicado por Bharali et al. (2017) e adaptadas para as condições disponíveis.

Foram utilizadas 10 mg de material adsorvente em 30 mL de solução de corante com concentração de 20mg.L^{-1} . Os ensaios foram realizados à temperatura de 30°C e pH natural da solução de corante. O tempo de contato foi estipulado em 120 min, com agitação em *Shaker* e posterior centrifugação a 4000rpm por 20 min. Espectrometria UV-Visível foi utilizada como técnica para quantificar o residual de corante após a adsorção.

3.1.2 Adsorção de diferentes corantes aniônicos

A partir dos resultados obtidos em 3.1.1, foram escolhidos os dois melhores materiais em termos de remoção do corante AR357 para serem testados em outros dois corantes, também aniônicos, a fim de verificar se o desempenho dos materiais adsorventes seria igualmente satisfatório. Os corantes testados foram azul ácido 161 (comercialmente denominado Baygenal Azul Escuro 2S) e o corante preto ácido 210 (comercialmente denominado Baygenal Preto TD), nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente.

3.2 Reagentes

3.2.1 Reagentes para a síntese dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos

Os reagentes utilizados na síntese dos HDL e óxidos mistos de CuMgAl e CuZnAl estão apresentados na Tabela 5, os quais consistem em sais dos metais de interesse, sendo todos da marca Synth.

Tabela 5 - Relação de reagentes utilizados

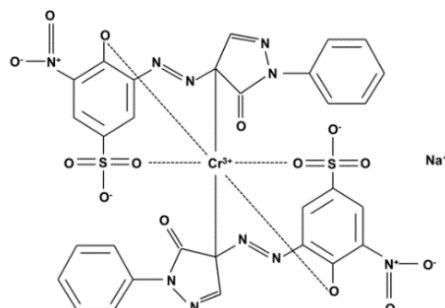
Reagentes	Pureza (%)
Nitrato de Magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	98,0
Nitrato de Zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	98,0
Nitrato de Alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	99,0
Nitrato de Cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	98,0
Carbonato de Sódio Na_2CO_3	99,5

3.2.2 Corante Vermelho Ácido 357

Muito utilizado na indústria coureira, o corante vermelho ácido 357, comercialmente conhecido como Baygenal Red GT, caracteriza-se por ser um corante diazo-dissulfonado, sendo um complexo orgânico de cromo, de fórmula molecular $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{CrN}_{10}\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Na}$. Possui caráter aniônico, peso molecular $956,7\text{ mg.g}^{-1}$, pureza de 80%, número CAS 57674-14-3 e comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) de 494nm. A Figura 9 e a Figura 10 mostram a estrutura

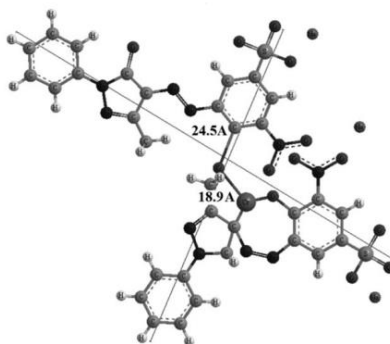
química do composto e sua fórmula estrutural tridimensional, respectivamente. O corante foi fornecido pela Unidade de Negócios de Couro da empresa Lanxess e todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Figura 9 – Estrutura química do corante vermelho ácido 357



Fonte: Ortiz-Monsalve, 2017.

Figura 10 - Fórmula estrutural tridimensional otimizada do corante vermelho ácido 357

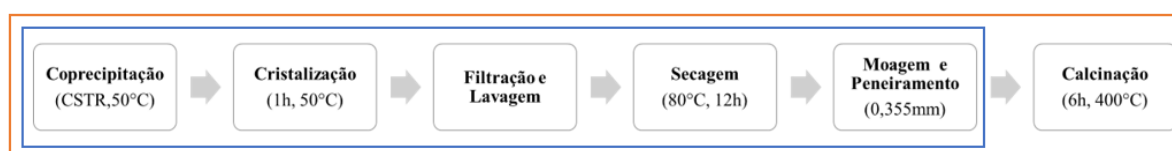


Fonte: Piccin et al., 2016.

3.3 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos

Os HDL e óxidos mistos foram sintetizados segundo as seguintes etapas, conforme mostrado na Figura 11: a) coprecipitação, b) cristalização, c) filtração/lavagem, d) secagem, e) moagem e peneiramento e f) tratamento térmico ou calcinação.

Figura 11 – Esquema representativo da síntese de hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos



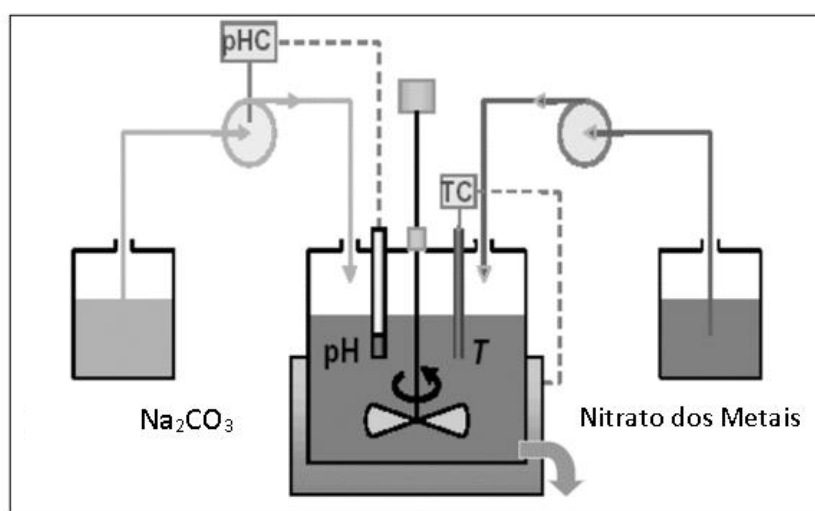
- Síntese de HDL ou HDL não calcinado (HT)
- Síntese de HDL calcinado ou óxidos mistos (C)

Conforme representação esquemática na Figura 11, os HDL obtidos ao final da etapa de moagem e peneiramento são também denominados HDL não calcinados, identificados com as

letras HT no capítulo IV. Esses materiais, após submetidos à etapa de calcinação, passam à forma de óxidos mistos, também chamados de HDL calcinados, identificados com a letra C no capítulo IV.

A síntese dos HDL foi realizada pelo método de coprecipitação contínua descrito por Perez et al. (2006) e esquematizado pela Figura 12. Este método consiste na mistura de duas soluções aquosas, uma ácida e outra alcalina em um reator contínuo. A primeira, contendo sais dos metais de interesse - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -, concentração de 1M e relação atômica de $\text{Cu}/\text{Mg} = 2, 1$ e $0,5$ e razão atômica $\text{Cu}/\text{Zn} = 0,5$; a segunda, uma solução com concentração 2M de Na_2CO_3 . A coprecipitação foi realizada sob agitação a 50°C em pH constante ($8 \pm 0,1$).

Figura 12 – Ilustração da síntese de HDL por coprecipitação



Fonte: adaptado de Rosset, 2017.

O material precipitado foi cristalizado por 1 h a 50°C e posteriormente filtrado à vácuo e lavado com água deionizada até que atingisse condutividade igual ou inferior a $50 \mu\text{S}$. Por fim, a torta resultante da filtração foi seca em estufa a 80°C por 12 h e, após moagem e peneiramento, as partículas com tamanho inferior a $0,355 \text{ mm}$ foram utilizadas nos experimentos de adsorção.

Para a obtenção dos óxidos mistos, os HDL foram submetidos à calcinação em mufla por 6 h a 400°C . A Tabela 6 apresenta a nomenclatura dada aos materiais sintetizados.

Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para os adsorventes sintetizados na forma de óxidos mistos

Nomenclatura	Proporção Cu/M ^{II} /Al
Cu2Mg1-C	44/22/33
Cu1Mg1-C	33/33/33
Cu1Mg2-C	22/44/33
Cu1Zn2-C	22/44/33

3.4 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos

As seguintes técnicas de análise foram utilizadas para caracterização dos materiais adsorventes:

- Difração de Raio-X (DRX);
- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Fisissorção de N₂ pelo método dinâmico (área BET, volume e tamanho de poro);
- Capacidade de Troca Aniônica (CTA) teórica;

Os padrões de Difração de Raio-X (DRX) foram obtidos usando um difratômetro Bruker D2 phaser (30 kV, 10 mA) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$) na faixa 2θ de 5–70°. Esta técnica foi realizada para os adsorventes em diferentes estágios: hidróxidos duplos lamelares (amostras não calcinadas), óxidos mistos (amostras calcinadas) e amostras do material adsorvente após a adsorção.

Com os difratogramas obtidos para os adsorventes na forma de HDL e com a metodologia de cálculo descrita por Arhzaf (2020), procedeu-se o cálculo dos parâmetros de rede da célula unitária (“a”, “c” e “d”) considerando-se para o cálculo uma célula unitária hexagonal, pertencente ao grupo espacial 3R com sistema romboédrico. O espaçamento interlamelar “d” foi calculado utilizando-se a Lei de Bragg, $2d\sin\Theta = n\lambda$. O pico de difração correspondente ao plano (003) foi utilizado para calcular o espaçamento basal “c” entre as camadas, $c = 3d_{003}$, enquanto a reflexão do pico correspondente ao plano (110) foi utilizada para calcular a dimensão da célula unitária, “a”, onde $a = 2d_{110}$. Ainda, com os difratogramas obtidos, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos (L) utilizando-se a Equação de Scherrer, $L = 0,94\lambda/\beta\cos\Theta$.

Para a obtenção dos espectros por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer FTIR / NIR Frontier. O FTIR foi realizado para o corante vermelho ácido 357 e para o sólido como hidróxido duplo lamelar, óxido misto e para o sólido após a adsorção.

A área superficial específica dos óxidos mistos foi obtida através da adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), a qual foi realizada no equipamento Quantachrome4200e, analizador de poros e superfícies. A área superficial específica foi determinada pelo método multiponto BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume e o diâmetro dos poros foram calculados usando a equação de BarrettJoyner-Halenda (BJH).

A Capacidade de Troca Aniônica (CTA) teórica em meq.100g⁻¹ foi determinada pela Equação 13 seguindo o método descrito por Forano (2004). O método supõe uma ocupação total de 2/3 dos sítios cristalográficos por moléculas de água, na fórmula genérica representada por [M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂](Aⁿ⁻)_{x/n}·2/3H₂O. O cálculo da CTA baseia-se na razão atômica entre os cátions (x) determinada por M^{III} / (M^{II} + M^{III}) e no peso molecular da fórmula (FW) dado por (M_{MII} + 46) + (M_{MIII} + M_A - M_{MII}) x.

$$CTA = \frac{x \cdot 10^5}{FW} \quad (13)$$

3.5 Ensaios de Adsorção em solução aquosa

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, avaliando-se a influência do tempo de contato, da massa de adsorvente e da concentração inicial da solução de corante. As condições experimentais estipuladas para realização dos experimentos foram a temperatura de 30 °C e volume de solução de corante de 30 mL em tubos Falcon de 50mL. O pH utilizado foi o pH natural da solução aquosa de corante, medido em 7,16. Após a adição dos sólidos adsorventes, o pH das soluções aquosas de corante foram medidos em 7,23, 8,68, 8,76 e 7,74 para Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C, Cu1Mg2-C e Cu1Zn2-C, respectivamente. Os tubos foram colocados sob agitação em incubadora Shaker (Solab) e posteriormente centrifugados em centrífuga (KASVI) a 4000 rpm por 20 min. A quantificação de corante removido foi feita através da determinação da absorbância da solução após a adsorção em Espectrofotômetro Visível Genesys (*Thermo Scientific*), em comprimento de onda de 494 nm, correspondente ao comprimento de onda máximo deste composto. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Para a avaliação da dosagem de adsorvente utilizou-se as massas de 3, 5, 10, 15 e 30 mg para um tempo fixo de 120 min com concentração inicial de solução correspondendo à 20 mg.L⁻¹. A avaliação da influência do tempo de contato no processo foi realizada para os tempos de 5, 10, 20, 35, 60, 90, 120 e 200 min para uma massa fixa de 10mg de adsorvente e concentração inicial de solução de 20 mg.L⁻¹.

