



**UFRPE UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**CAMILLA FERREIRA DA SILVA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AMARELO DE TARTRAZINA EM HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR CONTENDO NÍQUEL E ALUMÍNIO**

RECIFE

2023

**CAMILLA FERREIRA DA SILVA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AMARELO DE TARTRAZINA EM HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR CONTENDO NÍQUEL E ALUMÍNIO**

Monografia apresentada à banca examinadora da coordenação do curso de licenciatura em química, como parte dos requisitos para obtenção do título de licenciada em química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr. Ivoneide de Carvalho  
Lopes Barros

RECIFE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S586e

Silva, Camilla ferreira da  
ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AMARELO DE TARTRAZINA EM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR  
CONTENDO NÍQUEL E ALUMÍNIO / Camilla ferreira da Silva. - 2023.  
65 f. : il.

Orientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros.  
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,  
Recife, 2023.

1. HDL. 2. Adsorção. 3. Amarelo de tartrazina. I. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes, orient. II. Título

CDD 540

---

**CAMILLA FERREIRA DA SILVA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AMARELO DE TARTRAZINA EM HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR CONTENDO NÍQUEL E ALUMÍNIO**

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de licenciada em química.

Aprovada em: 22 de setembro de 2023

**Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros-Orientadora  
DQ/UFRPE

---

Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira- 1º Avaliador  
DQ/UFRPE

---

Prof. Dr. Mônica Freire Belian- 2º Avaliador  
DQ/UFRPE

*Dedico este trabalho aos meus pais, Ana Paula e Edvard, por sempre ensinarem que a educação é o bem mais importante e que ninguém será capaz de nos tirar isso.*

*Eu consegui!*

## AGRADECIMENTOS

Chega ao fim a jornada mais longa e trabalhosa que tive até o presente momento, a graduação é um caminho árduo e estar de mãos dadas com pessoas que amamos torna tudo mais fácil. A todos àqueles que estão lendo este trabalho, saibam que ninguém caminha sozinho e eu tive a sorte de ter as melhores pessoas ao meu lado, sendo assim, deixo aqui meus mais sinceros agradecimentos, não teria chegado até aqui sem o apoio de todos vocês.

Primeiramente, agradeço aos meus pais Ana Paula e Edvard, a quem carinhosamente chamo de “mamis” e “popis” por todo apoio ao longo da minha vida, pelas lições ensinadas, e por ter segurado minha mão nos momentos em que desabei. Vocês me mostraram o real sentido de amor, afeto e caráter e me tornaram o ser humano que sou hoje, essa conquista é por vocês e para vocês. Agradeço também a minha avó Nice e minha tia avó Salete por todo carinho e aconchego dignos de toda casa de vó.

Agradeço a segunda família que a ruralinda me presenteou, aos meus amigos do coração: Clara, Barbara, Assíria, Ismael, Isabelly, Marília e Lucas, a nossa convivência foi o alicerce emocional dessa graduação, obrigada pelo apoio, pelas noites sem dormir estudando e por serem pessoas incríveis e exemplos de seres humanos. À minha amiga Divanny pelos conselhos e enorme carinho dado de graça. Aos meus monitores e amigos, José Paulino e Alex Sandro, pelo conhecimento passado a mim e pela amizade genuína. Aos integrantes do meu grupo de pesquisa LAQUIMAT, Sebastião e Lhorenzo, a amizade de vocês tornou cada dia de trabalho no laboratório mais leve e divertido. Ao meu amigo de longa data Veronildo, você também fez parte dessa história, obrigada por ser sempre nós.

Agradeço também à professora Ivoneide Barros pela orientação e pelos momentos de escuta e compreensão que tornaram a nossa relação para além de apenas orientadora-aluna e sim uma amizade ao longo desses 3 anos trabalhando juntas.

“Só tem caranguejo esperto saindo desse manguezal.”

- Chico Science e Nação Zumbi

## RESUMO

O despejo inadequado de efluentes em rios e mares por indústrias de diversos segmentos, vêm causando grande impacto ambiental e influenciando diretamente diferentes ecossistemas aquáticos. Para remoção desses efluentes o processo mais empregado é a adsorção, que consiste em reter partículas na superfície de sólidos. Nesse sentido, este trabalho propôs o estudo cinético e variação dos parâmetros pH, concentração do corante e tempo de contato de adsorção do corante amarelo de tartrazina em solução aquosa. Para tanto foram utilizados como adsorventes os hidróxidos duplo lamelares (HDL) contendo Ni e Al nas razões 1; 0,5 e 0,25, nomeados como HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, respectivamente, intercalados com o ânion tereftalato, os quais foram preparados via coprecipitação em pH controlado. HDL é um composto do tipo hidrotalcita de fórmula geral  $[M^{2+(1-x)}M^{3+x}(OH)_2]^{x+}A^{-x/n} \cdot m \cdot H_2O$ . Resultados de DRX confirmaram a formação dos HDLs através dos planos (003) e (110), sendo que os espectros de FTIR apresentaram bandas características de hidroxila entre 3200-3600 cm<sup>-1</sup>, bem como absorção em 1600cm<sup>-1</sup>, e banda de 800-860 cm<sup>-1</sup> relacionadas ao ânion tereftalato. Ademais, foi realizada a determinação do ponto de carga zero (PCZ) a partir do método dos 11 pontos, sendo obtidos os valores de 5.51, 5.31 e 6.67 para os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>. Na análise da influência do pH inicial do meio, os três HDLs produzidos demonstraram maior eficiência em pH ácido igual a 2. Ensaio de adsorção envolvendo o tempo de contato demonstraram que os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> atingiram o máximo de remoção do corante, alcançando valores acima de 90% em solução de 40 e 80 mg/L do contaminante, e acima de 30% para 160mg/L. com tempo de contato a partir dos 120 minutos para as concentrações de 40,80 e 160 mg/L. Enquanto para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, o tempo de contato foi a partir de 240 minutos, obtendo remoção acima de 50% para as respectivas concentrações. Avaliando a influência da temperatura, foi observado que o aumento da temperatura de ~29°C para 50°C promoveu um aumento da remoção do corante na solução com todos os adsorventes sendo um indicativo de processo endotérmico. Por fim, no estudo cinético, o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo de adsorção do corante amarelo de tartrazina em meio aquoso é comandado por quimissorção.

**Palavras-chave:** HDL, Adsorção, Amarelo de tartrazina.



## ABSTRACT

The inadequate dumping of effluents into rivers and seas by industries from different segments has caused great environmental impact and directly influenced different aquatic ecosystems. To remove these effluents, the most commonly used process is adsorption, which consists of retaining particles on the surface of solids. In this sense, this work proposed the kinetic study and other adsorption parameters of tartrazine yellow dye in aqueous solution. For this purpose, lamellar double hydroxides (LDH) containing Ni and Al in ratios 1; 0.5 and 0.25, named as HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> respectively, intercalated with the terephthalate anion, which were prepared via coprecipitation at pH controlled. HDL is a hydrotalcite-type compound with the general formula  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{-x/n} m.H_2O$ . XRD results confirmed the formation of HDLs through (003) and (110) reflections, and the FTIR spectra showed characteristic hydroxyl bands between 3200-3600 cm<sup>-1</sup>, as well as absorption at 1600cm<sup>-1</sup>, and 800- 860 cm<sup>-1</sup> related to the terephthalate anion. Furthermore, the Point of zero charge (PZC) was determined using the 11-point method, obtaining values of 5.51, 5.31 and 6.67 for HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>. In analyzing the influence of the initial pH, the three HDLs produced demonstrated greater efficiency at an acidic pH equal to 2. Adsorption tests involving contact time demonstrated that HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> and HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> reached maximum dye removal, reaching values above 90% in solutions of 40 and 80 mg/L of contaminant, and above 30% for 160mg/L. with contact time starting at 120 minutes for concentrations of 40,80 and 160 mg/L. While HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> the contact time was from 240 minutes, obtaining removal above 50% for the respective concentrations. Evaluating the influence of temperature, it was observed that increasing the temperature from ~29°C to 50°C promoted an increase in the removal of the dye in the solution, with all adsorbents being indicative of an endothermic process. Finally, in the kinetic study, the model that best fit the experimental data was the pseudo-second order model, indicating that the process of adsorption of the tartrazine yellow dye in an aqueous is controlled by chemisorption.

**Key words:** LDH, Adsorption, tartrazine yellow.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral.....	12
2.1 Objetivos específicos.....	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
3.1 Poluição ambiental.....	13
3.2 Poluição aquática.....	13
3.3 Corantes.....	14
3.3.1 Remoção.....	17
3.4 Adsorção e adsorventes.....	18
3.4.1 pH e ponto de carga zero (PCZ).....	20
3.4.2 Temperatura.....	21
3.4.3 Tempo de contato.....	21
3.4.4 Cinética da adsorção.....	22
3.5 Hidróxido duplo lamelar (HDL).....	24
3.5.1 Estrutura.....	24
3.5.2 Síntese.....	28
3.6 HDL e adsorção.....	30
4 METODOLOGIA.....	32
4.1 Lista de reagentes.....	32
4.2 Síntese do HDL.....	32
4.3 Caracterização dos adsorventes HDL NiAl.....	33
4.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	33
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.3.3 Termogravimetria.....	33
4.3.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	33
4.3.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	33
4.4 Ensaio de adsorção.....	34
4.4.1 Preparo das soluções utilizadas para obtenção da curva analítica.....	34
4.4.2 Avaliação da influência do pH inicial do meio.....	34
4.4.3 Tempo de contato.....	34
4.4.4 Influência da temperatura.....	35
4.4.5 Estudo cinético.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Síntese dos HDLNiAl.....	37
5.2 Difração de raio-X (DRX).....	38
5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	39
5.4 Termogravimetria.....	41
5.5 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	41
5.6 Ponto de carga zero (PCZ).....	42

5.7.1 Influência do pH inicial.....	44
5.7.2 Tempo de contato.....	47
5.7.3 Influência da temperatura.....	51
5.7.4 Estudo cinético.....	53
5.7.5 Comparação com outros adsorventes.....	56
6 CONCLUSÕES.....	58
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	59
8 REFERÊNCIAS.....	60

## 1 INTRODUÇÃO

No cenário ambiental atual, a poluição aquática tem sido uma grande preocupação, devido a enorme quantidade de efluentes descartados de maneira inadequada em rios e mares, causando grandes danos ao ecossistema aquático, além de impactar diretamente setores da sociedade, como a economia e a saúde. Esses efluentes podem ter origem inorgânica, como rejeitos de minérios, que possuem metais pesados em sua composição, ou orgânica, como a classe dos corantes, que devido a sua coloração intensa, necessitam de atenção especial, pois dificultam a passagem de raios solares, diminuindo a produção de oxigênio, ocasionando o desequilíbrio do ecossistema aquático. (Benkhaya *et al*, 2020)

Visando a purificação efetiva de corpos d'água contaminados a fim de conter a ocorrência da eutrofização, várias técnicas de separação, incluindo física, química e métodos biológicos foram desenvolvidas no passado recente para a remoção de corantes em água. Dentre os processos físicos existentes, a adsorção destaca-se como uma alternativa viável, sendo um método simples e de baixo custo. A adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste em reter partículas na superfície de um sólido. (Nascimento, 2020) Diversos adsorventes são utilizados para esta técnica, sendo preferível os que possuem maior área superficial, tais como o carvão ativado e as argilas.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são amplamente utilizados em processos de adsorção de corantes, obtendo taxas de remoção acima de 90% (Lafi *et al*, 2015; EDANÑOL *et al*, 2008; Zubair *et al*, 2018; Sá *et al*, 2013). Eles constituem materiais argilosos, do tipo hidrotalcita, que possui fórmula geral  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2] A^{-}_{x/n} m.H_2O$ , onde o  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  correspondem aos íons metálicos com carga divalente e trivalente, respectivamente, que estão coordenados às hidroxilas nas lamelas. Já o  $A^{-}$  é o ânion de compensação, que forma, juntamente com moléculas de água, a região interlamelar, visando o balanceamento das cargas. Os HDLs possuem lamelas do tipo brucita onde é formada uma rede de octaedros ligados, com as hidroxilas nos vértices e o metal di ou trivalente no centro (CREPALDI E VALIM, 1999).

Sendo assim, neste estudo foi proposto a síntese de HDLs contendo níquel e alumínio em variadas razões Ni/Al = 0,5; 1 e 0,25, intercalados com o ânion tereftalato, utilizando o método da coprecipitação em pH controlado, para ser aplicado como adsorvente do corante alimentício amarelo de tartrazina em meio aquoso. O intuito foi obter adsorventes de baixo custo e fácil síntese, com eficácia para a remoção de efluentes em água, em especial os corantes alimentícios e/ou têxteis, que causam grandes danos ao meio ambiente e a vida humana.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Realizar estudo de adsorção do corante amarelo de tartrazina em solução aquosa empregando adsorvente do tipo hidróxido duplo lamelar contendo níquel e alumínio.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares compostos por íons alumínio e níquel intercalados com ânion tereftalato ; pelo método da coprecipitação em pH controlado
- Caracterizar os adsorventes preparados utilizando as técnicas de difração de raio-X (DRX), análise térmica (TGA e DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e fisissorssão de N<sub>2</sub>, além da determinação do ponto de carga zero (PCZ), para avaliar as características do material.
- Avaliar a capacidade adsortiva dos HDLs compostos por alumínio e níquel no processo de adsorção do corante amarelo de tartrazina em solução aquosa.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Poluição ambiental

A poluição ambiental caracteriza-se como qualquer atividade capaz de causar danos ao meio ambiente. A poluição resultante de atividades antrópicas tem preocupado a sociedade como um todo. Assim, grande parcela da sociedade, tem buscado minimizar os impactos que o descarte inadequado de poluentes causa na natureza, a fim de melhorar as condições de saúde humana e a preservação da fauna e flora.

#### 3.2 Poluição aquática

A água é um recurso renovável que está presente em diversas ações realizadas pelos seres vivos, como agricultura e atividades domésticas, sendo imprescindível para sua sobrevivência. A poluição deste recurso é um problema de escala global que afeta diversos setores da vida humana, como a economia e principalmente sua saúde.

As fontes de poluição da água podem ser identificadas fazendo associação com a liberação dos efluentes, que podem ser de origem doméstica, agrícola, de resíduos farmacêuticos, e ainda industrial. Efluentes são despejos líquidos oriundos de diversas ações humanas, e os que mais causam preocupação são aqueles que contêm resíduos orgânicos e/ou inorgânicos tóxicos, como aminas aromáticas e metais potencialmente tóxicos como Zn, Cd, Pb, Cr, Co, Cu. (Santos *et al*, 2006; Evans *et al*, 2019; Sirés e Brillas, 2012)

Os fatores que determinam a poluição de um recurso hídrico são, o pH, a condutividade e a coloração. Este último torna-se um importante meio de constatação visível e rápida, visto que, alguns efluentes produzem esse efeito causado pelos, corantes, que pertencem a classe de contaminantes orgânicos. Dessa forma, o descarte de corantes, sem tratamento devido, em rios e mares torna-se motivo de grande atenção por parte da sociedade. Isto porque a pigmentação causa grande impacto na fauna e flora aquática impedindo a passagem dos raios solares e diminuindo a produção fotossintética e, por consequência, a produção de oxigênio. Isto traz prejuízo aos organismos aquáticos, podendo causar danos nas guelras e brânquias destes, como também a perturbação de locais utilizados para desovas, desestabilizando diversos ecossistemas. Ademais, pode causar uma possível intoxicação de indivíduos que possuem sua subsistência baseada nesses corpos hídricos contaminados. (ROBSON *et al*, 2001)

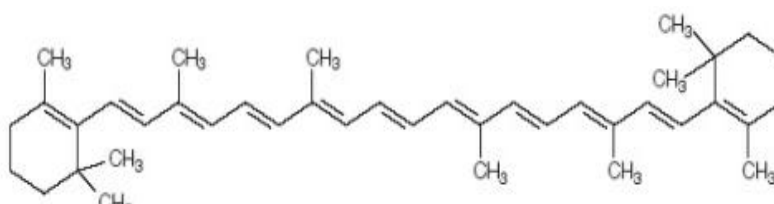
A legislação vigente no país, através do CONAMA nº 357/05, estabelece padrões para tratamento de águas contaminadas com efluentes, classificando as águas presentes no território nacional em doces, salinas e salobras. De acordo com a resolução, o efluente não pode alterar a cor verdadeira do respectivo corpo hídrico, sendo assim, a coloração do efluente deve ser desde virtualmente ausente (não apresentar odor, paladar e ser imperceptível à visão) como o caso das águas salinas e salobras, até o valor máximo de 75 mg Pt/L (miligramas de platina por litro, utilizada para medição de cor de luz transmitida através de líquidos) para águas doces. Por outro lado, a portaria no 518 de 25/03/2004 estabelece um limite de cor aceitável da água, sendo de 15 mg Pt/L para água potável. Dessa forma, ressalta-se a necessidade premente do tratamento desses efluentes para que as indústrias se adequem às normas vigentes pela legislação brasileira (PAIVA, 2011)

### 3.3 Corantes

Os corantes são substâncias que possuem a capacidade de pigmentar diversas superfícies unindo-se a elas através de interações de Van Der Waals, de ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Uma característica em comum desses compostos é a capacidade de absorver radiação dentro do espectro do visível devido aos grupos cromóforos como azo, nitro, nitroso, aromáticos, e aos auxocromos como etóxi, metóxi, hidróxi, etilo. (GUARATINI,1999) Isto possibilita uma gama de cores que podem ser detectadas pelo olho humano cujo comprimento de onda varia de 400nm a 700nm.

Os corantes podem ser naturais, como o beta-caroteno (figura 1) e sintéticos, como o vermelho ácido ( ZUBAR *et al.*, 2017).

Figura 1: Estrutura química do beta-caroteno. (GUARATINI,1999)

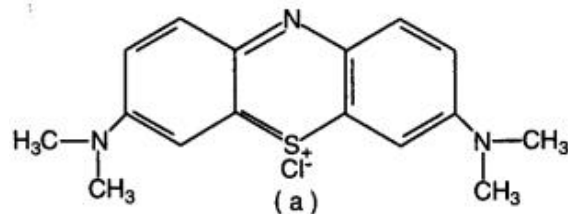


Fonte: Guaratini, 1999.

Essas substâncias podem ser categorizadas de acordo com os grupos cromóforos e os heteroátomos presentes na sua estrutura (HASSANI *et al.*,2020; NAYAK *et al.*,2017; SILVA *et al.*, 2014), sendo, portanto, classificados como:

Os corantes catiônicos são derivados de aminas. No processo de fixação, os cátions migram para as cargas negativas que estão contidas na fibra celulósica. Um exemplo desta classe de corante é o azul de metileno. (Figura 2)

Figura 2: Estrutura química do azul de metileno.

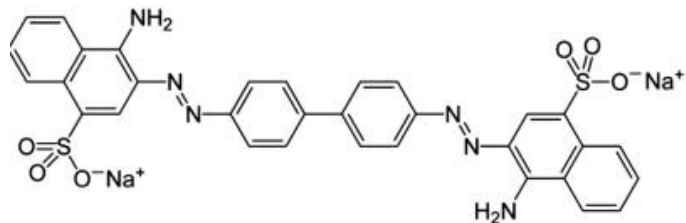


Fonte: Longhinotti, 1996.

Corantes aniônicos são corantes solúveis em águas e amplamente utilizados para o tingimento de tecidos com variadas estruturas. Podem ser ácidos, diretos ou reativos.

Corantes diretos são aqueles que possuem afinidade com fibras de celulose e contém em sua estrutura molecular grupos azo, ftalocianina, oxazina, estibeno. Um exemplo desta classe é o corante vermelho do congo. (figura 3)

Figura 3: Estrutura química do vermelho do congo.

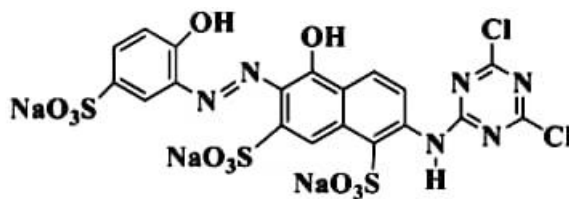


Fonte: Lafi *et al*, 2015.

Os corantes reativos possuem grupos reativos que se ligam facilmente a fibras, também contém brilho e grande variedade de cores. Os principais grupos reativos são clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. Um exemplo desta classe de corantes é o vermelho reativo 6. (Figura 4)

Figura 4: Estrutura química do vermelho reativo 6.

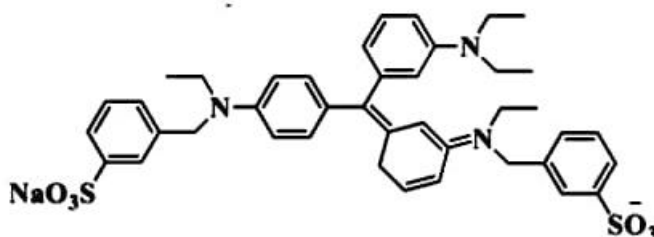




Fonte: Benkhaya *et al*,2020.

Os corantes ácidos possuem até três grupos sulfônicos, geralmente utilizados para o tingimento de fibras proteicas como lã e seda. Um exemplo desta classe de corante é o violeta 17. (Figura 5)

Figura 5: Estrutura química do violeta 17.



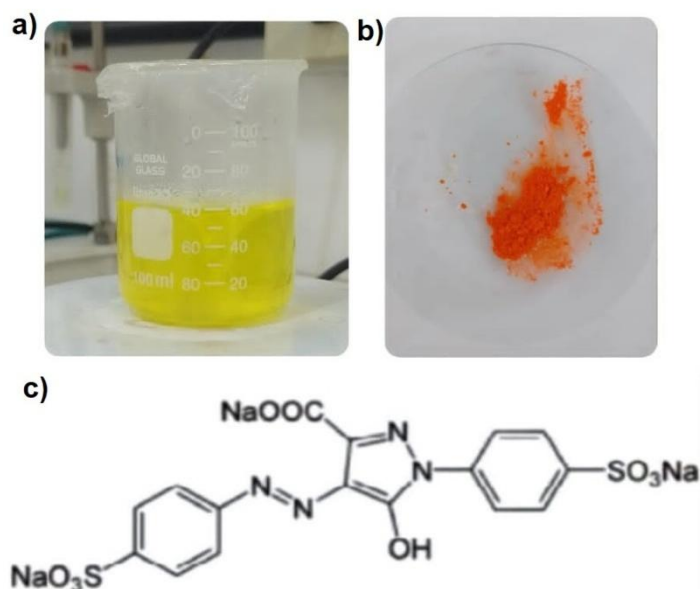
Fonte: Benkhaya *et al*,2020.