Para o estudo das isotermas de adsorção, procedeu-se os ensaios com variação da concentração inicial da solução de corante. Utilizou-se inicialmente uma solução de 400 mg.L^{-1} , a qual foi diluída sucessivamente na razão 1:1 até a concentração de 25 mg.L^{-1} . O tempo de contato para assegurar o equilíbrio foi de 2 h à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a massa de adsorvente foi de 10 mg.

3.6 Avaliação dos resultados

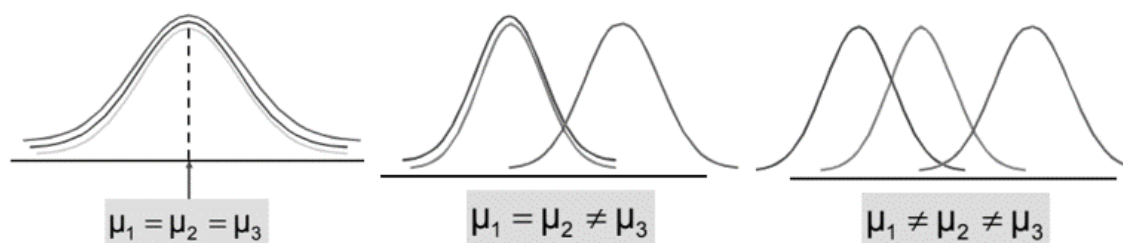
Para a avaliação dos resultados obtidos, utilizou-se a análise da variância (ANOVA) por meio do *software* Microsoft Excel (versão 2016) para Windows. ANOVA é um método utilizado para testar a igualdade de três ou mais médias populacionais baseado na análise das variâncias amostrais. Os dados amostrais são separados segundo uma característica (fator) a qual permite distinguir diferentes populações, sendo que cada fator contém dois ou mais grupos.

O método ANOVA fator único avalia apenas uma característica e consiste em um teste de hipótese no qual a hipótese nula (H_0) é a igualdade das médias (μ_i) de todas as populações avaliadas; e a hipótese alternativa (H_1) corresponde a hipótese de que nem todas as médias (μ_i) avaliadas são iguais. A Figura 13 mostra os possíveis resultados do teste de hipótese de fator único.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

$$H_1: \text{nem todas } \mu_i \text{ são iguais}$$

Figura 13 – Possíveis resultados para a análise de variância ANOVA fator único



Já o método ANOVA fator duplo avalia duas características em conjunto, sendo que cada uma possui vários grupos. A estatística do teste baseia-se nos seguintes testes de hipótese: testa-se a hipótese nula (H_0) de igualdade de médias para o primeiro fator (A); a hipótese nula (H_0) de igualdade de médias para o segundo fator (B); e a hipótese nula (H_0) de interação entre os dois fatores (A e B).

Teste de hipótese para o primeiro fator (A):

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

$$H_1: \text{nem todas } \mu_i \text{ são iguais}$$

Teste de hipótese para o segundo fator (B):

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

H_1 : nem todas μ_i são iguais

Teste de hipótese para a interação entre os dois fatores (A e B):

H_0 : a interação entre A e B é zero

H_1 : a interação de A e B não é zero

Estes métodos foram utilizados com o intuito de identificar o estado de equilíbrio no processo de adsorção estudado, bem como a influência do fator tempo de contato e do fator sólido adsorvente utilizado no processo de adsorção. Todas as análises de variância foram feitas com um nível de significância de 5%.

Ainda, avaliou-se a cinética da adsorção utilizando-se os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich, os quais foram apresentados na seção 2.8.1. Para avaliar o comportamento da adsorção no equilíbrio foram realizados ajustes de isothermas aos dados experimentais, utilizando-se as isothermas de Langmuir, Freundlich, e Sips, conforme seção 2.8.2.

Capítulo IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

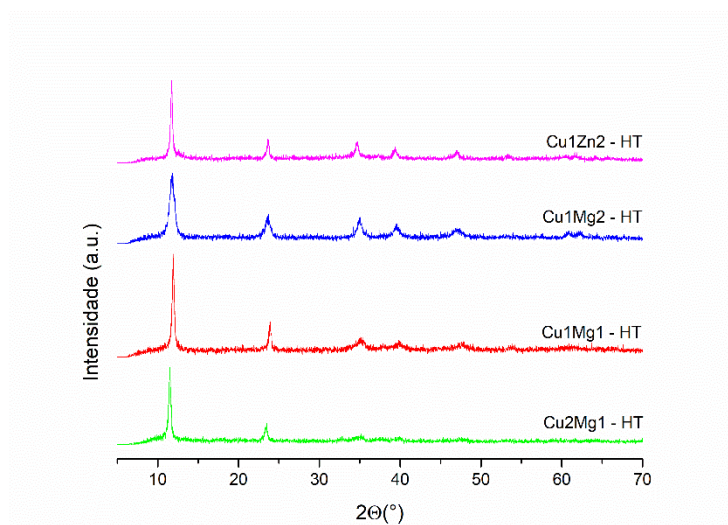
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos sintetizados, identificados neste capítulo como HT e C respectivamente. Além disso, são apresentados os resultados dos testes preliminares realizados, bem como os ensaios de adsorção avaliando a variação de massa de adsorvente e o tempo de contato. Também, são apresentados os ajustes cinéticos e as isotermas de adsorção para os dados experimentais obtidos.

4.1 Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos sintetizados

4.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de Difração de Raio-X (Figura 14) utilizada para caracterização dos HDL não calcinados (HT) apresentou para todos compostos de Zn e Mg reflexões em ângulos de 12° , 24° , 35° , 40° e 47° correspondentes aos planos cristalinos de (003), (006), (012), (015), (018), que são característicos de hidrotalcitas com alto grau de cristalinidade (KHITOUS et al, 2005).

Figura 14 - Padrões de DRX dos hidróxidos duplos lamelares não calcinados



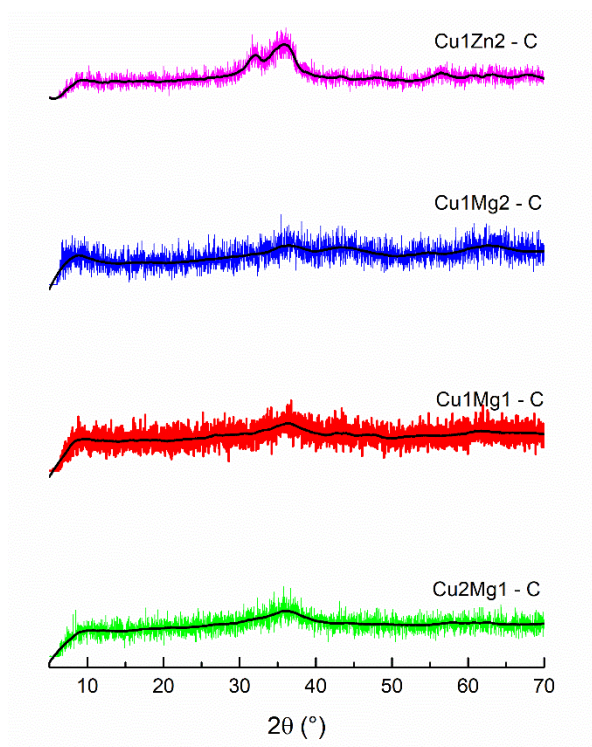
A Tabela 7 apresenta os parâmetros de rede da célula unitária, calculados conforme descrito na seção 3.4. Os valores obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura para os sólidos estudados, sendo reportados valores muito semelhantes por Arhzaf (2020) para hidrotalcitas de MgAl e por Rosset (2021) para hidrotalcitas de NiMAl (M = K, Na e Li).

Tabela 7 – Parâmetros de rede da célula unitária para os HDL

Adsorvente	$2\Theta(^{\circ})$	$d_{003}(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$2\Theta(^{\circ})$	$d_{110}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	L (nm)
Cu1Zn2-HT	11,70	7,56	22,67	61,60	1,50	3,01	23,51
Cu2Mg1-HT	11,50	7,69	23,06	61,66	1,50	3,01	19,16
Cu1Mg1-HT	11,96	7,39	22,18	62,12	1,49	2,99	21,35
Cu1Mg2-HT	11,82	7,48	22,44	60,92	1,52	3,04	9,90

Para os HDL calcinados (Figura 15) há a formação da fase óxida metálica evidenciada pelos picos característicos de óxidos de cobre (CuO) com baixa cristalinidade. Comportamento semelhante foi encontrado por Kannan et al. (2004) em amostras calcinadas até temperaturas em torno de 500 °C. A identificação de picos relativos à formação de óxidos mistos é prejudicada pela baixa cristalinidade destes compostos após a calcinação, os quais apresentam padrões de DRX semelhantes aos de sólidos amorfos.

Figura 15 - Padrões de DRX suavizados dos hidróxidos duplos lamelares calcinados (óxidos mistos)



4.1.2 Área superficial, volume e tamanho de poros

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para área superficial, volume de poro e diâmetro de poros para os óxidos mistos (C).

Tabela 8 - Área superficial específica, volume e diâmetro dos poros dos adsorventes.

Adsorventes	Razão Cu/M ^{II}	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro poros (nm)
Cu2Mg1-C	2	54	0,113	17,8
Cu1Mg1-C	1	76	0,252	12,8
Cu1Mg2-C	0,5	88	0,221	18,1
Cu1Zn2-C	0,5	51	0,193	12,7

Para os adsorventes contendo magnésio, o maior valor de área BET foi observado para a menor razão Cu/Mg, o que leva à conclusão de que um aumento na quantidade de cobre diminui a área superficial desses compostos, comportamento também relatado por Wang et al. (2012). Para o adsorvente com zinco, verificou-se área superficial inferior às obtidas para adsorventes de magnésio, o que está de acordo com o difratograma dessas amostras (Figura 14).

Em relação ao diâmetro de poros, de acordo com a IUPAC (1985), a porosidade total é classificada em três grupos: microporos (poros com diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros com diâmetro maior que 50 nm), sendo que o tamanho define a acessibilidade do adsorvato aos poros do adsorvente. Todos os materiais estudados estão na faixa de tamanho do mesoporo. Carja *et al.* (2001) apontaram uma relação entre a área superficial e o diâmetro de poros, onde segundo os autores a diminuição da área superficial deve-se à acentuação das características de mesoporosidade dos materiais.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os adsorventes de magnésio (Figura 16) e zinco (Figura 17) mostram a presença de histerese para todos os adsorventes estudados. Os óxidos mistos avaliados neste trabalho apresentam isotermas do tipo IV com ciclo de histerese do tipo H3 (THOMMES *et al.*, 2015). Esse comportamento é típico de materiais que possuem mesoporos em sua estrutura (ROSSET *et al.*, 2018). Em materiais com isoterma tipo IV, o processo de adsorção é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e pelas interações entre as moléculas no estado condensado, enquanto os loops do tipo H3 são dados por agregados não rígidos de partículas em forma de placa, como em argilas, por exemplo (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 16- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ de óxidos mistos: (a) Cu₂Mg₁-C, (b) Cu₁Mg₁-C e (c) Cu₁Mg₂-C

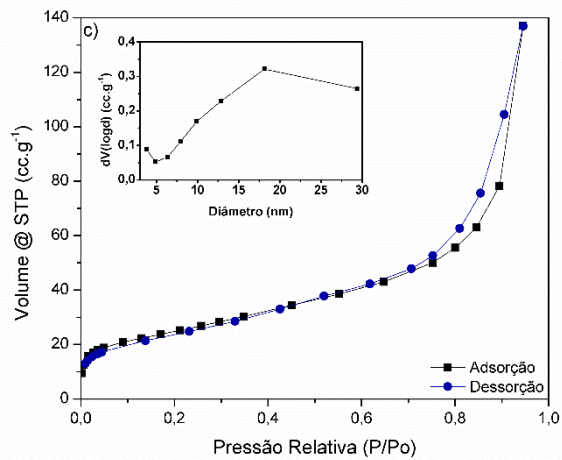
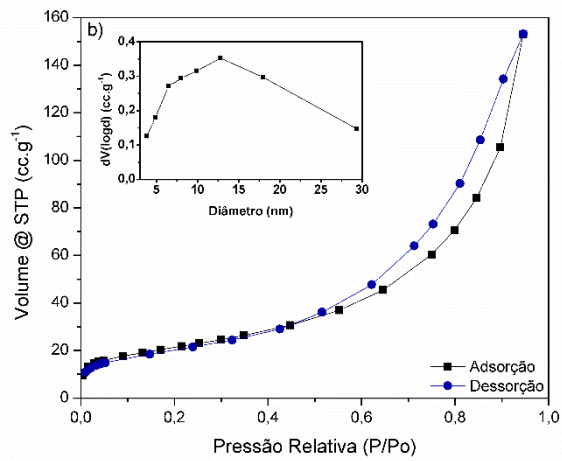
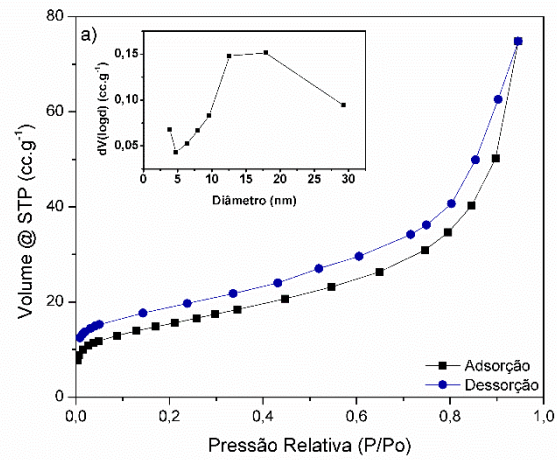
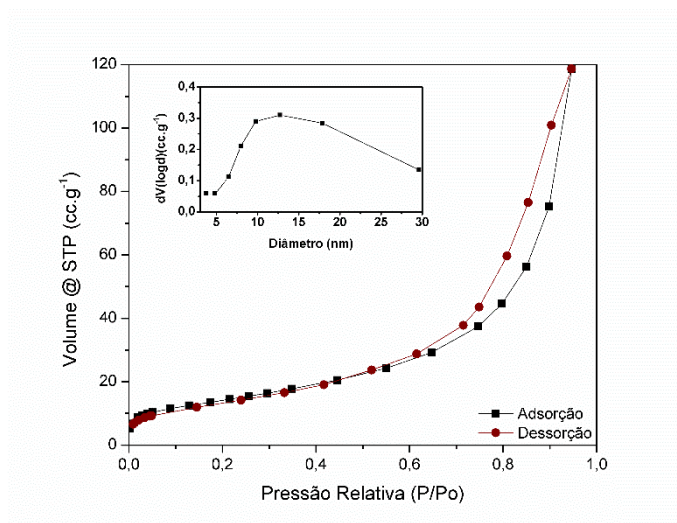


Figura 17- Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ do óxido Cu₁Zn₂-C

4.1.3 Capacidade de Troca Aniônica (CTA) teórica

Os resultados obtidos no cálculo da capacidade de troca aniônica (CTA) teórica, calculada conforme descrito na seção 3.4, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Capacidade de troca aniônica (CTA) teórica

Adsorvente	CTA (meq.100g ⁻¹)
Cu ₂ Mg ₁ -HT	250
Cu ₁ Mg ₁ -HT	250
Cu ₁ Mg ₂ -HT	250
Cu ₁ Zn ₂ -HT	207

A CTA depende da razão atômica $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ utilizada na síntese dos materiais, bem como da massa molar das substâncias utilizadas. A síntese de todos os adsorventes foi realizada de forma a manter constante a razão atômica (igual a 0,33), resultando em CTA igual à 250 meq.100g⁻¹ para as amostras com magnésio, Cu₂Mg₁-HT, Cu₁Mg₁-HT e Cu₁Mg₂-HT; e CTA igual à 207 meq.100g⁻¹ para a amostra com Zn, Cu₁Zn₂-HT. Desta forma, pelo cálculo proposto por Forano (2004), a capacidade de troca aniônica dos adsorventes de magnésio e zinco diferenciam-se pelas massas molares destes átomos.

Contudo, considerando que a calcinação promove profundas alterações tanto na estrutura quanto nas propriedades texturais e superficiais dos materiais, é de se esperar que após a calcinação a CTA experimental apresente variações entre as três amostras de magnésio, principalmente devido à grande diferença entre a razão Cu/Mg (2, 1 e 0,5) utilizada na síntese.

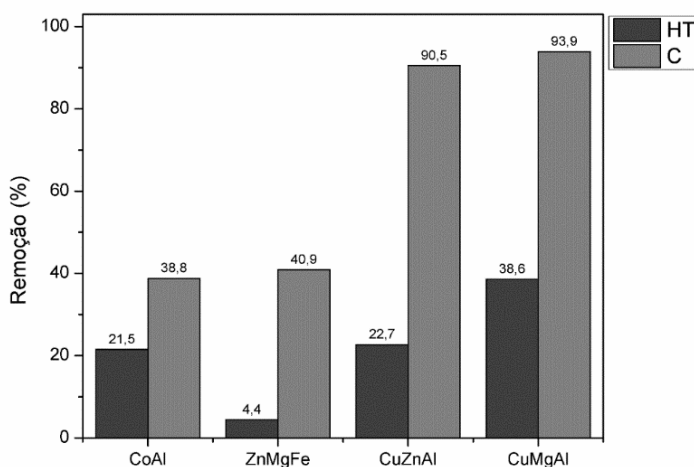
4.2 Ensaios de Adsorção

4.2.1 Ensaios Preliminares

Os testes preliminares de adsorção do corante AR357 realizados com diferentes compostos de CoAl, ZnMgFe, CuZnAl e CuMgAl permitiram uma visão geral da flexibilidade dos HDL, evidenciando que a escolha dos metais para a síntese dos compostos e o tratamento térmico são fatores determinantes na obtenção de resultados satisfatórios no processo de adsorção. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 18. É importante ressaltar que os sólidos utilizados neste ensaio preliminar não foram sintetizados pelo autor, sendo utilizados apenas para direcionar os experimentos na escolha dos metais e na forma de utilização destes compostos para os experimentos posteriores.

Ficou evidente, para todos os materiais testados, que se obteve maior porcentagem de remoção com os materiais calcinados, isto é, na forma de óxidos mistos. Esses resultados podem estar relacionados a uma maior área superficial disponível na amostra calcinada, uma vez que os óxidos apresentam maiores valores de área específica do que o HDL correspondente (ROSSET e PEREZ-LOPEZ, 2018; ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2012). A maior capacidade de adsorção do HDL calcinado também tem sido relacionada à propriedade de reconstrução e à presença de sítios básicos mais fortes (SANTOS et al, 2013). Além disso, espera-se que a capacidade de troca aniônica (CTA) para esses materiais seja diferente, uma vez que na amostra não calcinada os ânions interlamelares CO_3^{2-} são difíceis de serem substituídos pela molécula de corante. A remoção do CO_3^{2-} durante a calcinação aumenta a CTA da amostra calcinada e facilita a adsorção dos ânions (RAMIREZ et al, 2015).

Figura 18 – Resultados de remoção obtidos para AR357 para diferentes materiais adsorventes na forma de HDL não calcinado (HT) e óxidos mistos (C)

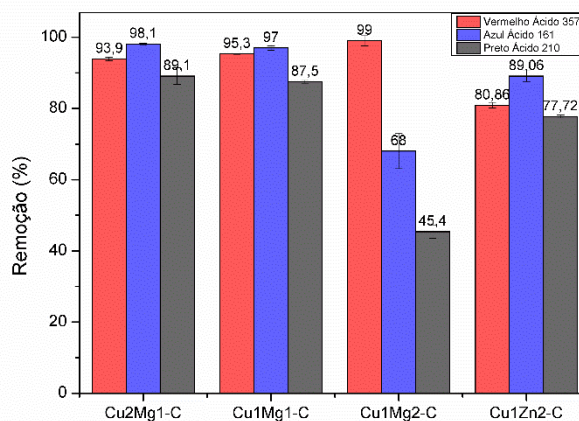


O composto de ZnMgFe não calcinado apresentou o menor percentual de remoção do corante, possivelmente devido à não formação da estrutura de HDL. A hidrotalcita de CoAl

apresentou a segunda menor remoção. Dentre os óxidos, os de CuMgAl e CuZnAl apresentaram os melhores resultados, sendo estes escolhidos para dar prosseguimento à pesquisa.

Após a síntese dos compostos com os metais escolhidos – CuMgAl nas razões Cu/Mg = 2, 1 e 0,5 e CuZnAl na razão Cu/Zn = 0,5 – realizou-se um segundo teste preliminar, no qual foi avaliado o desempenho dos adsorventes calcinados (óxidos mistos) contendo magnésio e zinco em outros corantes aniônicos: azul ácido 161 e preto ácido 210. Os resultados estão apresentados na Figura 19 e mostram a robustez desses compostos para serem aplicados em outros corantes industriais, obtendo remoções satisfatórias.

Figura 19 – Resultados de remoção obtidos para diferentes corantes aniônicos em óxidos mistos



Para o corante preto ácido 210, em todos os materiais avaliados, as remoções foram inferiores se comparadas à remoção apresentada pelos corantes vermelho ácido 357 e azul ácido 161. Já o corante vermelho ácido 357 apresentou remoções superiores à 80% em todos os adsorventes estudados, não tendo sido encontrados estudos na literatura da remoção de vermelho ácido 357 (AR357) com a utilização de HDL e óxidos mistos. Por essa razão, este corante foi escolhido para o prosseguimento dos ensaios de adsorção.

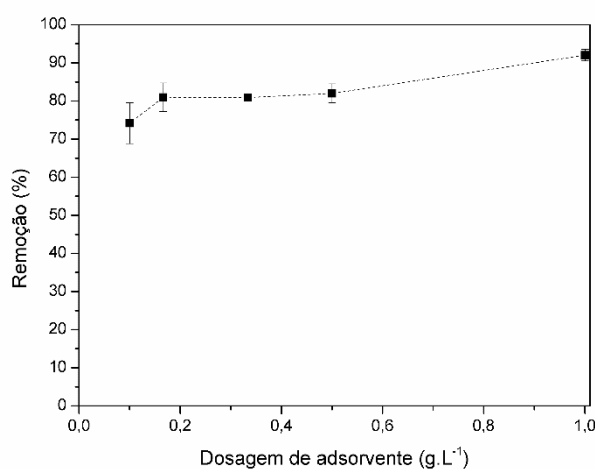
Ainda, para esse corante, verificou-se menor remoção para o adsorvente calcinado de zinco quando comparado a todos os adsorventes calcinados de magnésio. Por essa razão, estudos mais completos foram feitos neste trabalho para os adsorventes calcinados de magnésio, com variação da razão Cu/Mg em 2, 1 e 0,5.