Por fim, os corantes azóicos possuem em sua estrutura molecular um ou mais grupos azo, ou seja,  $-N=N-$  ligado à aromáticos. Um exemplo desta classe é o corante alimentício amarelo de tartrazina.

A classe de corantes azo são responsáveis por cerca de 60 a 70% dos pigmentos utilizados atualmente (Anatásio *et al*, 2016), e geralmente são encontrados nas cores amarelo, laranja e vermelho, sendo cores bem vivas e brilhantes. Esses corantes possuem em sua estrutura molecular um ou mais grupos azo, ou seja,  $-N=N-$  ligado à aromáticos, podendo ser diazo, triazo e assim sucessivamente. Um exemplo desta classe é o corante amarelo de tartrazina, amplamente utilizado na indústria cosmética, alimentícia e farmacêutica em produtos como sucos, bolos, gelatinas, e medicamentos de uso externo e interno. Ele é um pó que possui coloração amarela intensa e boa estabilidade à luz e variações de pH. (Figura 6a,6b e 6c). O corante amarelo de tartrazina é comercialmente nomeado como CI 19140, e aparece nos rótulos de produtos alimentícios como aditivo na sigla INS 102. Devido aos seus efeitos alérgicos em humanos, a resolução nº 572 de 5 de abril de 2002 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) determina que o consumidor seja alertado da presença do Amarelo Tartrazina, porém, o aviso vale somente para medicamentos, deixando de fora

alimentos e cosméticos.

Figura 6: (a) Solução do corante amarelo de tartrazina; (b) Pó do corante amarelo de tartrazina; (c) Estrutura química do corante amarelo de tartrazina.

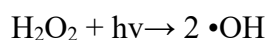


### 3.3.1 Remoção de corantes

A maioria dos corantes catiônicos e aniônicos orgânicos são altamente estáveis e portanto, não são facilmente biodegradáveis. Todos os anos, cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas de corantes são descarregados de diferentes indústrias (Zubair et al, 2017). Em consequência do descarte inadequado de corante em corpos hídricos, a busca por formas eficazes de remediação da água vem ganhando espaço. (Daudet *al*, 2019). Existem diversos processos de remoção destes efluentes em água, visando a sobrevivência de todo ecossistema aquático e qualidade de vida dos seres humanos que dependem deste recurso. Dentre eles, os principais são: (ANATÁSIO, 2017; NOGUEIRA, 2007; SOUZA, 2013)

**Biodegradação:** Este é um processo de degradação que utiliza microrganismos decompositores como bactérias e fungos para biodegradar efluentes de origem orgânica, podendo ocorrer de forma aeróbia (com a presença de oxigênio) ou anaeróbia (na ausência de oxigênio).

**Fotodegradação:** Processo que consiste na degradação de efluentes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , a partir do tratamento realizado com luz ultravioleta e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , essa reação irá resultar em radicais hidroxí que serão responsáveis por oxidar o material a ser tratado.



Processo Fenton: Considerado um POA (Processo de oxidação avançado), este processo baseia-se no potencial que os íons ferro possuem de gerar radicais hidroxilados na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estes radicais são altamente oxidantes sendo capazes de oxidar a matéria orgânica do efluente.



Adsorção: Neste processo, ocorre uma retenção das partículas de um fluido em uma superfície sólida.

### 3.4 Adsorção e adsorventes

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual fluídos líquidos ou gasosos, ficam retidos na interface de sólidos porosos. Por se tratar de um fenômeno de transferência de massa, quanto maior a superfície por unidade de massa do sólido, maior a concentração de massa retida. Essa é a razão porque, os materiais porosos são os mais utilizados para esse processo.

A adsorção tornou-se um método amplamente utilizado para a remediação de águas residuais e tratamento de afluentes, visto apresentar diversos benefícios como, eficiência de remoção e ampla aplicabilidade, pois pode remover uma variedade de corantes, sejam eles sintéticos ou naturais, em diversas situações; sem falar na capacidade de regeneração, associada aos mais variados adsorventes que possuem a capacidade de regeneração permitindo o reuso por vários ciclos de adsorção, sendo vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental. Outro fator é a facilidade de operação, visto que sistemas de adsorção são de fácil operação e montagem, associado ao baixo consumo de energia necessário para o funcionamento do sistema. Ademais, vale ressaltar a alta seletividade, visto que é possível ter adsorventes para remoção de poluentes específicos, além da menor geração de subprodutos, o que ajuda a reduzir potenciais impactos ambientais. Apesar de suas vantagens, é importante considerar os desafios associados à adsorção, como a seleção do adsorvente adequado, a saturação do material e a disposição adequada de resíduos adsorventes após o uso. A escolha do material adsorvente ideal deve depender das características do corante e das condições da água a ser tratada.

Este processo ocorre de forma espontânea e envolve dois elementos, o adsorvato, material que irá se acumular na interface do sólido, e o adsorvente sólido que possui a interface onde o adsorvato será retido. (Nascimento, 2020). Segundo DO (2018), a adsorção

ocorre por três mecanismos primordiais, o estérico, no que diz respeito à distribuição dos poros na superfície do material e como estes irão preferir acomodar certas partículas ao invés de outras, devido às suas dimensões. O segundo mecanismo é o de equilíbrio, diz respeito às habilidades de diferentes adsorvatos em acomodar diferentes partículas em sua superfície, envolvendo fatores como concentração e temperatura. E por último, o mecanismo cinético, que envolve a taxa de difusão das partículas entre os poros do material adsorvente e como cada sistema adsorvato-adsorvente terão particularidades quanto ao tempo e a difusividade das partículas.

Diversos materiais porosos são utilizados como adsorventes devido a sua área de superfície elevada. O mais comumente utilizado é o carvão ativado, devido à facilidade de síntese, baixo custo e operação, podendo ser preparado a partir de sementes e cascas de resíduos orgânicos. No trabalho de Gautam e colaboradores (2015), utilizando carvão ativado de *Lantana Camara L*, obteve 99,2% de remoção do corante amarelo de tartrazina pelo método de adsorção. Outro material amplamente utilizado são as argilas, como as zeólitas, material argiloso natural ou sintético que pode ser modificado de acordo com a necessidade do adsorvato. Mohamed e colaboradores (2020) obtiveram com sua zeólita modificada com ferro 99,6% de remoção do corante fucsina.

Dependendo da interação entre adsorvente e adsorvato, a adsorção pode ser categorizada, quanto a sua intensidade, em quimissorção e fisissorção (quadro 1)

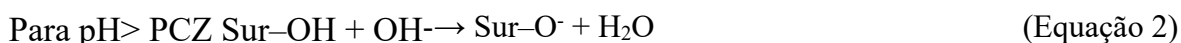
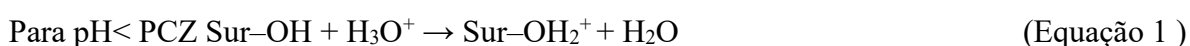
Quadro 1: Principais aspectos da fisissorção e quimissorção.

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não é um processo específico	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons	Transferência de elétrons a partir da formação de ligações entre adsorvente e adsorvato

Diversos fatores podem influenciar no processo de adsorção, como pH, temperatura, tempo de contato, cinética, entre outros. O estudo para modular esses parâmetros, é de extrema importância, especialmente para aplicações em escala industrial do adsorvente.

#### 3.4.1 pH e ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero surge como um índice importante na avaliação da influência do pH no processo de adsorção, pois é este que determina a capacidade que uma superfície possui de se tornar negativa ou positivamente carregada. O pH é capaz de determinar as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato, bem como o grau de distribuição das espécies químicas, sendo que o PCZ permite encontrar um valor cuja carga líquida do adsorvente é constante, ou seja, quando a concentração superficial dos sítios ativos positivos se iguala a dos sítios negativos. Para que a adsorção ocorra de forma satisfatória é necessário que a carga do adsorvente e do adsorvato sejam opostas, sendo assim, quando o pH do meio possui um valor abaixo do PCZ encontrado, a superfície tende a tornar-se mais positiva, favorecendo a adsorção de ânions. Da mesma forma, quando o pH do meio está acima do valor do PCZ, a superfície tende a tornar-se mais negativa, favorecendo a adsorção de cátions (KOMULSKI *et al*, 2016). Segundo Delgado e colaboradores (2008), nos HDLs isso pode ser pelo fato das hidroxilas presentes nas lamelas do hidróxido duplo lamelar estarem parcialmente reativas devido as cargas positivas dos metais, em especial os metais trivalentes, que a circundam, podendo ser protonada e/ou desprotonada, conforme as seguintes reações:



Onde, Sur= Superfície do adsorvente

Para determinação do ponto de carga zero existem diferentes métodos, porém, o mais comumente utilizado é o método dos 11 pontos. Este método permite que seja testada uma grande faixa de pH. Para a determinação do PCZ de um adsorvente natural como a casca de mamão, Freitas e colaboradores (2015) prepararam 11 béqueres contendo 50mg do adsorvente e 50mL de solução aquosa com valores de pH variando de 1 a 11. Após o tempo pré-determinado, foram medidos os pHs iniciais e finais das soluções, obtendo os valores de pH finais do adsorvente para cada um dos 11 valores iniciais. Para a obtenção do ponto de carga

zero do adsorvente, foi realizada uma média aritmética dos pontos em que o pH final se mantém constante, obtendo a média de 5.36.

### 3.4.2 Temperatura

Durante o processo de adsorção, o efeito da temperatura interfere diretamente na velocidade da reação, aumentando a energia cinética do adsorvato bem como sua mobilidade, podendo assim aumentar a difusão das partículas na interface sólido-líquido do adsorvente. Em geral, a temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O primeiro está relacionado com a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda a camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, já que o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução (Nascimento, p. 32, 2020). O segundo efeito relacionado ao aumento da temperatura, diz respeito à desobstrução dos poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DEMIRBAS, 2006). A partir do aumento da temperatura Lafi e colaboradores (2016) obtiveram um aumento de 92% para 94% de remoção do corante vermelho do congo na superfície de HDL contendo magnésio e alumínio. O incremento da remoção do contaminante com o aumento da temperatura pode ser um indicativo de processo endotérmico, onde o aumento da energia fornecida favorece a reação de adsorção. Chen e colaboradores (2019) obtiveram tendências semelhantes utilizando HDL contendo cobalto e alumínio, apresentando um aumento da remoção do corante vermelho do Congo, a partir da elevação da temperatura de 19 °C para 40 °C. A partir de cálculos termodinâmicos, houve a confirmação de que o processo de adsorção era de fato endotérmico, apresentando  $\Delta H$  com valor positivo igual a +13,35 kJ/mol.