4.2.2 Ensaios de adsorção para o adsorvente óxido misto de Zinco

4.2.2.1 Variação da dosagem de adsorvente

A Figura 20 mostra a influência da dosagem do adsorvente Cu1Zn2-C no processo de adsorção, variando-se na faixa de 0,1g.L⁻¹ a 1,0 g.L⁻¹. O adsorvente permitiu remoções de corante acima de 70% mesmo com a menor dosagem estudada, atingindo percentual de remoção de 92% para dosagem de 1,0 g.L⁻¹. Apesar de os resultados de remoção terem sido satisfatórios para baixas dosagens de adsorvente, o erro experimental verificado é significativo, possivelmente devido à baixa quantidade de sólido utilizada e, conseqüentemente, sujeita a erro ao ser pesado.

Figura 20 – Efeito da variação da dosagem do sólido adsorvente Cu1Zn2-C no percentual de remoção de AR357



A análise de variância (ANOVA) fator único com nível de significância de 5% foi realizada nos resultados experimentais obtidos. A Tabela 10 compila os parâmetros obtidos e a análise dos mesmos permite concluir que os percentuais de remoção, na faixa de dosagem avaliada, são estatisticamente diferentes, com $F_{\text{calculado}}$ maior que o $F_{\text{crítico}}$ e p-valor inferior a 0,05. Essa análise indica que maiores massas deste sólido adsorvente possivelmente resultariam em maiores percentuais de remoção.

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para variação da dosagem de Cu1Zn2-C na remoção do corante AR357

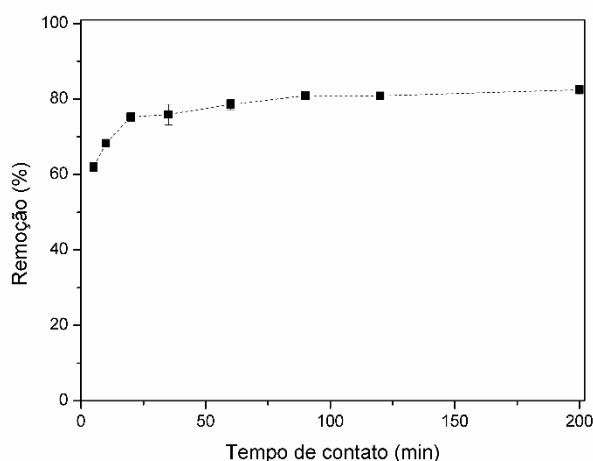
Adsorvente	Grupo	$F_{\text{calculado}}$	p-valor	$F_{\text{crítico}}$
Cu1Zn2-C	0,333 g.L ⁻¹	24,558	0,014	9,552
	0,500 g.L ⁻¹			
	1,000 g.L ⁻¹			

A dosagem de $0,333 \text{ g.L}^{-1}$ foi escolhida para os estudos de tempo de contato, uma vez que resultou em uma remoção significativa (80%) e ainda permite reduzir o erro experimental resultante da pesagem em dosagens inferiores.

4.2.2.2 Variação do tempo de contato na adsorção

O resultado da avaliação do tempo de contato para o adsorvente de zinco (Cu1Zn2-C) está mostrado na Figura 21. Com apenas 5 min de tempo de contato obteve-se 62% de remoção e a partir de 90 min atingiram-se remoções de 80% com dosagem de adsorvente de $0,333 \text{ g.L}^{-1}$.

Figura 21 – Efeito da variação do tempo de contato no percentual de remoção para o adsorvente Cu1Zn2-C



A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar os resultados experimentais a fim de verificar o tempo mínimo para o equilíbrio, os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para variação do tempo de contato na remoção do corante AR357 por Cu1Zn2-C

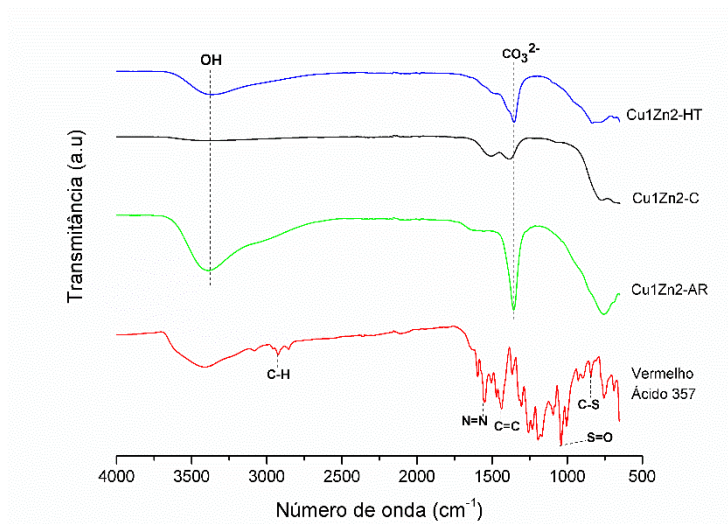
Adsorvente	Grupo	F _{calculado}	p-valor	F _{crítico}
Cu1Zn2-C	20 minutos	5,237	0,071	6,591
	35 minutos			
	60 minutos			
	90 minutos			

Pela avaliação da Tabela 11, é possível verificar que para o adsorvente Cu1Zn2-C as médias de remoção nos tempos de contato 20, 35, 60 e 90 min são estatisticamente iguais, podendo-se considerar que a partir de 20 min o equilíbrio é atingido uma vez que o p-valor encontrado é superior ao nível de significância estabelecido para o teste de 0,05, bem como pelo fato de o valor de $F_{\text{calculado}}$ ser inferior ao valor de $F_{\text{crítico}}$.

4.2.2.3 Caracterização do adsorvente após a adsorção

A Figura 22 mostra os espectros FTIR para o adsorvente Cu1Zn2-C, os quais foram obtidos para o adsorvente em três diferentes estágios: antes da calcinação (HT), após a calcinação (C) e após o processo de adsorção (AR). Verificaram-se picos entre 3400 e 3500 cm^{-1} referentes às vibrações de alongamento O-H (FENG et al., 2006), picos em 1341 cm^{-1} indicando a presença de CO_3^{2-} (GU et al., 2008). No espectro FTIR do corante Vermelho Ácido 357 foram observados picos em 2926, 1552, 1442, 1048, e 846 cm^{-1} , correspondentes a ligações C-H, N=N, C=C, S=O e C-S, respectivamente (MONSALE, 2019). Os espectros obtidos são característicos do comportamento de hidrotalcitas e óxidos mistos.

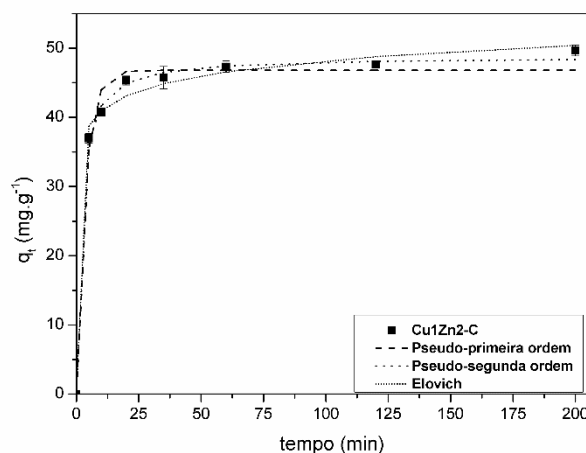
Figura 22 - Espectros FTIR do adsorvente Cu1Zn2 antes da calcinação (HT), após calcinação (C), após adsorção (AR) e espectros de Vermelho Ácido 357



4.2.2.4 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção para Cu1Zn2-C está apresentado na Figura 23, que ilustra os dados experimentais e as curvas resultantes do ajuste dos mesmos aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para a adsorção do corante AR357. Verificou-se uma cinética rápida com tendência a estabilização após 20 min de ensaio.

Figura 23 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção com Cu1Zn2-C



Os parâmetros cinéticos, mostrados na Tabela 12, evidenciam um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de determinação R^2 de 0,998 e baixo erro relativo de 1,48%. Também, a capacidade de adsorção determinada experimentalmente de $49,65 \text{ mg.g}^{-1}$ está muito próxima do valor obtido pelo referido modelo, de $48,78 \text{ mg.g}^{-1}$.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção com Cu1Zn2-C

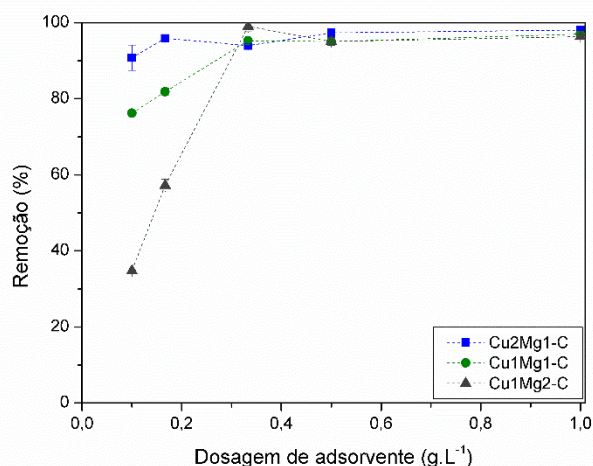
Modelo Cinético	Parâmetro			
Pseudo-primeira ordem	q_1	k_1	R^2	E(%)
	46,81	0,281	0,986	3,75
Pseudo-segunda ordem	q_2	k_2	R^2	E(%)
	48,78	0,012	0,998	1,48
Elovich	α	β	R^2	E(%)
	131159,95	0,316	0,994	2,46

4.2.3 Ensaios de adsorção para os adsorventes óxidos mistos de Magnésio

4.2.3.1 Variação da dosagem de adsorvente

A Figura 24 mostra a influência da dosagem do adsorvente no processo de adsorção do corante AR357. Os resultados mostram uma diferença significativa entre os sólidos na capacidade de remoção de corante para as baixas dosagens, onde a porcentagem de remoção aumentou com a razão Cu/Mg. No entanto, para dosagens superiores a $0,33 \text{ g. L}^{-1}$, a porcentagem de remoção é muito semelhante para todos os sólidos avaliados.

Figura 24 – Efeito da variação da dosagem dos óxidos mistos Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C no percentual de remoção do corante AR357



A Tabela 13 compila os valores da análise de variância para um fator (ANOVA Fator Único) dos resultados experimentais referentes aos ensaios de adsorção com variação da dosagem de sólido adsorvente, ao nível de 5% de significância.

Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para variação de dosagem de Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C na remoção do corante AR357.

Adsorvente	Grupo	F _{calculado}	p-valor	F _{crítico}
Cu ₂ Mg ₁ -C	0,100 g.L ⁻¹	3,359	0,172	9,552
	0,167 g.L ⁻¹			
	0,333 g.L ⁻¹			
Cu ₁ Mg ₁ -C	0,333 g.L ⁻¹	8,271	0,060	9,552
	0,500 g.L ⁻¹			
	1,000 g.L ⁻¹			
Cu ₁ Mg ₂ -C	0,333 g.L ⁻¹	7,768	0,065	9,552
	0,500 g.L ⁻¹			
	1,000 g.L ⁻¹			

A partir da Tabela 13, é possível verificar que para Cu₂Mg₁-C os resultados de remoção são estatisticamente iguais a partir de 0,100 g.L⁻¹. Para o adsorvente Cu₁Mg₁-C, assim como para Cu₁Mg₂-C, verifica-se igualdade de remoção a partir de 0,333 g.L⁻¹. Tal fato comprova-se por meio dos p-valores, que foram maiores do que 0,05 e também por meio dos valores de F_{calculado} que foram inferiores aos valores de F_{crítico}.