### 3.4.3 Tempo de contato

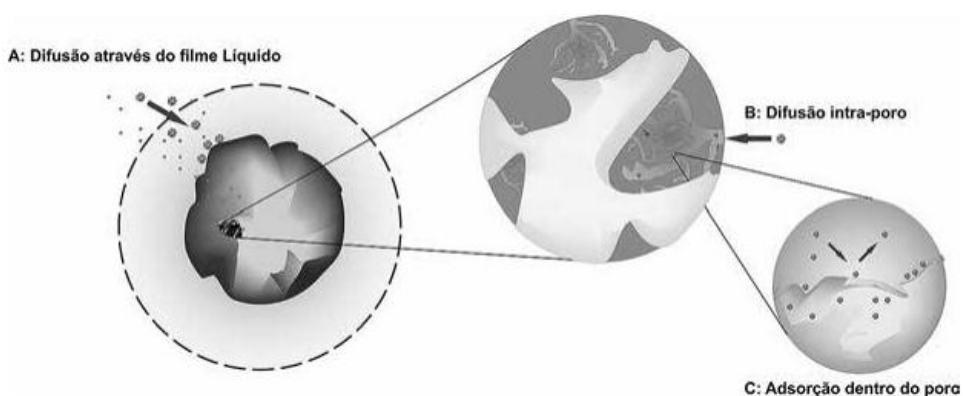
O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato. A determinação do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato permite obter também a quantidade de tempo necessário para o adsorvente reter a maior quantidade possível de partículas do adsorvato na sua superfície até que a quantidade de adsorvato na fase líquida permaneça constante e o sistema alcance o equilíbrio, sendo de extremo interesse, àqueles que consigam remover maior quantidade de adsorvato em menos tempo, principalmente quando trata-se de fins industriais. Grover e colaboradores (2019) obtiveram tempo de contato de 60 minutos para que o sistema atingisse o equilíbrio cinético,

ao empregar HDLs contendo os metais zinco e alumínio na remoção do corante vermelho do congo (CR), obtendo 98% de remoção do corante. Com o uso de HDL contendo magnésio e alumínio na adsorção do vermelho do congo, Lafi e colaboradores (2016), relataram tempo de contato de 20 minutos para concentração inicial do corante de 20 a 80 mg/L, enquanto para concentrações iniciais de 120 a 160 mg/L houve um incremento no tempo de contato necessário para 140 minutos.

#### 3.4.4 Cinética da adsorção

A cinética de adsorção se refere ao estudo da velocidade com que ocorre este processo, ou seja, como a quantidade de substância adsorvida em uma superfície varia ao longo do tempo. Esse estudo é importante para entender como as moléculas adsorvidas interagem com a superfície do material adsorvente e como a taxa de adsorção é influenciada por diferentes fatores. Segundo Ho e Mackay (1999), o mecanismo de adsorção pode ocorrer em três etapas, sendo a primeira a transferência de massa externa, que corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula. A segunda etapa corresponde a difusão no poro, a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros. E por fim, a difusão na superfície que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro. (Figura 7)

Figura 7: Esquema das etapas do mecanismo de adsorção.



Autor: Nascimento, 2020.

A dinâmica do processo de adsorção pode ter seu mecanismo interpretado a partir de modelos cinéticos, os mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são equações lineares capazes de descrever o comportamento do mecanismo de

adsorção, indicando a presença de fisissorção ou quimissorção no comando do processo de adsorção.

#### Modelo de pseudo-primeira ordem

Este modelo pode ser descrito através da equação de Lagergren que é utilizada para descrever o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida e para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, têm-se também que a taxa de adsorção é proporcional à força motriz de adsorção ( $q_e - q_t$ ) (Ho e Mckay, 1998).

$$dq/dt = k_f (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 3})$$

$q_t$  é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_e$  é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$k_f$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ );

$t$  é o tempo de contato (min).

Integrando a equação definindo as condições iniciais em  $q_t=0$  para  $t=0$  e  $q_t=q_e$  para  $t=t$ , tem-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f t \quad (\text{Equação 4})$$

Após rearranjar a equação em uma equação cinética não-linear de pseudo-primeira ordem, obtém-se a equação:

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-k_f t}] \quad (\text{Equação 5})$$

#### Modelo de pseudo-segunda ordem

Neste modelo a taxa de adsorção depende do quadrado da força motriz de adsorção ( $q_e - q_t$ ), seguindo a equação abaixo (Ho e Mckay, 1999): (Equação 4)

$$dq/dt = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,  $k_s$  é a constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ).

Integrando a equação, com as condições iniciais  $q_t=0$  para  $t=0$  e  $q_t = q_t$  para  $t=t$ , o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é:

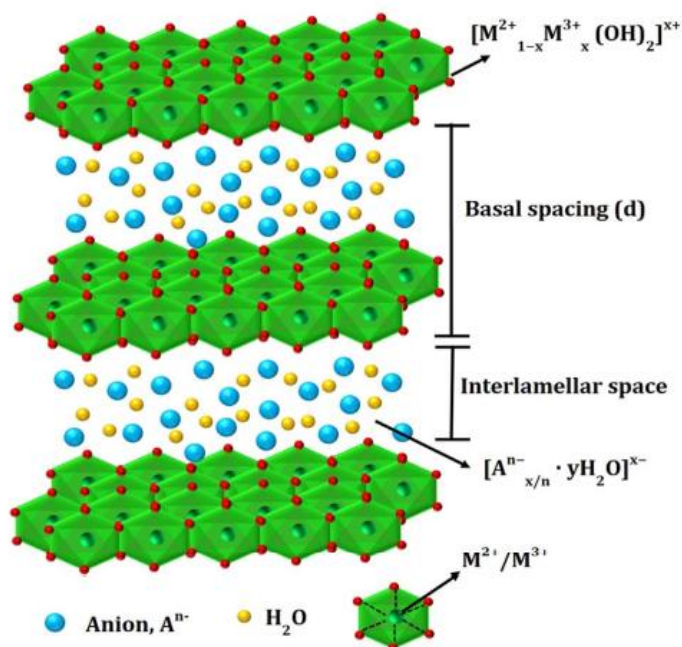
$$1/t = 1/k_s q_e^2 + (1/q_e) \cdot t \quad (\text{Equação 7})$$



### 3.5 Hidróxido duplo lamelar (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares são minerais da família das argilas aniônicas. Este termo é utilizado para denominar HDLs sintéticos ou naturais que possuem em seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Os HDLs foram primeiramente sintetizados nos anos de 1930 por Feitknecht ao diluir soluções de sais metálicos com base, tendo ganhado força posteriormente durante a segunda guerra mundial. Outro termo conhecido para designar HDLs é “compostos do tipo hidrotalcita”, uma vez que a hidrotalcita possui cátions  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  em suas lamelas e o ânion carbonato intercalado. (CREPALDI e VALIM, 1999) Sua fórmula geral é:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} nH_2O$ , onde:  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são cátions metálicos divalente e trivalente, respectivamente e  $A^{m-}$  corresponde ao ânion intercalado no domínio interlamelar. A lamela tipo brucita possui como tamanho cerca de 4,5 a 4,8Å, já o tamanho correspondente ao domínio interlamelar depende da dimensão e da orientação das espécies intercaladas, do grau de hidratação e da interação entre a lamela e o ânion. (Figura 8)

Figura 8: Representação estrutural do hidróxido duplo lamelar.



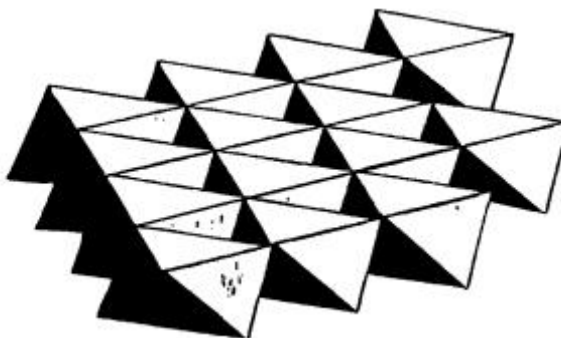
Fonte: Mishra *et al.*, 2018.

#### 3.5.1 Estrutura

O termo hidróxido duplo lamelar refere-se a características estruturais do mineral, que consiste em camadas neutras com estruturas do tipo brucita,  $Mg(OH)_2$ , onde os cátions de

magnésio estão localizados no centro de octaedros, possuindo em seus vértices ânions hidroxila. Pode haver a substituição de cátions presentes na lamela, bem como os ânions do domínio interlamelar, mas a estrutura do tipo brucita se mantém. (Figura 9)

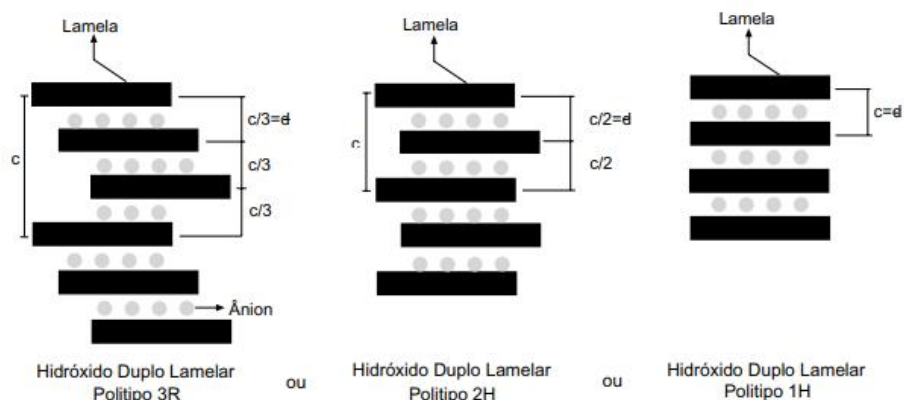
Figura 9: Representação estrutural da lamela tipo brucita.



Fonte: CREPALDI E VALIM, 1998.

Na literatura encontram-se classificados comumente dois tipos de sistemas cristalinos onde os HDLs são classificados, como o romboédrico, cujo parâmetro “c” da célula hexagonal corresponde a três vezes o espaçamento basal (lamela + ânion interlamelar), pertencendo ao grupo  $R_3m$ . Neste caso, o número 3 corresponde a quantidade de lamelas presentes na célula unitária, o R representa o sistema cristalino e “m” a sequência de empilhamento das lamelas. O segundo grupo é o hexagonal com o parâmetro “c” igual a duas vezes o espaçamento basal e por consequência pertencente ao grupo espacial  $P6_3mm$ . Ainda há um terceiro grupo derivado do sistema hexagonal, denominado 1H, onde o parâmetro “c” é igual ao espaçamento basal. (CREPALDI e VALIM, 1998) (Figura 10). Os planos tipo brucita podem gerar politipos diferentes, a partir de diferentes sequências de empilhamento, podendo ser 1H, 2H, 3R<sub>1</sub>, 3R<sub>2</sub>, entre outros. A desidratação de HDLs podem gerar alteração no politipo a qual o material pertence, a exemplo de HDLs que contém o ânion tereftalato em seu espaço interlamelar, a retirada das moléculas de água pode mudar a orientação do mesmo na estrutura, alterando assim o politipo. (NANGOI *et al*, 2015)

Figura 10.: Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: CREPALDI E VALIM, 1998.

### Composição de cátions

Uma ampla variedade de combinações pode ser realizada e ainda sim as características morfológicas do HDL irão ser mantidas. Diversos cátions metálicos podem ser utilizados, como,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , como divalentes e trivalentes respectivamente, desde que a razão metálica  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  varie na faixa de 1 a 8. (WU *et al*, 2018). De acordo com Crepaldi e Valim (1998) íons de carga positiva tetravalente e monovalente como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  também já foram reportados na formação de HDLs, bem como, além de dois, três cátions metálicos na estrutura lamelar do HDL, como apresentado na Tabela 1 algumas composições de cátions bivalentes e trivalentes reportados na obtenção de HDLs.

Tabela 1: Combinação de cátions divalentes e trivalentes que produzem HDLs.

Divalentes	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Ni}^{3+}$	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}$
$\text{Mg}^{2+}$	x	x	x				x		
$\text{Ni}^{2+}$	x	x	x	x		x			
$\text{Zn}^{2+}$	x		x						
$\text{Cu}^{2+}$	x		x						
$\text{Co}^{2+}$	x			x					x
$\text{Mn}^{2+}$	x			x	x			x	
$\text{Fe}^{2+}$	x	x							
$\text{Cu}^{2+}$	x								
$\text{Li}^*$	x								

Fonte: Crepaldi e Valim, 1998.

Segundo Mishra e colaboradores (2018) para que ocorra a substituição de cátions nas lamelas, é importante que os cátions bivalentes envolvidos possuam raio iônico entre 0,65 e 0,8 Å, e os cátions trivalentes, raios iônicos entre 0,62 e 0,69 Å (tendo como exceção o  $\text{Al}^{3+}$  com raio iônico de 0,5 Å). Essas condições devem ser satisfeitas para que a estrutura octaédrica do HDL seja mantida. Se o raio de um dos cátions metálicos estiverem muito acima da faixa desses valores, a coordenação octaédrica será perdida pela abertura de um lado do octaedro no domínio interlamelar, levando a coordenação adicional com uma molécula de água interlamelar. Neste caso, a simetria em torno do metal é reduzida de  $D_{3d}$  para  $C_{3v}$  sendo este comportamento observado em minerais dos grupos hidrocalumita (Mishra *et al*, 2018). As combinações contendo alumínio e outro metal divalente já são amplamente descritas na literatura, tais como zinco e alumínio (Chilukotiet *al*, 2019); cobalto e alumínio (Chen *et al*, 2019).

#### Relação metálica

A razão metálica do hidróxido duplo lamelar diz respeito a proporção entre cátion divalentes e trivalentes na estrutura do material, sendo descrita da seguinte forma:

$$X = M^{2+} / (M^{2+} + M^{3+})$$

Onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  diz respeito ao número de mols dos cátions di e trivalentes, respectivamente. O valor de x, determina a densidade de carga na lamela dos HDLs, tendo influência sobre as propriedades dos materiais como cristalinidade e capacidade de troca iônica. O aumento desta razão pode levar a diminuição da cristalinidade do material, cujo valor de x considerado ideal está na faixa entre 0,2 e 0,33. (Crepaldi e Valim, 1998).

Contudo, já existem trabalhos na literatura que reportam valores de x fora da faixa ideal, obtendo ainda assim materiais cristalinos. Fang e colaboradores (2016) obtiveram HDL contendo os metais níquel e ferro contendo  $x=0,5$ , fora da faixa ideal, pelo método de coprecipitação, demonstrando que é possível produzir HDL com elevados valores de x.

#### Domínio interlamelar e composição dos ânions

Ao ocorrer a substituição isomorfa de uma fração dos cátions divalentes por trivalentes em camadas do tipo brucita, isto irá gerar um excesso de carga positiva nas lamelas, e a estrutura necessitará de um balanceamento de cargas para obter a neutralidade, adotando assim, ânions em seu espaço entre as camadas. O domínio interlamelar está disposto de forma

desorganizada, contendo as moléculas do ânion e água de cristalização interagindo a partir de ligações de hidrogênio com a lamela. (Arias *et al*, 2013)

Diversos ânions podem ser intercalados na estrutura do hidróxido duplo lamelar, as principais classes são:

Haleto:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

Oxoânions:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

Ânions complexos:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$

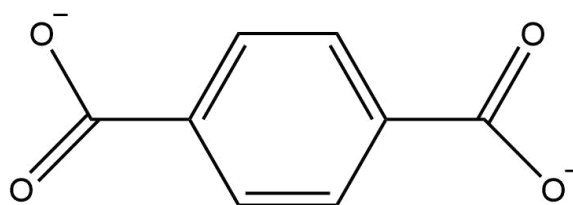
Polioxometalatos:  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$

Ânions orgânicos: Carboxilatos, dicarboxilatos, benzenocarboxilatos, sulfato de alquila, alcenosulfatos, clorocinamatos.

Biomoléculas: DNA, vitaminas, peptídeos, aminoácidos.

A escolha do ânion de compensação é de extrema importância para a estabilização da estrutura, onde HDLs com elevadas cargas lamelares, de preferência devem conter ânions maiores que consigam balancear as cargas e deixar as lamelas o mais afastadas possíveis, evitando a repulsão das mesmas e a possível destruição da sua estrutura. A inserção de ânions orgânicos de estrutura robusta, como o ânion tereftalato (Figura 11), proveniente do ácido tereftálico de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , pode permitir exceder o limite de cátions trivalentes na lamela, devido a sua boa estabilização das cargas, principalmente quando adota a orientação vertical dentro do espaço interlamelar.

Figura 11: Estrutura química do ânion tereftalato.



Fonte: autora.

### 3.5.2 Síntese

Os hidróxidos lamelares possuem vasta aplicabilidade por se tratar de materiais que podem ser sintetizados a custos relativamente baixos e permitirem uma gama de metais e

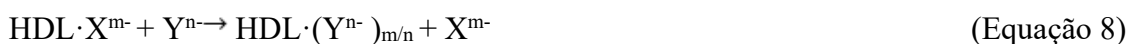
ânions, que, quando combinados, podem formar materiais de alta qualidade para diversas aplicações. As rotas de síntese mais comumente utilizadas são: Coprecipitação, troca iônica e reconstrução.

#### Método de coprecipitação

Este método de síntese direta, consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions di e trivalentes (geralmente cloretos ou nitratos) sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. O ânion deve ter uma alta afinidade com a estrutura do HDL, caso contrário os contra-ânions dos sais metálicos podem ser incorporados, contaminando assim o hidróxido duplo lamelar. Por esta razão, nitrato de metal ou sais de cloreto são comumente utilizados devido a baixa seletividade de HDLs para esses ânions. O pH também é fator importante para o sucesso dessa rota de síntese, sendo mantido constante pela adição compassada de uma solução do agente precipitante NaOH ou KOH. Esse controle é essencial para este processo pois permite o controle preciso da densidade de carga das lamelas do HDL, além de favorecer a precipitação simultânea dos hidróxidos dos respectivos metais, impedindo assim a formação de fases segregadas ou impurezas  $M(OH)_2$  ou  $M(OH)_3$ , bem como uma razão metálica indesejada. (Newman e Jones, 2012)

#### Método de troca iônica

Também conhecido como método indireto, onde os HDLs são previamente preparados pelo método de coprecipitação contendo os ânions hospedeiros  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $Cl^-$ , pois a troca é mais fácil de ser realizada do que com ânions que possuem carga elevada. Em seguida os ânions são trocados mergulhando o HDL em uma solução em excesso do ânion a ser trocado sob agitação constante. Esse processo depende intimamente da atração eletrostática entre a lamela e o ânion. Os ânions podem ser trocados de duas maneiras possíveis, conforme as equações: (Mishra *et al*, 2018)



#### Método de reconstrução (efeito memória)

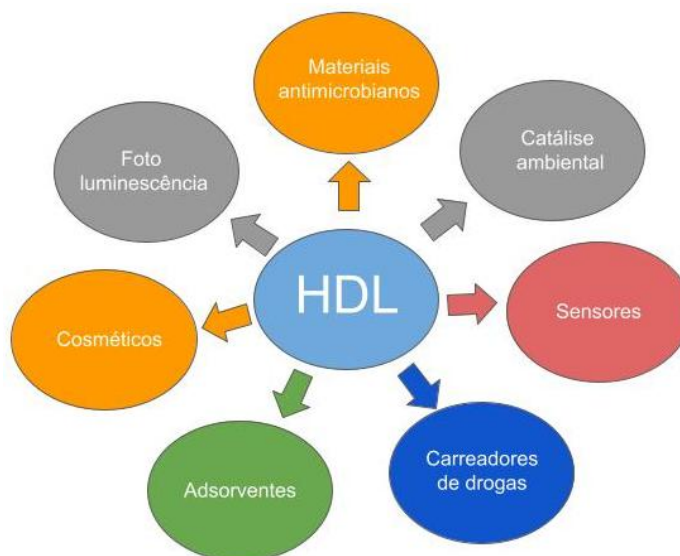
O método de reconstrução é baseado no efeito memória, que consiste na capacidade do hidróxido duplo lamelar após sofrer calcinação, conseguindo recuperar sua estrutura original. A metodologia baseia-se na calcinação do HDL em torno de 500 °C, e dessa forma

as moléculas de água adsorvidas, as hidroxilas, e os ânions intercalados são completamente removidos, formando apenas os óxidos. Quando esses óxidos são imersos em água ou em solução concentrada do ânion a ser intercalado, o HDL volta a sua estrutura original.

### 3.6 HDL e adsorção

A versatilidade quanto diversidade de combinações de metais que podem ser acomodadas em sua estrutura tornam os hidróxidos duplos lamelares materiais atraentes para área de catálise, farmacêutica, e ambiental (Figura 12), sendo amplamente utilizados na remoção de poluentes em água através do processo de adsorção e/ou troca iônica. (Zubair *et al*, 2017). No hidróxido duplo lamelar, o fenômeno de adsorção ocorre comumente em duas fases, sólido-gás ou sólido-líquido. O fato é que os HDLs vêm sendo amplamente utilizados para remoção de várias classes de corantes em solução aquosa, especialmente por ser um material de baixo custo e fácil síntese.

Figura 12: Esquema ilustrativo do uso e aplicação dos HDLs.



Fonte: Adaptado de Mishra *et al*, 2018.

Fang e colaboradores (2016), em seu estudo na remoção do corante alaranjado de metila (MO) com hidróxidos duplos lamelares contendo Níquel e Ferro intercalado com o ânion nitrato sintetizado pelo método de coprecipitação nas razões molares Ni/Fe de 4:1, 3:1, 7:3 e 1:1, revelou que o HDL apresentando a proporção de Ni/Fe = 4:1 conseguiu remover mais de 92% do corante em 10 minutos, em 10mg/L do corante. Estudos cinéticos e cálculos de equilíbrio demonstraram que nos primeiros 5 minutos o corante foi adsorvido na superfície

do HDL. Quando este atingiu a saturação, o corante passou a ser aprisionado no espaço interlamelar, confirmado por difração de raios-X.

Ouassif e colaboradores (2020) sintetizaram via coprecipitação sob pH controlado, HDL contendo zinco e alumínio na razão metálica igual a 2 intercalado com o ânion cloreto o uso de HDLZnAlna adsorção do corante alimentício amarelo de tartrazina, obteve 96,8% de remoção em pH = 5,8 e, 71% em pH = 3 durante 60 minutos, em 40 mg/L do corante. Estudos cinéticos confirmaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, indicando que o processo de adsorção ocorre por quimissorção. Adicionalmente, Grover e colaboradores (2019) prepararam HDL contendo os metais zinco e alumínio na razão metálica igual a 2, pelo método de hidrólise da uréia, obtendo cerca de 98% de remoção do corante vermelho do congo em pH=7 para uma solução de 30mg/L. O estudo cinético revelou o modelo de pseudo-segunda ordem como o mais adequado para os dados experimentais, indicando que o processo ocorre por meio da adsorção química.

Já El Hassani e colaboradores (2017), na síntese de HDL contendo os metais níquel e alumínio intercalado com o ânion carbonato pelo método de coprecipitação sob pH controlado, obteve cerca de 98% de remoção do corante metil orange em pH= 3 em 100 mg/L do corante. Estudos da variação da concentração inicial do corante demonstraram que conforme esta aumenta, a % de remoção também aumenta, nas concentrações de 100 a 500 mg/L.

Consoante a isto, Abdellaoui e colaboradores (2017) utilizando HDL-MgAl contendo os ânions carbonato e nitrato intercalado, em razão metálica Mg/Al igual a 2 via método de coprecipitação, obtiveram 100% de remoção do corante azo amarantho em pH=10 para as concentrações iniciais de 0,083mmol/L e 6,62mmol/L, com um tempo de contato de 3 horas.