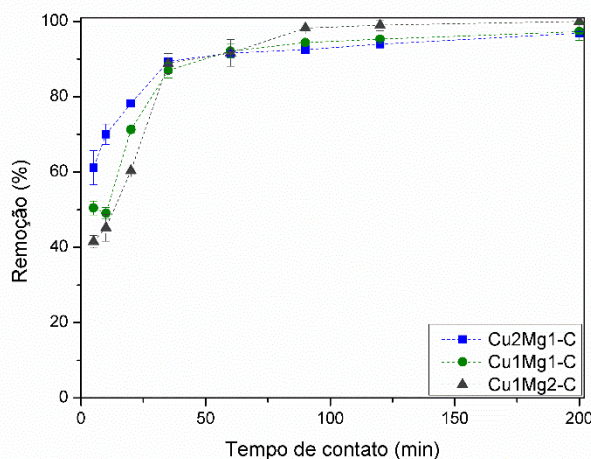
A dosagem de 0,333 g.L⁻¹ foi escolhida como ótima para o estudo do tempo de contato, isto porque, essa é a mínima dosagem a partir da qual todos os sólidos avaliados apresentam remoções constantes. Também, o fator erro experimental foi levado em consideração, uma vez que para dosagens inferiores à 0,333 g.L⁻¹ têm-se maior dificuldade na pesagem do sólido.

4.2.3.2 Variação do tempo de contato na adsorção

Os resultados da avaliação do tempo de contato para os três adsorventes de magnésio são mostrados na Figura 25, os quais foram obtidos para uma massa fixa de adsorvente de 0,333 g.L⁻¹. A partir de 60 min de tempo de contato todos os adsorventes atingiram remoções acima de 90% , sendo adsorventes promissores para a remoção do corante aniônico AR357.

Estudo publicado por Piccin et al. (2016) mostrou a utilização de resíduos de couro curtido com cromo como material adsorvente para remoção deste corante, os resultados demonstram uma capacidade de adsorção de 148,2 mg.g⁻¹ e remoção de aproximadamente 58% do corante presente na solução. Mella et al. (2017) também reportou um estudo da adsorção do corante Vermelho Ácido 357, obtendo remoção de 61% em um processo combinado de coagulação /floculação com tanino seguido de processo de adsorção utilizando resíduos de pelo de gado. Os mesmos autores reportaram remoção de 85% do corante utilizando coagulação/floculação com tanino seguido de processo de ozonização. Ortiz-Monsalve et al. (2017) utilizaram cepa nativa do fungo *trametes villosa* SCS-10 para avaliar a biodescoloração e biodegradação do corante Vermelho Ácido 357, obtendo remoção de 96%.

Figura 25 – Efeito da variação do tempo de contato no percentual de remoção para os óxidos mistos Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C



Avaliando-se a Figura 25 percebe-se que para tempos de contato menores que 35 min, os adsorventes têm percentuais de remoção significativamente diferentes, o qual aumenta com o aumento da relação Cu/Mg. Comportamento idêntico ao observado na seção 4.2.3.1 para variação da dosagem de adsorvente.

Esses resultados, quando avaliados em conjunto com os resultados de área superficial apresentados na Tabela 8 da seção 4.1.2, indicam que a remoção do corante no início do

processo de adsorção não está relacionada à área superficial do material adsorvente, uma vez que Cu₂Mg₁-C apresenta a melhor remoção embora tenha apresentado a menor área superficial; enquanto o adsorvente Cu₁Mg₂-C, com maior área superficial, apresentou menor remoção de corante.

Desta forma, as diferenças de remoção obtidas para baixos tempos de contato e baixas dosagens de adsorvente podem estar relacionadas às diferenças de afinidade entre o corante e a superfície dos sólidos, especificamente no que diz respeito à carga na superfície dos sólidos devido às suas diferentes composições.

Considerando a diferença de carga entre os cátions, tem-se uma maior densidade de carga no cobre do que no magnésio. Assim, quanto maior o teor de cobre e maior a razão Cu/Mg, maior será a carga positiva do material e, conseqüentemente, maior a afinidade de adsorção do ânion. Essas observações são consistentes com os resultados apresentados na Figura 24 e Figura 25 para tempos de contato inferiores à 35 min e massa de adsorvente inferior à 0,33 g.L⁻¹. Delorme et al (2013) também observaram, por meio da reconstrução de materiais derivados de HDL, a influência da composição catiônica na afinidade aniônica desses materiais.

O comportamento observado também pode ser explicado pela natureza dos sítios de adsorção dos materiais, uma vez que modificações na composição do HDL alteram a basicidade ou acidez do material e, portanto, a interação com espécies com características ácidas ou básicas, respectivamente. Kovanda et al. (2001) relataram a caracterização de materiais derivados de hidrotalcitas de CuMgAl com diferentes razões Cu/Mg. Por meio da análise de dessorção de CO₂ em temperatura programada (TPD-CO₂), esses autores demonstraram que a basicidade desses materiais aumenta com o aumento da razão Cu/Mg. Portanto, a afinidade por espécies com propriedades ácidas, a exemplo do corante Vermelho Ácido 357, deve aumentar com o aumento da razão Cu/Mg.

Além da diferença de carga dos adsorventes e da natureza dos sítios de adsorção, o comportamento observado pode estar relacionado a diferentes características estruturais dos sólidos à medida que a razão Cu/Mg é modificada. Estudo publicado por Carja et al. (2001) relata modificações significativas na estrutura da hidrotalcita de MgAl quando parcialmente substituída por cobre. Segundo os autores, ocorre a diminuição do espaçamento livre entre as camadas com o aumento da razão Cu/Mg, bem como mudança na orientação do ânion interlamelar (CO₃⁻²) como consequência de mudanças nas forças eletrostáticas.

Para tempos superiores a 35 min, uma vez que há semelhança nos percentuais de remoção, a análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar os resultados experimentais. Primeiramente, por meio desse método estatístico avaliado a fator único,

verificou-se o tempo mínimo para o equilíbrio de cada adsorvente estudado, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) para variação de tempo de contato com adsorventes de Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C

Fator	Grupo	F_{calculado}	p-valor	F_{crítico}
Cu2Mg1-C	60 minutos	7,548	0,067	9,552
	90 minutos			
	120 minutos			
Cu1Mg1-C	60 minutos	4,469	0,126	9,552
	90 minutos			
	120 minutos			
Cu1Mg2-C	35 minutos	7,000	0,074	9,552
	60 minutos			
	90 minutos			

Pela avaliação da Tabela 14, é possível verificar que para o adsorvente Cu2Mg1-C as médias de remoção nos tempos de contato 60, 90 e 120 min são estatisticamente iguais, podendo-se considerar que a partir de 60 min o equilíbrio é atingido uma vez que o p-valor encontrado é superior ao nível de significância estabelecido para o teste de 0,05. Esta conclusão também pode ser comprovada por meio do valor de $F_{\text{calculado}}$ inferior ao valor de $F_{\text{crítico}}$. Para o adsorvente de Cu1Mg1-C tem-se a mesma análise, atingindo-se o equilíbrio a partir de 60 min. Já para o adsorvente Cu1Mg2-C, o equilíbrio foi atingido a partir de 35 min de tempo de contato, segundo a mesma análise realizada para os demais adsorventes.

Em seguida buscou-se avaliar de forma mais específica o comportamento obtido para tempos de contato superiores a 60 min, objetivando identificar se a média dos percentuais de remoção é estatisticamente equivalente para os tempos de 60, 90, 120 e 200 min; e ainda, se a média dos percentuais de remoção é estatisticamente equivalente para os adsorventes Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C. A análise de variância ANOVA fator duplo, apresentada na Tabela 15, foi utilizada para avaliar os fatores tempo e sólido adsorvente.

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para avaliação dos fatores tempo e sólido adsorvente Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C

Fator	Grupo	F_{calculado}	p-valor	F_{crítico}
Tempo de contato	60 minutos	19,881	0,000	3,490
	90 minutos			
	120 minutos			
	200 minutos			
Sólido Adsorvente	Cu2Mg1-C	12,286	0,001	3,885
	Cu1Mg1-C			
	Cu1Mg2-C			

Pela avaliação da Tabela 15, verificam-se p-valores menores do que o nível de significância estabelecido e desta forma rejeita-se a hipótese nula de igualdade entre as médias, tanto para tempo de contato, quanto para o sólido adsorvente. Conclui-se que, embora os resultados de remoção obtidos sejam muito semelhantes graficamente, não se pode afirmar que as médias de remoção são estatisticamente iguais para todos os tempos maiores que 35 min estudados, tampouco afirmar que as médias são estatisticamente equivalentes para os sólidos avaliados.

Esta diferença de comportamento após 35 min, onde há a inversão da ordem de maior remoção, pode estar relacionada à diferença no tempo de reconstrução de cada adsorvente.

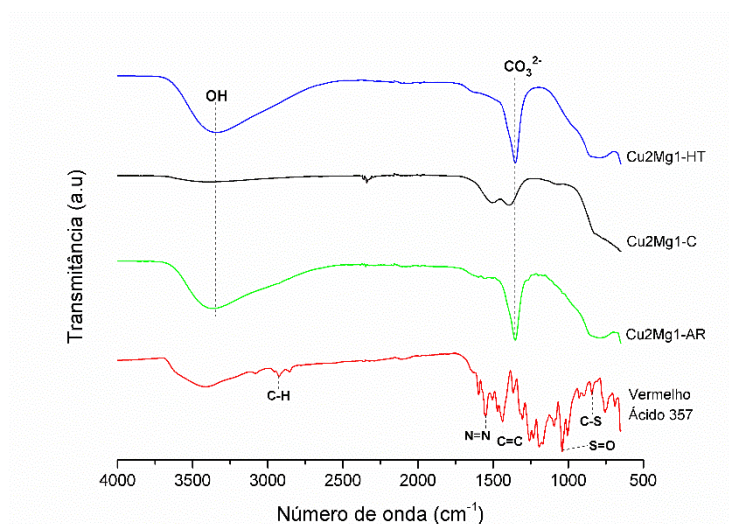
4.2.3.3 Caracterização dos adsorventes após a adsorção

Os espectros FTIR foram obtidos para o adsorvente Cu2Mg1 (Figura 26) em três diferentes estágios: antes da calcinação (HT), após a calcinação (C) e após o processo de adsorção (AR). Também, as figuras mostram o espectro FTIR do corante Vermelho Ácido 357. Os espectros obtidos são característicos do comportamento de hidrotalcitas e óxidos mistos, sendo este comportamento esperado para todos os sólidos estudados, uma vez que - conforme apontado na seção 4.1.1 - todos formaram a estrutura lamelar característica de HDL.

Obteve-se espectros idênticos aos obtidos para adsorventes de zinco, conforme mostrado na seção 4.2.2.3. Os picos verificados entre 3400 e 3500 cm^{-1} são referentes às vibrações de alongamento O-H (FENG et al., 2006). Os picos em 1341 cm^{-1} indicam a presença de CO_3^{2-} (GU et al., 2008). A análise dos espectros permitiu a verificação da capacidade de reconstrução dos materiais calcinados para a estrutura de HDL após o processo de adsorção. Isto porque foram observados os mesmos picos tanto para os materiais não calcinados quanto

para os materiais após a adsorção, os quais não são verificados nos materiais calcinados devido à perda de água e do ânion intelamelar após o tratamento térmico. Por outro lado, não foi possível observar a presença de picos correspondentes ao corante nos materiais após a adsorção, possivelmente devido à baixa concentração da solução de corante utilizada de apenas 20 mg.L⁻¹.