Chilukoti e Thangavel (2019) obtiveram 100% de remoção do corante vermelho do congo sobre HDL contendo zinco e alumínio na razão metálica Zn/Al= 3 com o ânion carbonato intercalado, que foi sintetizado a partir do método de microondas. O resultado do estudo cinético também indicou uma quimissorção, visto que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados experimentais obtidos.

Como se vê, os hidróxidos duplos lamelares apresentam bom desempenho na remoção de contaminantes orgânicos em solução aquosa, em especial os corantes, destacando-se como uma alternativa viável e ambientalmente amigável para a descontaminação de corpos hídricos por meio da adsorção.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Lista de reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese dos HDLs, caracterização e ensaios de adsorção serão listados no quadro 2.

**Quadro 2:** Lista de reagentes utilizados para síntese dos HDLs e ensaios de adsorção.

Reagentes	Fórmula	Pureza	Procedência
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,5%	Dinâmica
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	VETEC
Hidróxido de sódio	NaOH	99%	Merck
Ácido tereftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	99%	AcrosOrganics
Ácido clorídrico	HCl	37%	Synt
Cloreto de sódio	NaCl	99,5%	ISOFAR
Corante amarelo de tartrazina	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$	100%	JacyCorantes

### 4.2 Síntese do HDL

O hidróxido duplo lamelar (HDL) foi sintetizado pelo método da coprecipitação sob pH controlado, utilizando materiais contendo Ni e Al em diferentes proporções: Ni/Al = 0,25; 0,5 e 1. Foram utilizadas soluções dos sais  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VETEC 97%),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica 98,5%). Além de soluções de NaOH (Merck 99%) e ácido tereftálico,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  (AcrosOrganics 99%), utilizado como o ânion de compensação na região interlamelar. Os cálculos para o preparo das soluções foram feitos considerando a fórmula geral das hidrotalcitas  $[\text{M}^{2+}_{(1-x)} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})^{-2}]^{x+} \text{A}^{-}_{x/n} \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O}$ , onde os valores do x encontrados foram de: 0,5; 0,67 e 0,8. Foram obtidas duas soluções, sinalizadas de A e B, sendo a mistura contendo os cátions níquel e alumínio e a mistura entre o ácido tereftálico e o agente precipitante hidróxido de sódio, respectivamente. Estas foram então adicionadas (gota a gota) simultaneamente em um balão com 200 mL contendo água deionizada, descarbonatada, sob aquecimento a 50°C, agitação constante e controle de pH na faixa entre 6,3-6,8. Ao fim do gotejamento, a mistura permaneceu sob aquecimento e agitação durante 4 horas. O precipitado formado foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada e

descarbonatada até apresentar o pH neutro. O sólido recolhido após a filtração foi seco em estufa por 12 horas na temperatura de 70°C, macerado e armazenado em recipiente adequado, sendo nomeados de HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>

### 4.3 Caracterização dos adsorventes HDL NiAl

#### 4.3.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de Raios-X dos HDLs foram obtidos pelo método de método do pó utilizando o aparelho Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 40kV, 30 mA, tamanho do passo de 0,02 $\theta$ , tempo por passo 1,0 s com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 5° a 70°.

#### 4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR na região do infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento Bruker modelo tensor 27, com módulo ATR (Attenuated Total Reflectance), na faixa de 4000cm<sup>-1</sup> a 500cm<sup>-1</sup>, realizando 30 varreduras por amostra.

#### 4.3.3 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) foram realizadas no equipamento Perkin Elmer STA 6000 entre 30 a 800°C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético.

#### 4.3.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Os HDLsNiAl foram caracterizados quanto a sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizando equipamento TESCAN MIRA3 LMU, tensão de 10KV.

#### 4.3.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ foi utilizado o método dos 11 pontos. Foram preparadas 11 soluções de 50 mL de NaCl (ISO FAR 99,5%) ajustadas com HCL 0,1 M e 0,01 M (SYNT 37%) e NaOH 0,1 M e 0,01 M (MODERNA 98%), contendo pH variado (1-11). Em seguida, as soluções foram colocadas em contato com HDL NiAl, sob agitação constante de 100 rpm

durante 24 horas em temperatura ambiente. O valor do ponto de carga zero foi obtido a partir da média aritmética dos valores obtidos de pH final (após as 24 horas de agitação) próximos.

#### 4.4 Ensaio de adsorção

No presente trabalho, os ensaios de adsorção em batelada foram realizados a partir da adaptação das metodologias de Ouassifet *al.*, 2020 e Lafiet *al.*, 2015.

##### 4.4.1 Preparo das soluções utilizadas para obtenção da curva analítica

As soluções do corante amarelo de tartrazina foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg/L do corante e sucessivas diluições para atingir valores de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L. A curva analítica foi preparada através da leitura das absorbâncias das respectivas soluções em um equipamento espectrofotômetro Uv-Vis Agilent 8453, sempre mantendo o R<sup>2</sup> entre os valores aceitáveis de 0,95 e 0,99.

##### 4.4.2 Avaliação da influência do pH inicial do meio

Para avaliar a influência do pH inicial foram realizados ensaios em 4 pHs diferentes: 2, 4, 6 e 8. O ajuste dos pHs foi realizado com soluções de HCL 0,1 M e 0,01 M (SYNT 37%) e NaOH 0,1 M e 0,01 M (MODERNA 98%). Para o ensaio de adsorção foi mantido 50 mL da solução contendo 40 mg/L do corante em contato com 20 mg do adsorvente, sob agitação constante (100 rpm) até que o sistema atingisse o equilíbrio. Em seguida as alíquotas de 1mL retiradas foram centrifugadas e levadas para leitura no espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453 para posterior determinação da concentração remanescente do corante em solução. A % de remoção do corante foi obtida através da fórmula:

$$R\% = (C_i - C_t) \times 100 / C_i \quad (\text{Equação 10})$$

Onde, C<sub>i</sub>= concentração inicial do corante na solução, C<sub>t</sub>= concentração final do corante na solução e R%= porcentagem de remoção do corante.

##### 4.4.3 Tempo de contato

O tempo de contato foi analisado utilizando as concentrações de 40,80 e 160 mg/L do corante amarelo de tartrazina em pH= 2, utilizando 20 mg do adsorvente em béqueres de 100 mL contendo 50 mL da solução em temperatura ambiente e 50 °C, sob agitação constante (100 rpm) até o sistema atingir o equilíbrio. Em seguida as alíquotas de 1mL foram centrifugadas a 5000 rpm e levadas ao espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453 para posterior determinação da concentração remanescente do corante em solução. As alíquotas da solução do corante em contato com o HDL foram retiradas nos primeiros 30 minutos a cada 10

minutos; e desse ponto em diante as alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos. Na sequência, foram centrifugadas e levadas para leitura no espectrofotômetro Uv-vis para medir a concentração de corante remanescente na solução

#### 4.4.4 Influência da temperatura

A influência da temperatura foi avaliada utilizando as concentrações de 40,80 e 160 mg/L do corante amarelo de tartrazina em pH= 2, utilizando 20 mg do adsorvente em béqueres de 100 mL contendo 50 mL da solução em 50 °C, sob agitação constante (100 rpm) até o sistema atingir o equilíbrio. Em seguida as alíquotas de 1mL retiradas foram centrifugadas a 5000 rpm e levadas ao espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453 para posterior determinação da concentração remanescente do corante em solução. As alíquotas da solução do corante em contato com os HDLs foram retiradas nos primeiros 30 minutos a cada 10 minutos, desse ponto em diante as alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos, em seguida foram centrifugadas e levadas ao espectrofotômetro Uv-vis para medir a concentração de corante remanescente na solução

#### 4.4.5 Estudo cinético

Os dados cinéticos foram obtidos para as concentrações iniciais de 40,80 e 160 mg/L do corante amarelo de tartrazina. Para tanto foram utilizados béqueres de 100 mL contendo 20mg do adsorvente em 50 mL da solução das respectivas concentrações iniciais do corante. O sistema foi mantido sob agitação constante em temperatura ambiente e 50 °C até que fosse alcançado o equilíbrio. Os dados cinéticos obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda. (equações 11 e 12):

$$qt = q_e \cdot [1 - e^{-k_f t}] \quad (\text{Equação 11})$$

$$1/t = 1/k_s q_{eq}^2 + (1/q_e) \cdot t \quad (\text{Equação 12})$$

Segue as unidades abaixo:

qt é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t (mg.g<sup>-1</sup>);

qe é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

k<sub>f</sub> é a constante de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>);

K<sub>s</sub> é a constante de pseudo-segunda ordem (g.mg.h<sup>-1</sup>)

t é o tempo de contato (min).

A capacidade de adsorção foi obtida através da fórmula:

$$q = (C_0 - C)V/m \quad (\text{Equação 13})$$

Onde  $q$  é igual a capacidade de adsorção em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $C_0$  é a concentração inicial do corante em  $\text{mg/L}$ ,  $C$  é a concentração final do corante em  $\text{mg/L}$ ,  $V$  é o volume da solução em litros e  $m$  a quantidade de adsorvente em gramas. As alíquotas retiradas foram centrifugadas a 5000 rpm e levadas ao espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453 para posterior determinação da concentração remanescente do corante em solução.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese dos HDLNiAl

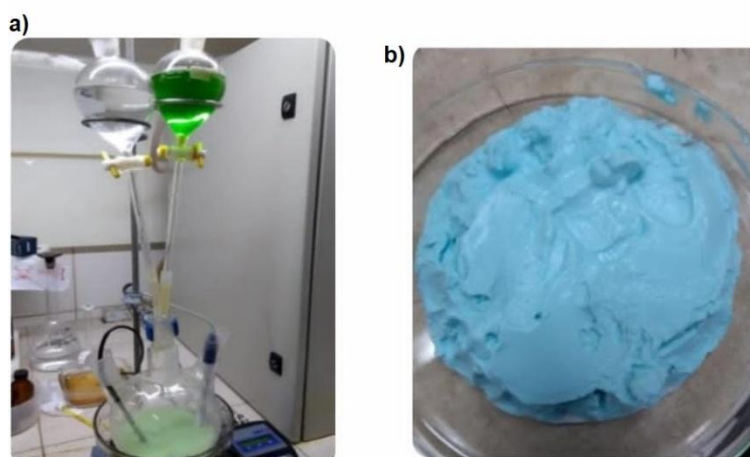
Para a síntese do Hidróxido Duplo Lamelar, os cálculos foram realizados levando em conta a fórmula geral desses compostos, onde os valores de  $x = M^{3+}/M^{3+}+M^{2+}$  utilizados foram, respectivamente: 0,5; 0,67 e 0,8, correspondendo às amostras de HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, que equivalem a 50, 67 e 80% de teor de alumínio na rede, respectivamente. O Quadro 1 mostra as quantidades de cada reagente utilizadas.

Quadro 1: Quantidades em gramas dos reagentes utilizados para a síntese dos HDLsNiAl.

Adsorvente	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	NaOH
HDL-Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	8,25 g	8,60 g	2,10 g	4,04 g
HDL-Ni <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub>	5,79 g	11,74 g	2,86 g	4,04 g
HDL-Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub>	2,95 g	15,37 g	3,74 g	4,04 g

A partir das massas calculadas, foram preparadas duas soluções. A primeira continha os sais metálicos e na outra o agente precipitante hidróxido de sódio juntamente com o ácido tereftálico em excesso (Figura 10). Tanto as soluções dos sais, quanto as do agente precipitante mais o ácido, foram gotejadas simultaneamente em um balão com água deionizada, com controle do pH e temperatura, sob agitação constante. A suspensão obtida foi envelhecida em temperatura ambiente, e o sólido foi recuperado por filtração, lavado até pH neutro e em seguida foi seco em estufa (Figura 13). Os sólidos obtidos foram nomeados como HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

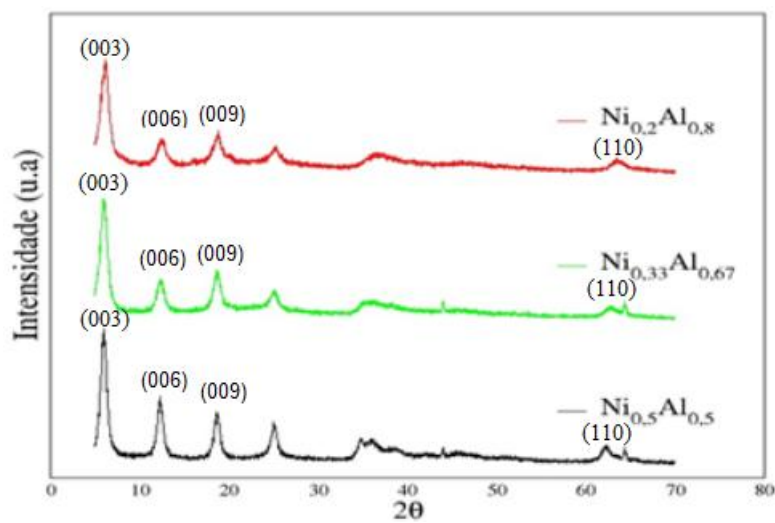
Figura 13: (a) Síntese do HDL e (b) Sólido HDL após a filtração.



## 5.2 Difractometria de raio-X (DRX)

Nos difratogramas dos HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>(Figura 14) foram demonstrados planos de reflexão, característicos de hidróxidos duplos lamelares, (003) e (110), obtendo maior intensidade para valores de ângulos menores, e menor intensidade para valores angulares maiores. Os picos do espectro correspondentes às distâncias interplanares (003) e (110), irão definir os parâmetros “c” e “a” da célula unitária.

Figura 14: Difratograma de raios-X dos HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.



A reflexão em  $2\theta = 62,5^\circ$  correspondente ao índice (110) é utilizado para calcular o parâmetro “a” da célula unitária, onde  $a = 2d(110)$ , esse valor pode ser influenciado pela natureza dos metais utilizados, assim como suas razões, visto que este parâmetro corresponde à distância intermetálica, como apresentado no quadro 1. (Lu *et al*, 2016) A reflexão em  $2\theta = 6,3^\circ$  está relacionada ao plano (003), que corresponde a junção distância da região interlamelar com a espessura das lamelas, atribuindo assim o valor do parâmetro “c” da célula unitária do material, que pode ser calculado utilizando a fórmula  $c = 3d(003)$ . As reflexões encontradas no DRX e os respectivos valores dos parâmetros encontrados acima para este material levam a crer que o mesmo assumiu sistema cristalino romboédrico  $3R_m$  (Nangoi, 2015).

Quadro 2: Parâmetros de célula unitária “a” e “c” dos HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

Material	d(003) Å	c (Å)	d(110) Å	a (Å)
----------	----------	-------	----------	-------

HDL- Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	14,26	42,78	1,475	2,943
HDL- Ni <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub>	14,20	42,60	1,461	2,922
HDL- Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub>	14,14	42,42	1,441	2,882

O ânion tereftalato é caracterizado como volumoso e tem raio iônico com valor igual a aproximadamente 9.2Å, levando em conta o valor “d” para o plano (003), igual a 14 Å, que corresponde ao tamanho da lamela somado ao tamanho do ânion, encontrado no parâmetro “c”, é possível atribuir esse valor a incorporação do mesmo no espaço interlamelar, conforme descrito na literatura, tendo em vista a espessura das lamelas por volta de 4,8 Å (Newman e P. Jones, 1998). O valor obtido em “d” para o plano (003) também revela que o ânion tereftalato adotou uma orientação vertical no espaço interlamelar, essa orientação é adotada em HDLs que possuem elevada carga das lamelas e alto grau de hidratação, como reportado na literatura, onde o eixo de rotação C<sub>2</sub> está perpendicular às lamelas e os oxigênios terminais dos ânions tereftalato provavelmente formarão ligações de hidrogênio com as hidroxilas das lamelas, essa posição do ânion tereftalato no espaço interlamelar confere ao HDL maior estabilidade pois proporciona um bom afastamento das lamelas, além de diminuir o grau de liberdade rotacional do ânion (Zubairet *al*, 2017).

Com base nos valores acima, observa-se que o aumento da razão molar provocou uma variação nos valores do parâmetro “a”, à medida que o teor de alumínio no HDL cresce. Este fato sugere uma contração na célula unitária, devido a substituição de Ni<sup>2+</sup> por Al<sup>3+</sup> que possui raio iônico menor.

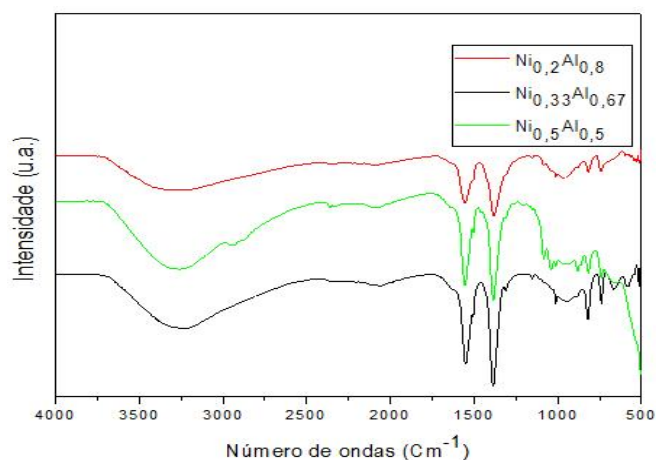
### 5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros de infravermelho (figura 15), foram observadas bandas de absorção entre 3200-3600 cm<sup>-1</sup> que são características de grupos OH associados às lamelas do material e a água de hidratação do espaço interlamelar. Em torno de 1600 cm<sup>-1</sup>, há bandas que se caracterizam pela absorção do estiramento da ligação dupla do anel aromático presente na estrutura do ânion tereftalato, juntamente com as bandas na faixa de 800 a 860 cm<sup>-1</sup> que confirmam as vibrações de anéis benzênicos dissustituídos (Abdellaouiet *al*,



2017).

Figura 15: Espectro FTIR dos HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

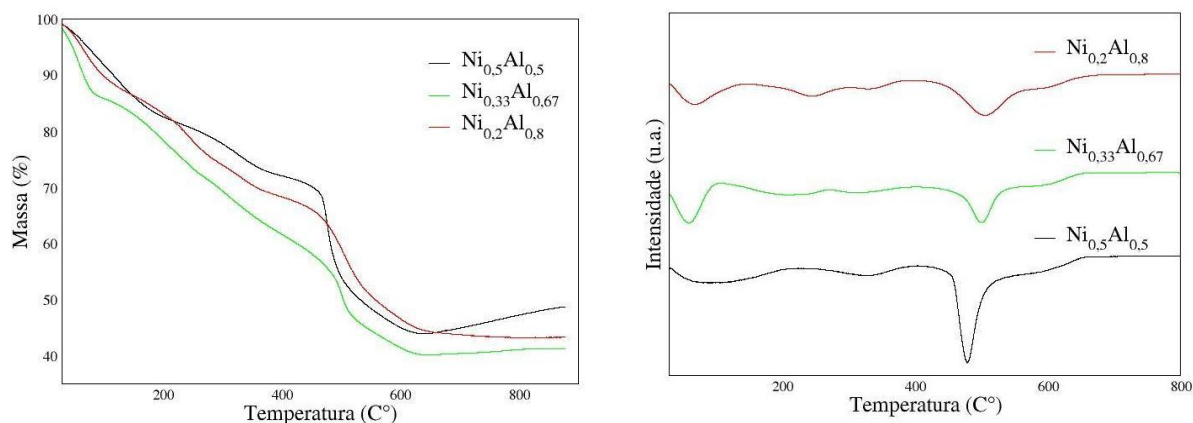


A faixa entre 1390-1520  $\text{cm}^{-1}$  representa as vibrações angulares do grupo carboxila, que juntamente com as vibrações dos anéis aromáticos, indicam a incorporação do ânion tereftalato na estrutura. Os espectros de infravermelho podem ser diferentes para os materiais tipo hidrotalcitas, sendo apenas a banda referente à hidroxila compartilhada por todos. A depender do ânion de compensação utilizado, são observados valores de bandas diferentes, assim como as vibrações dos anéis aromáticos oriundos da estrutura interlamelar (Zobonet *al*, 2022).

#### 5.4 Termogravimetria

Os perfis das curvas termogravimétricas (TGA) e correspondentes derivadas (DTA) dos hidróxidos duplos lamelares, Figura 16, são típicos dos compostos tipo hidrotalcitas, no qual são apresentados três eventos de perda de massa.

Figura 16: Curvas TGA e DTG dos adsorventes HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.



O primeiro evento ocorre antes de 200°C e corresponde à remoção da água fisicamente adsorvida na superfície do sólido e a água interlamelar. Na etapa seguinte, a partir de 300°C ocorre a desidroxilação das lamelas. O último evento de perda de massa próximo a 500 °C, caracteriza-se por ser mais proeminente, onde ocorre a decomposição e consequente eliminação do ânion tereftalato, para em seguida haver a formação do óxido misto NiAl. (Newman e P. Jones, 1998; Arias *et al*, 2013)

Para todas as razões sintetizadas, o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> apresentou um primeiro evento de perda de massa mais proeminente. Como este evento está associado a perda de água fisissorvida, este fator pode se dar pela maior umidade adquirida pelo material, devido ao seu armazenamento. Observa-se também uma maior intensidade do terceiro evento de perda de massa, conforme ocorre a diminuição do teor de alumínio na rede, indicando que a diferenciação na intensidade dos picos está relacionada com o valor do x.