Figura 26 - Espectros FTIR do adsorvente Cu2Mg1 antes da calcinação (HT), após calcinação (C), após adsorção (AR) e espectros de Vermelho Ácido 357

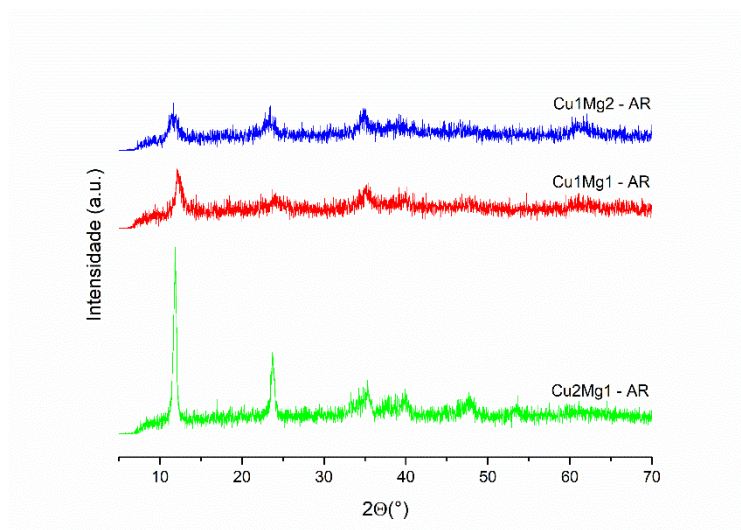


Ainda, corroborando o observado na análise de FTIR, a capacidade de reconstrução das amostras foi confirmada pela análise de Difração de Raio-X nas amostras de adsorvente após a adsorção (AR). A reconstrução do HDL é devida à propriedade de efeito de memória deste tipo de material. Este efeito ocorre quando amostras previamente calcinadas são colocadas em contato com soluções aquosas. O óxido misto obtido por calcinação é reidratado, recuperando a estrutura primitiva e os ânions presentes na solução são alocados de forma a ficarem intercalados para equilibrar as camadas carregadas com carga positiva (EXTREMEIRA *et al.*, 2012).

Os padrões de DRX para Cu2Mg1-AR, Cu1Mg1-AR e Cu1Mg2-AR são mostrados na Figura 27. Pela análise dos padrões é possível verificar que todos os adsorventes passaram pelo processo de reconstrução à estrutura lamelar, apresentando novamente picos com reflexões em ângulos de 12°, 24° e 35°, característicos de compostos lamelares, conforme apresentado no item 4.1.1.

O adsorvente Cu2Mg1-AR apresentou maior cristalinidade na reconstrução, indicando alta capacidade de reconstrução para esta amostra (ROSSET *et al.*, 2019).

Figura 27 - Padrões de DRX dos adsorventes após o processo de adsorção



A Tabela 16 apresenta os parâmetros de rede da célula unitária para os adsorventes após a adsorção (AR).

Tabela 16 – Parâmetros de rede da célula unitária para adsorventes após adsorção (AR)

Adsorvente	$2\Theta(^{\circ})$	$d_{003}(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$2\Theta(^{\circ})$	$d_{110}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$
Cu2Mg1-AR	11,88	7,44	22,33	60,54	1,53	3,06
Cu1Mg1-AR	12,08	7,32	21,96	61,00	1,52	3,04
Cu1Mg2-AR	11,62	7,61	22,83	61,62	1,50	3,01

4.2.3.4 Cinética de adsorção

A Figura 28 mostra os dados experimentais e as curvas resultantes do ajuste dos mesmos aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para a adsorção do corante vermelho ácido 357 utilizando os adsorventes de magnésio. Verificou-se uma cinética rápida com tendência à estabilização após 35 min de ensaio para todos os adsorventes.

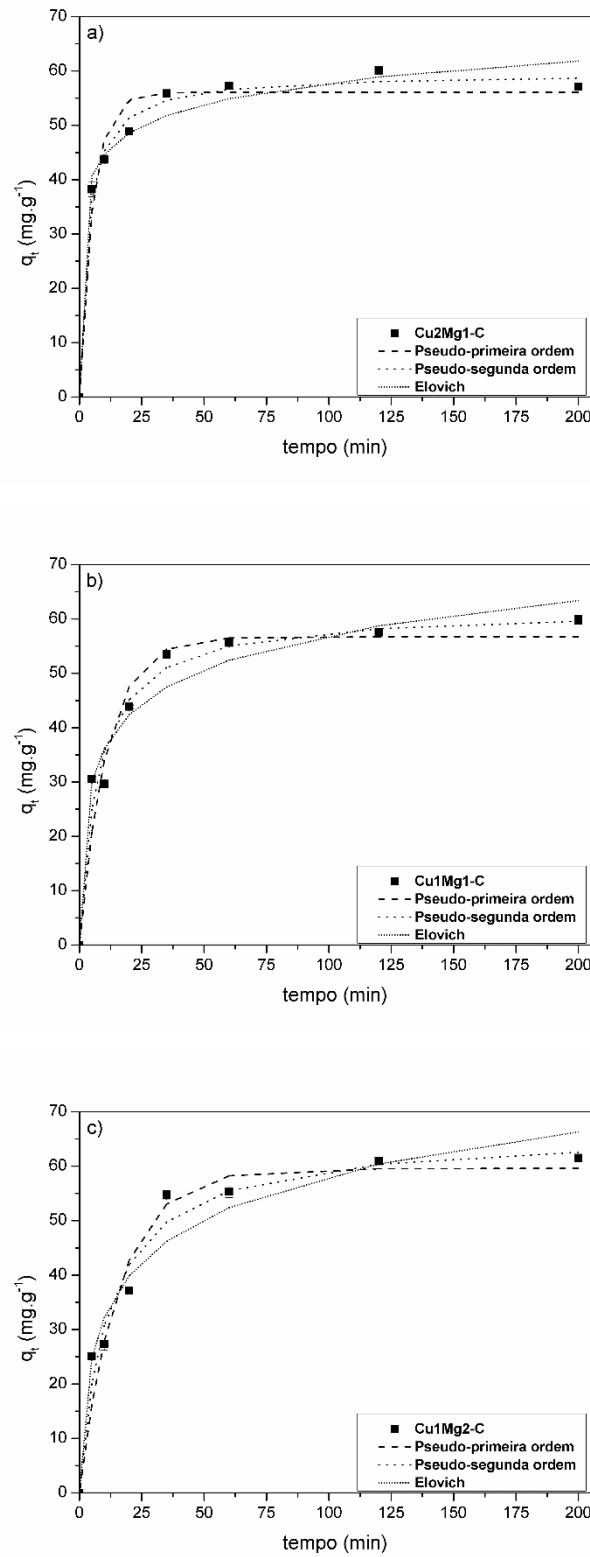
Pela análise da Figura 28 (a) nota-se que há um aumento gradual da capacidade de adsorção do Cu2Mg1-C, iniciando em $38,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para um tempo de contato igual a 5 min, até $60,1 \text{ mg.g}^{-1}$ em 120 min, verificando-se uma pequena queda na capacidade de adsorção para $57,1 \text{ mg.g}^{-1}$ no tempo correspondente à 200 min. Esse mesmo comportamento foi observado por Rosset et al. (2020) e sugere que a adsorção ocorre inicialmente na superfície do adsorvente, seguida da reconstrução dos óxidos mistos para a estrutura lamelar.

A Figura 28 (b) referente ao adsorvente Cu1Mg1-C aponta uma remoção de $30,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para 5 min de tempo de contato, chegando à $59,8 \text{ mg.g}^{-1}$ em 200 min. Para o adsorvente Cu1Mg2-C apresentado na Figura 28 (c), tem-se capacidade de adsorção de $25,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para 5

min, chegando à $61,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em 200 min de tempo de contato. Em ambos adsorventes (Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C), na faixa de tempo de contato estudada, não se verificou o mesmo comportamento de diminuição da capacidade de adsorção observado para o adsorvente Cu2Mg1-C, evidenciando que há diferenças no tempo de reconstrução de cada adsorvente estudado.

Figura 28 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich:

(a) Cu₂Mg₁-C, (b) Cu₁Mg₁-C e (c) Cu₁Mg₂-C



A Tabela 17 mostra os coeficientes e parâmetros cinéticos obtidos. Os três modelos proporcionaram ajustes satisfatórios, no entanto, com base no coeficiente de determinação R^2 ,

pode-se afirmar que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de pseudo-segunda ordem com R^2 igual à 0,992, 0,974 e 0,974 para Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C, respectivamente. Estudos de Bharali et al. (2017) também demonstraram um melhor ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de diversos corantes aniônicos utilizando HDL de CuMgAl. Piccin et al. (2012) igualmente obtiveram melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem na cinética de adsorção do corante Vermelho Ácido 357.

Ainda, verifica-se que os valores de capacidade de adsorção fornecidos pelos modelos encontraram-se próximos aos obtidos experimentalmente, e que o erro relativo médio encontra-se dentro no limite aceito de 10%.

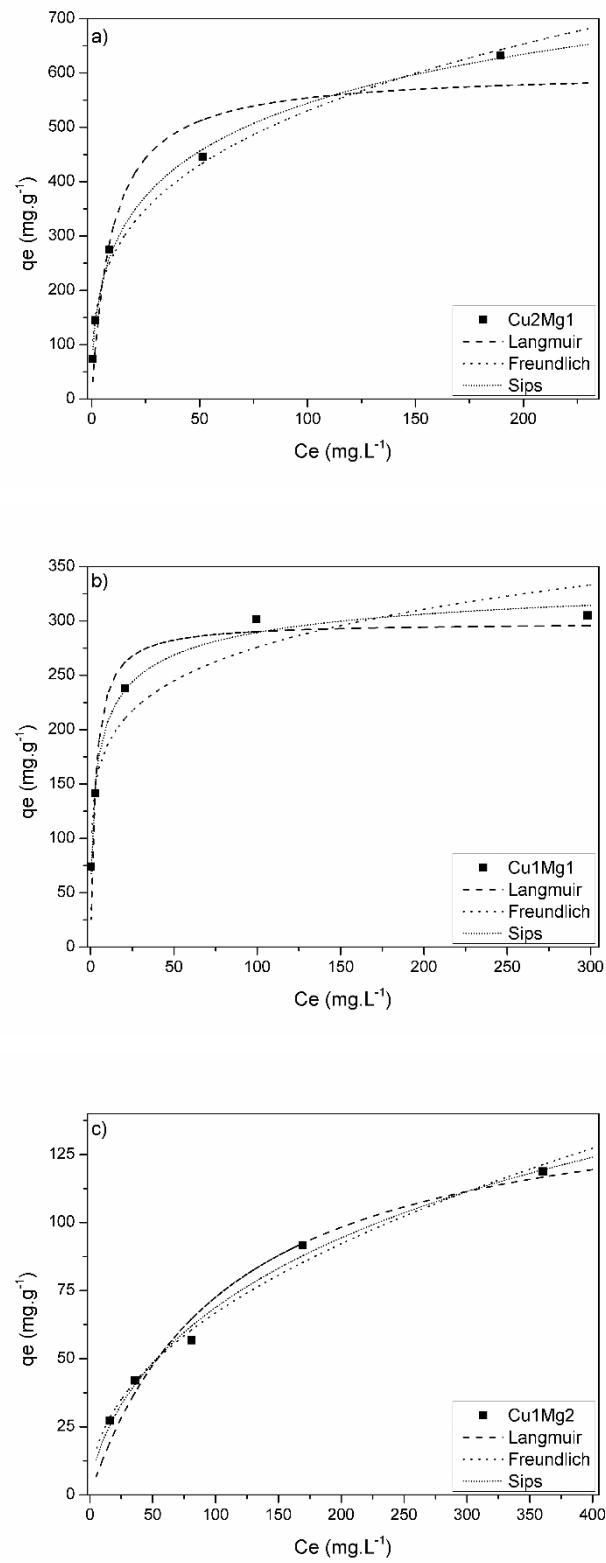
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorventes de Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C

Modelo	Parâmetro	Adsorvente		
		Cu2Mg1-C	Cu1Mg1-C	Cu1Mg2-C
Experimental	q_{exp} (mg.g⁻¹)	60,10	59,86	61,51
Pseudo-primeira ordem	q_1 (mg.g ⁻¹)	56,07	56,74	59,57
	k_1 (min ⁻¹)	0,019	0,091	0,063
	R^2	0,969	0,952	0,961
	E(%)	5,99	9,25	9,51
Pseudo-segunda ordem	q_2 (mg.g ⁻¹)	59,58	61,78	66,15
	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,005	0,002	0,001
	R^2	0,992	0,974	0,974
	E(%)	3,24	6,92	8,22
Elovich	q_m	58,86	63,50	66,27
	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	1342,92	46,47	17,31
	β (g.mg ⁻¹)	0,174	0,109	0,086
	R^2	0,980	0,964	0,960
	E(%)	4,36	7,44	7,93

4.2.3.5 Isotermas de adsorção

A Figura 29 mostra os dados experimentais e as curvas resultantes do ajuste dos mesmos aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do corante Vermelho Ácido 357 utilizando os adsorventes de magnésio.

Figura 29 - Isotermas de adsorção para o corante AR357 em: (a) Cu2Mg1-C, (b) Cu1Mg1-C e (c) Cu1Mg2-C



A capacidade de adsorção no equilíbrio q_e para este corante com o adsorvente Cu2Mg1-C obtida experimentalmente foi igual a 632,02 mg.g⁻¹. Para os adsorventes Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C, obtiveram-se capacidades de adsorção no equilíbrio q_e iguais à 306,9 e 118,8 mg.g⁻¹, respectivamente. Nota-se, portanto, o aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio com o aumento da razão Cu/Mg.

Através da Figura 29 (a), que ilustra a adsorção utilizando Cu2Mg1-C, nota-se que para os primeiros pontos experimentais há uma boa concordância entre os três modelos de isothermas, havendo maiores divergências nos pontos experimentais para concentrações iniciais acima de 100 mg.L⁻¹. A Figura 29 (b), referente a Cu1Mg1-C, mostra ajustes similares para concentrações iniciais de até 50 mg.L⁻¹. Já a Figura 29 (c), que mostra a isoterma do adsorvente Cu1Mg2-C indica similaridade no ajuste dos três modelos utilizados, em todo o intervalo de concentração estudado.

A Tabela 18 compila os parâmetros das isothermas de adsorção para o corante AR357 utilizando Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C como adsorventes.

Tabela 18 - Parâmetros das isothermas de adsorção para o corante AR357 nos adsorventes de Cu2Mg1-C, Cu1Mg1-C e Cu1Mg2-C

Modelo	Parâmetro	Adsorvente		
		Cu2Mg1-C	Cu1Mg1-C	Cu1Mg2-C
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	604,26	298,52	152,16
	k_L (L.g ⁻¹)	0,110	0,349	0,009
	R^2	0,938	0,921	0,973
	E(%)	24,72	17,51	11,17
Freundlich	k_F ((mg.g ⁻¹)(mg.L ⁻¹) ^{-1/n})	132,63	125,10	7,86
	n	3,32	5,82	2,15
	R^2	0,989	0,930	0,989
	E(%)	12,99	13,77	4,29
Sips	q_m (mg.g ⁻¹)	1172,42	357,47	284,75
	k_s (L.mg ⁻¹)	0,11	0,44	0,02
	γ	0,44	0,49	0,64
	R^2	0,996	0,991	0,991
	E(%)	6,84	4,93	4,65

Analisando os dados da Tabela 18 nota-se que o modelo da isoterma de Sips a três parâmetros – o qual surge como uma correção dos modelos de Freundlich e Langmuir - foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os adsorventes estudados. Para este modelo todos os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram superiores à 0,99, com erros médios relativos inferiores a 7%, indicando uma boa predição do modelo de isoterma de Sips

frente aos dados experimentais. Este resultado sugere que o processo de adsorção em questão acontece por quimissorção em multicamada. Ainda, os valores de γ - parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema - mostram um processo de adsorção heterogêneo e em vários sítios de adsorção (MAIA, 2019).

Capítulo V

5. CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou o estudo da síntese, caracterização e aplicação de óxidos mistos derivados da calcinação de hidróxidos duplos lamelares de CuMgAl (Cu/Mg = 2, 1 e 0,5) e CuZnAl (Cu/Zn = 0,5) na remoção do corante aniônico vermelho ácido 357.

Pela caracterização dos sólidos adsorventes por meio de difração de raio-X (DRX) foi possível verificar que o método de síntese por coprecipitação foi bem sucedido, apresentando a formação da estrutura lamelar característica de compostos do tipo hidrotalcita. Pelo mesmo método de análise, verificou-se a formação de óxidos após a calcinação. Já pelo método de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e DRX dos sólidos após o processo de adsorção foi possível verificar a reconstrução dos adsorventes à estrutura lamelar. Também se verificou pelo método BET que os adsorventes de magnésio (Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C) apresentam áreas superficiais superiores à área do adsorvente de zinco (Cu₁Zn₂-C).

Nos estudos experimentais de adsorção, os testes preliminares confirmaram a maior eficiência de remoção para os adsorventes calcinados (óxidos mistos) em detrimento dos mesmos na forma não calcinada (HDL), com um aumento de até 68% no percentual de remoção observado para CuZnAl. Adicionalmente, fazendo-se uma comparação entre os óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas de zinco e magnésio (Cu₁Zn₂-C e Cu₁Mg₂-C, respectivamente) concluiu-se que este último apresenta maior porcentagem de remoção quando aplicado na adsorção de AR357, chegando à 99% contra 81% do adsorvente de zinco para 120 minutos de tempo de contato.

A avaliação das diferentes razões de Cu/Mg (2,1 e 0,5) utilizadas na síntese dos compostos CuMgAl, mostrou que para tempos de contato inferiores à 35 min e dosagens de adsorvente inferiores à 0,333 g.L⁻¹, uma maior razão Cu/Mg favorece o processo de adsorção devido às diferenças de afinidade resultantes do aumento da carga positiva do material. Por outro lado, para tempos superiores a 35 min, os adsorventes apresentam resultados semelhantes,

embora estatisticamente diferentes. Em termos de percentual de remoção, Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C atingiram, respectivamente, remoções de 97%, 97% e 99% para tempo de contato de 200 minutos. O adsorvente Cu₁Zn₂-C atingiu 82% de remoção neste mesmo tempo de contato.

O estudo da dosagem de adsorvente, tanto para adsorventes de magnésio quando de zinco, mostrou que estes compostos são promissores para serem aplicados no processo de adsorção, requerendo baixas dosagens para obtenção de satisfatórias porcentagens de remoção. Para todos os adsorventes calcinados de magnésio, remoções superiores à 90% foram atingidas para dosagem de adsorvente igual à 0,33 g.L⁻¹.

Quando ao estudo cinético, observou-se que os dados experimentais apresentaram melhores ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem para todos os adsorventes estudados. Os sólidos calcinados de magnésio apresentaram capacidades de remoção iguais à 60,1, 59,9 e 61,5 mg.g⁻¹ respectivamente para Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C, sendo superiores à capacidade de remoção de 49,6 mg.g⁻¹ do adsorvente Cu₁Zn₂-C. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os adsorventes Cu₂Mg₁-C, Cu₁Mg₁-C e Cu₁Mg₂-C.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- Avaliação de ciclos de adsorção para reaproveitamento dos adsorventes;
- Avaliação da aplicação de HDL para remoção de misturas de corantes;
- Avaliação da aplicação de HDL em efluente real contaminado com corantes;
- Estudo da variação de pH no processo de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

ABDELKADER, N. B. et al. "Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution". Chemical Engineering Journal, v. 169, n. 1-3, pg.231-238, 2011.

AL-GHOUTI, M .A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. Journal of Hazardous Materials, v. 393, 2020

ALMEIDA, A. Tratamento de meios coloridos: estudo comparativo da adsorção sobre carvão ativado e argila virgem. Trabalho de conclusão de curso. Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, 2016.

ARHZAF, Said; BENNANI, Mohammed Naciri; ABOUARNADASSE, Sadik; ZIYAT, Hamid; QABAQOUS, Omar. Effect of Mg/Al molar ratio on the basicity of Mg-Al mixed oxide derived from Mg-Al hydrotalcite. Mediterranean Journal Of Chemistry, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 625, 2 jul. 2020. Mediterranean Journal of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.13171/mjc10602007021464sa>.

BANAT, I.M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. Bioresource Technol, 58, 217- 227, 1996.

BENVENUTI, J. *et al.* Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye. Journal Of Environmental Chemical Engineering, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103342, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103342>.

BERRIOS, M. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(2), 780– 784, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.125>

BHARALI, Dipshikha et al. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 525, p.64-76, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.060>.

CAMMAROTA, M. C. Engenharia do Meio Ambiente. Notas de aula – Tratamento de efluentes líquidos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

CARDOSO, L. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃. Tese de Doutorado em Química. Universidade de São Paulo – PPGQ –USP. Ribeirão Preto, 2002.

CARJA, G. et. al., Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron. Microporous And Mesoporous Materials, [S.L.], v. 47, n. 2-3, p. 275-284. Elsevier BV, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811\(01\)00387-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811(01)00387-0).

CAVANI, F. et al. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991

CHOWDHURY S, SAHA P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J* 164:168–177, 2010.

CIOCAN, C. et al. New approach for synthesis of Mo-containing LDH based catalysts. *Catalysis Today*, [s.l.], v. 198, n. 1, p.239-245,2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.071>.

CONAMA Resolução nº 430, 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Diário Oficial da república federativa do Brasil*, Brasília, DF, 2011.

COSTANTINO U. et al., Surface uptake and intercalation of fluorescein anions into Zn– Al–hydrotalcite. *Photophysical characterization of materials obtained*. *Langmuir* 16 (26), 1999.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998

CREPALDI, E. L. et al. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v.11, p.64-70, 2000.

CRINI, G. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085, 2006.

DE ROY, A. et al. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: OCCELLI, M.; ROBSON, H. (Ed.). *Expanded clays and other microporous solids*. New York: Springer Science, Chap. 7, p. 108-169, 1992.

DE SOUZA, Liliane Gonçalves. Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares. Dissertação de mestrado em Química. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro – PPG TPQB - UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

DEL ARCO, M. et al. A FTIR Spectroscopic Study of Surface Acidity and Basicity of Mixed Mg,Al-oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcite, *Spectrochimica Acta*, 49A, No. 11, 1575, 1993.

DELORME, F. et. al., (2013) Evidence of the influence of the cationic composition on the anionic affinity of layered double hydroxides. *Journal Of Materials Science*, [S.L.], v. 48, p. 5273–5279, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7318-5>.

DIPSHIKHA, B.; RAMESH, C.D. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 525, p. 64-76, 2017.

DJILANI C. et al. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbono prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, v. 189-190, p. 203-212, 2012.

EXTREMERA, R. *et al.* Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 213, p. 392-400, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.042>.

FENG, Y. et. al., Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn–Al layered double hydroxide. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 91, n. 4, p. 789-794, 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.006>.

FONTOURA, J. T. da *et al.* Defatted microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [S.L.], v. 5, n. 5, p. 5076-5084, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.051>.

FORANO, C. Environmental remediation involving layered double hydroxides. *Clay Surfaces: Fundamentals And Applications*, Aubière Cédex, p. 426-458, 2004.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. “*Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*”. *Environment International*, v. 30, n. 7, Setembro de 2004, pg.953-971.

GEORGETTI, Fernando. Síntese de Compostos tipo hidrotalcita Ni/Mg/Al como precursores na formação de óxidos mistos e suas aplicações na reforma a vapor do acetol. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

GILES, C.H et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GOH, K. et al. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GU, Z. et. al., In Vitro Sustained Release of LMWH from MgAl-layered Double Hydroxide Nanohybrids. *Chemistry Of Materials*, [S.L.], v. 20, n. 11, p. 3715-3722. American Chemical Society (ACS), 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/cm703602t>.

GUPTA, V. K.; SUHAS. “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review”. *Journal Of Environmental Management*, v. 90, n. 8, Junho de 2009, pg.2313-2342.

GUO, Y. *et al.* Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 219, p. 69-77, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.084>.

GUARATINI, C. I. *et al.* Corantes têxteis. *Química Nova*, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 71-78, FapUNIFESP (SciELO), 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000100013>

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. RSC Publishing, 2015.

HAGHSERESHT, F. et al. Effects of carbon surface chemistry and solution pH on the adsorption of binary aromatic solutes. *Langmuir*, 41, 881–892, 2002.

HANSEN, É. *et al.* Current technologies for post-tanning wastewater treatment: a review. *Journal Of Environmental Management*, [S.L.], v. 294, p. 113003, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113003>.

HERNÁNDEZ, W. Y. et al. Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic feedstock biorefinery scheme. *Green Chemistry*, Ghent, v. 19, n. 22, p.5259-5516, 2017.

HIBINO, T. et al. Decarbonation behaviour of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays and Clay Minerals*, 43, 427–432, 1995.

HUANG, G. *et al.* Water–n-BuOH solvothermal synthesis of ZnAl–LDHs with different morphologies and its calcined product in efficient dyes removal. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [S.L.], v. 494, p. 215-222, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.079>.

IORIO, Marianna et al. Synthesis, Characterization, and Sorption Capacity of Layered Double Hydroxides and Their Complexes with Polymerin. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, [s.l.], v. 58, n. 9, p.5523-5530, 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf904092n>.

IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

JORFI, S. et al. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *Journal Of Environmental Management*, [S.L.], v. 177, p. 111-118, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.005>.

JUANG, R. S. et al. “The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”. *Environmental Technology*, v. 18, n. 5, pg.525-531, 1997.

KANNAN, S et. al., High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites. *Journal Of Solid State Chemistry*, [S.L.], v. 177, n. 1, p. 319-331. Elsevier BV, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2003.08.023>.

KHITOUS, M. et al., “Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg – Al layered double hydroxides: kinetic, equilibrium and thermodynamic Studies”. *Chin. J. Chem. Eng.* v. 24, pg.433–445, 2005.

KOVANDA, F. Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion. *Applied Clay Science*, [S.L.], v. 18, n. 1-2, p. 71-80, 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(00\)00032-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(00)00032-6).

LAFI, R. et al. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology*, [S.L.], v. 27, n. 1, p. 232-237, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2015.12.004>.

LEI, C. et al. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr(VI) ions. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 321, p. 801-811, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.070>

Li F., Duan X. Applications of Layered Double Hydroxides. In: Duan X., Evans D.G. (eds) *Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding*, vol 119. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. https://doi.org/10.1007/430_007

LIN, S. H.; CHEN, M. L. Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse. *Water Research*. Vol. 31, 4: 868-876, 1997.

LING, Faling et al. A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: high adsorption amount for methyl orange dye and fast removal of cr(vi). *Microporous And Mesoporous Materials*, [S.L.], v. 234, p. 230-238, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.015>.

LOW, M. J. D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Reviews*, [S.L.], v. 60, n. 3, p. 267-312. American Chemical Society (ACS), 1960. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60205a003>.

MAIA, A. M. Adsorção de ânions de soluções aquosas utilizando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p.56, 2019.

MCKAY, G.; HO, Y.S. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

MELLA, B. et al. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, [S.L.], v. 40, n. 2, p. 133-140, 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01919512.2017.1346464>.

MELLA, B. Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couro. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Miner*. 31, pg 305–311, 1983. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará*, 2014.

OOKUBO, A.; OOI, K.; HAYASHI, H. Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-like Compound. *Langmuir*, v. 9, p. 1418-1422, Março 1993.

ORTIZ-MONSALVE, S. et al. Biodecolourisation and biodegradation of leather dyes by a native isolate of *Trametes villosa*. *Process Safety And Environmental Protection*, [S.L.], v. 109, p. 437-451, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.028>.

ORTIZ-MONSALVE, S. *et al.* Biodecolourization and biot detoxification of dye-containing wastewaters from leather dyeing by the native fungal strain *Trametes villosa* SCS-10. *Biochemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 141, p. 19-28, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.002>.

ORTIZ-MONSALE, S. Micorremediação de efluentes de tingimento de couro usando cepas de fungos nativos. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p.108, 2019.

PEREZ, O. W L. *et al.*, “Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane”. *Applied Catalysis A: General*, v. 303, n. 2, Abril de 2006, pg. 234-244.

PICCIN, *et al.*, Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste *Chemical Engineering Journal*, 183, pp. 30-38, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.013>.

PICCIN, J. S. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corante. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PICCIN, J. S. *et al.* Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 1061-1067, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.010>.

PINHEIRO, N. Estudo e aplicação de diferentes farelos de couro como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio grande do Sul - PPGEQ, 2021.

PLAZINSKI, W. *et al.* Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009.

RAMÍREZ-LLAMAS, L.A. *et al.*, Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution on Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxide. *Adsorption Science & Technology*, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 393-410. SAGE Publications, 2015. <http://dx.doi.org/10.1260/0263-6174.33.4.393>.

REIS, M. J.; Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares Preparados na Presença de Polímeros Orgânicos ou com Macromoléculas Intercaladas, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

RIVES, V. *et al.* Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry And Physics*, [S.L.], v. 75, n. 1-3, p. 19-25, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00024-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00024-x).

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROJAS, R. Layered Double Hydroxides Applications as Sorbents for Environmental Remediation. In: ROJAS, Ricardo. Hydroxides: Synthesis, Types and Applications. Córdoba: Nova Science Publishers, Cap. 2. p. 39-71, 2012.

ROSALES, E. et al. Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments. *Desalination*, [s.l.], v. 278, n. 1-3, p.312-317, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.041>.

ROSSET, M. Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio grande do Sul - PPGEQ, 2017.

ROSSET, M. *et al.* Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, [S.L.], v. 175, p. 150-158, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic properties of Cu-Mg-Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, [S.L.], v. 123, p. 689-705. Springer Science and Business Media LLC, 2018. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-017-1297-5>.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, R. et al. Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, [S.L.], v. 80-81, p. 189-195, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.006>.

SELVI, A. et al. Studies on the application of natural dye extract from Bixa orellana seeds for dyeing and finishing of leather. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 84–86, 2013.

SHEN, J. et al. *Journal of Solid State Chemistry*, v.137, p295, 1998.

SILVÉRIO F. Adsorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP. (Dissertação de Mestrado), 2004.

THOMMES, M. et. al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure And Applied Chemistry*, [S.L.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069. Walter de Gruyter GmbH, 2015. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TKACZYK, A. et al. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, v. 717, 137222, 2020.

TONG D. S. et al. Transformation of alunite residuals into layered double hydroxides and oxides for adsorption of acid red G dye, *Appl. Clay Sci.* 70, 1–7, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.08.001>.

TROTMAN BW. et al. Pigment vs cholesterol cholelithiasis: Comparison of stone and bile composition. *Am J Dig Dis* 19:585-590, 1975.

TSUJI, M. et al. On the thermodynamic treatment for anion exchange in hydrotalcite-like compounds: *Clays & Clay Minerals* 40, 742–743, 1992.

TÜNAY, O. et al. Color removal from textile wastewaters. *Water Sci. Technol.*, v. 34, p. 9 - 16, 1996.

VALÉRIUS, N. Sistema de tratamento de efluentes para águas residuárias em um abatedouro de aves no oeste do Paraná. Trabalho de conclusão de curso - GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA EM BIOTECNOLOGIA – Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2013.

VIEIRA, Andiará de Carvalho. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

WANG, Z. et. al., Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides. *Applied Clay Science*, [S.L.], v. 55, p. 125-130. Elsevier BV, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.003>

WEST, A. R. *Solide state chemistry and its applications*. Chichester, 1987.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Coll. and Int. Sci.:* Elsevier, v. 209, p. 172-184, 2014.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H. et. al., Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 187, p. 142-149. Elsevier BV, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.112>.

ZANONI, M.; YAMANAKA, H. *Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. Editora UNESP – Cultura Acadêmica, 2016.

ZHU, M. et al. “Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study”. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 120, n. 1-3, pg.163-171, 2005.

ANEXO I – Artigo Publicado

CuZnAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites as Adsorbents of Leather Dye Acid Red 357

RENATA DAIANE SULKOVSKI^{1,2}, MARILIZ GUTTERRES¹ and OSCAR WILLIAM PEREZ-LOPEZ²

Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Department of Chemical Engineering,
Rua Eng. Luiz Englert, s/n, 90040-040 Porto Alegre, RS, Brazil

¹ Laboratory for Leather and Environmental Studies – LACOURO

² Laboratory of Catalytic Processes – PROCAT

Abstract

Layered double hydroxides (LDHs) and mixed oxides derived from its calcination have been reported in the literature as promising adsorbent materials in the remediation of several environmental pollutants. Due to their physicochemical properties, adsorption capacity and simple thermal regeneration procedure, these materials are interesting alternatives to conventional adsorbents. In this context, this study presents the synthesis, characterization and the results obtained with calcined LDH of CuZnAl for the colour removal in water of Acid Red 357, an anionic dye used in leather dyeing. The solid was synthesised by the co-precipitation method and characterised by N₂ physisorption, X-ray diffractometry and Fourier transform infrared spectroscopy. The influence of contact time on the adsorption process, adsorbent dosage and the memory effect of the mixed oxide were evaluated. The results showed an 80% removal percentage for counting times over 90 minutes and the ability of the adsorbent to reconstruct the lamellar structure after adsorption.

INTRODUCTION

Layered double hydroxides (LDH), also known as anionic clays or hydrotalcite-like compounds, have been reported in the literature as efficient adsorbent materials, capable of removal of high percentages of various pollutants. LDH are two-dimensional layered materials derived from the mineral brucite (Mg(OH)₂) where a fraction of the divalent cations have been isomorphously replaced by trivalent cations.¹ Figure 1 illustrates the LDH structure, which can be represented by the general formula [M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂](Aⁿ⁻)_{x/m}•mH₂O, where M^{II} represents the divalent cation, M^{III} the trivalent cation and Aⁿ⁻ represents the interlamellar anion, which provides charge balance in the lamellar structure.² These materials are highly versatile and can be synthesised with different metals, both divalent (Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, ...) and trivalent (Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, ...).³

The calcination of LDH leads to lamellar destruction, turning the material into mixed oxides with general formula M^{II}_{1-x}M^{III}_xO_{1+1/2x}.⁴ Due to the high anion

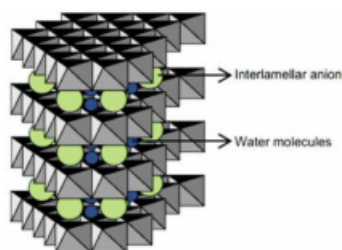


Figure 1. LDH structure.¹

exchange capacity, acid-base buffering capacity, high surface area, ease of regeneration and shape memory property, hydrotalcites and mixed oxides derived from their calcination are promising material for several environmental applications, mainly in the adsorption process.^{5,6}

Environmental impacts are caused by the release of contaminants in industrial wastewaters without proper treatment which results in damage to aquatic life: light attenuation, depletion of dissolved oxygen, eutrophication and toxicity.⁷ In the leather industry in particular, the dyeing step is responsible for the generation of high volumes of dyestuff containing wastewater. The dyeing process commonly uses acid dyes, direct dyes and basic dyes,⁸ where more than 90% of leathers are dyed with azo dyes and 5% of the dye applied in the process remains in the effluent.⁹ Different methods of decolouration have been used to treat these effluents, such as adsorption, ozonation, active sludge, photocatalysis and electrochemical oxidation.¹⁰

The adsorption method gains prominence over other techniques due to its low cost and high efficiency in removing contaminants.¹¹ Many adsorbent materials are employed in the adsorption process such as activated carbon, graphene, carbon nanotubes, zeolites, polymers and clays. LDH, also known as anionic clays, have gained prominence due to their low cost, high stability, low toxicity, reusability and facile synthesis.^{12,13}

In this context, this study presents the synthesis, characterisation and application of CuZnAl mixed oxide derived from ternary layered double hydroxides on the removal of Acid Red 357 (AR357), an azo dye used in the leather industry.