Os resultados da perda de massa (Quadro 2) sugerem que todos os materiais perderam pouco mais que a metade de sua massa original. Essa característica de perda de massa depende dos metais utilizados, assim como à razão metálica, visto que a estrutura do material sofre modificações quando a natureza e quantidade de metais são alteradas. Nota-se que para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> houve uma menor % de perda mássica, sendo um indicativo de que este material possui maior estabilidade térmica frente aos HDL-Ni<sub>0,3</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

Quadro 3: Principais intervalos de transição térmica e percas mássicas associadas a HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

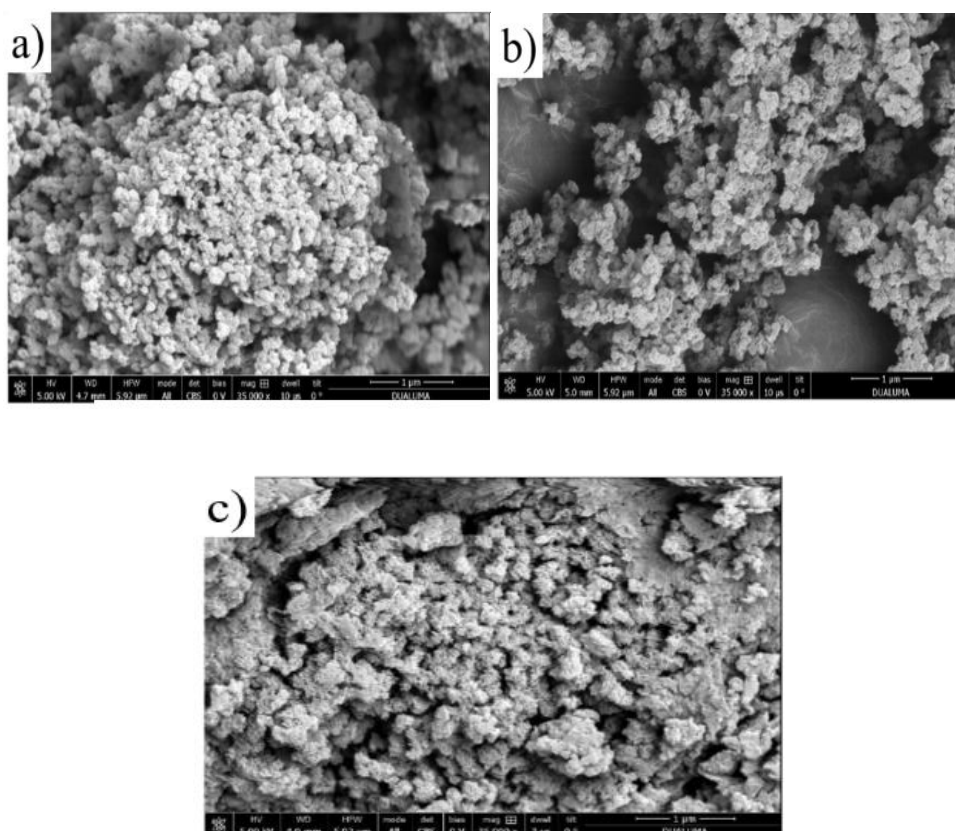
<b>Material</b>	<b>Perca mássica (%) T &lt; 200°C</b>	<b>Perca mássica (%) T &gt; 200°C</b>	<b>Perca mássica total (%)</b>
HDL-Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	14	34	48
HDL-Ni <sub>0,3</sub> Al <sub>0,67</sub>	18	39	57
HDL-Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub>	15	40	55

### 5.5 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

A morfologia dos hidróxidos duplos lamelares, figura 8, foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. Os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,3</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

apresentaram formas semelhantes a plaquetas, que são características de HDL. (Marques *et al*, 2020) ( Figuras 17 a, 17b e 17c)

Figura 17: Morfologia dos (a) HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, (b)HDL-Ni<sub>0,3</sub>Al<sub>0,67</sub> e (c)HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>



Nos HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> (figuras 15a e 15 b) foram observadas estruturas com cristais planos hexagonais, sendo que HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> apresentou uma menor aglomeração comparado com HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>. Já o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> (figura 15c), apresentou uma estrutura menos homogênea e mais irregular, o que está de acordo com o resultado do DRX que demonstrou uma maior diferenciação nos valores dos parâmetros da célula unitária, conforme dados do quadro 1.

### 5.6 Ponto de carga zero (PCZ)

Para a preparação das soluções de pH variado (1-11), foi utilizada uma solução de NaCl 0,1 M como solução eletrolítica, e o pH foi sendo ajustado com a adição de NaOH 0,1 e 0,01 M e/ou HCl 0,1 e 0,01 M, sendo medido com o auxílio de um pH gâmetro de bancada. Após as 24 horas sob agitação, o HDL, em contato com as respectivas soluções de pH diferentes (1-11) , foi realizada a leitura do o pH final com o auxílio do pHgâmetro de bancada, com as amostras ainda sob agitação. Os valores dos PCZs para os HDL-

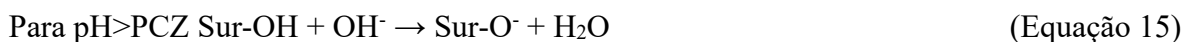
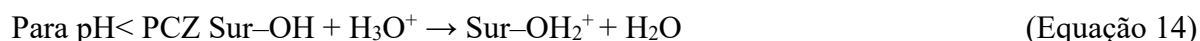
Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, foi determinado a partir dos valores de pH final que possuem pouca variação entre si, semelhante ao efeito “tampão”, independente do valor inicial do pH. Com os resultados obtidos foi realizada a média aritmética destes valores, o valor final corresponde ao PCZ obtido com este ensaio. Os PCZs dos adsorventes foram obtidos a partir da média dos valores de pH final destacados no quadro 1 para os respectivos HDLs, onde foi obtido um valor de PCZ igual a 5,51 para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, 5,31 para o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e 6,63 para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> (Quadro 3).

Quadro 4: Valores iniciais e finais do pH para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.

pH inicial	HDL-Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	HDL-Ni <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub>	HDL-Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub>
1	0,68	1,27	1,32
2	3,36	3,58	2,37
3	4,02	4,70	3,88
4	<b>5,24</b>	<b>5,18</b>	5,84
5	<b>5,61</b>	<b>5,19</b>	<b>6,60</b>
6	<b>5,66</b>	<b>5,26</b>	<b>6,68</b>
7	6,42	<b>5,33</b>	<b>6,61</b>
8	5,59	<b>5,40</b>	<b>6,65</b>
9	6,68	<b>5,49</b>	6,40
10	6,74	7,30	6,37
11	7,24	8,07	7,21

Os valores encontrados para PCZ = 5.51, 5.31 e 6.63 correspondem ao ponto em que a carga superficial dos adsorventes entra em equilíbrio, ou seja, quando a concentração superficial dos sítios ativos positivos se iguala a dos sítios negativos, assumindo assim uma carga líquida zero. Sendo assim, valores de pH acima do PCZ farão com que a carga superficial do HDL fique negativa, já valores abaixo do PCZ, farão com que a carga superficial do adsorvente fique positiva, de acordo com as equações apresentadas abaixo: (Ouassifet *al*, 2020)

Onde, Sur= Superfície do adsorvente



A determinação do PCZ de um adsorvente é de suma importância, visto que, a depender da faixa de pH escolhido, seja abaixo ou acima do PCZ a adsorção de ânions ou cátions será favorecida.

Ao comparar com a literatura (Marques *et al*, 2020), observou-se que o HDL NiAl com o ânion  $\text{NO}_3^-$  intercalado, contendo  $x=0,29$ , sintetizado pelo método de coprecipitação adaptada com amônia, obteve um PCZ igual a 7, configurando uma diferença de cerca de 1.49, 1.17 e 0.33 respectivamente, se comparados aos resultados obtidos para os HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ , HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ . Isto leva a crer que a variação do valor do  $x$ , do ânion interlamelar, e diferentes métodos e condições de síntese, irão influenciar também no valor do PCZ. Sendo assim, presume-se que HDLsNiAl com características diferentes, terão PCZs diferentes. Para este trabalho, visto que os HDLs foram sintetizados sob as mesmas condições e o mesmo método, compartilhando também dos mesmos cátions e ânion interlamelar, esperava-se que o valor do ponto de carga zero para cada um fosse diferente, porém, com valores próximos, o que está de acordo com os valores encontrados.

Embora os valores de PCZ sejam próximos, foi identificado um ligeiro aumento no PCZ encontrado para o HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$ , que possui maior teor de alumínio. Delgado e colaboradores (2008) observou tendência semelhante nos valores de PCZ encontrados, ao avaliar a influência da razão  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  em HDLs contendo Zn e Al seguindo o aumento do teor de alumínio na rede de 0,17 para 0,30, obtendo, portanto, valores de 11,85, 11,80 e 12,05 conforme cresce o teor de alumínio na rede HDL.

## 5.7 Ensaio de adsorção

### 5.7.1 Influência do pH inicial do meio

Para o estudo da influência do pH inicial no processo de adsorção, foram realizados testes de adsorção para o HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$  e HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$  em solução contaminada com 40 ppm do corante amarelo de tartrazina nos pHs= 2,4,6 e 8, a fim de obter o pH em que o adsorvente apresentava maior eficiência de remoção. As alíquotas retiradas nesses ensaios foram centrifugadas e o sobrenadante foi levado ao espectrofotômetro UV-VIS para obter suas respectivas absorbâncias. Com o auxílio da curva analítica foi possível determinar a quantidade de corante remanescente na solução e, por conseguinte, a quantidade de corante adsorvida.

Figura 18: Efeito do pH inicial do meio na remoção do corante em solução de Concentração= 40 mg/L do corante utilizando HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>.

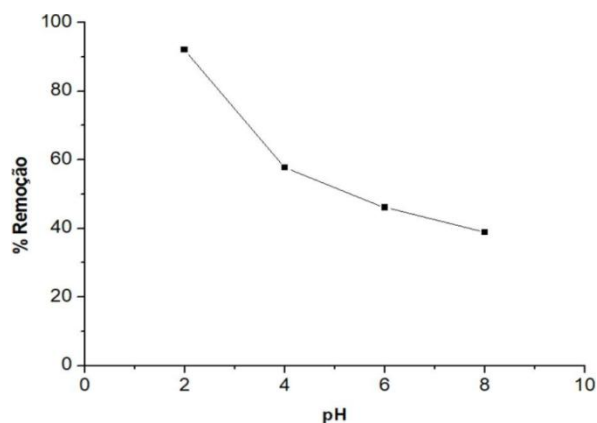


Figura 19: Efeito do pH inicial do meio na remoção do corante em solução de concentração =40 mg/L do corante utilizando HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>.

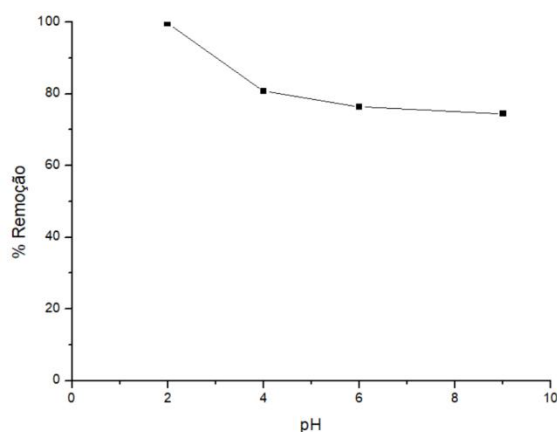
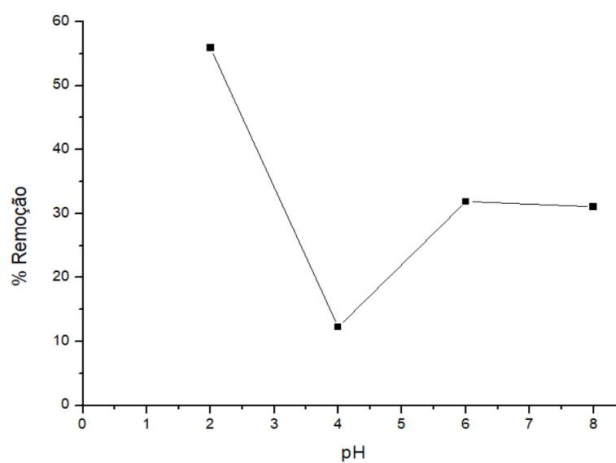


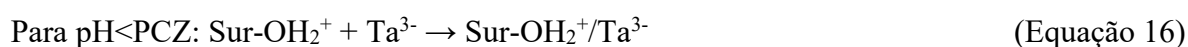
Figura 20: Efeito do pH inicial do meio na remoção do corante em solução de concentração =40 mg/L do corante utilizando HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>.



Nota-se que o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> em pH=4 obteve a remoção de 57,7% do corante. Seguindo a mesma tendência, em pH=2 foi obtida 92,05% de remoção. Já para o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> em pH=4 foi obtido 80,7% e 99,6% de remoção em pH=2. Ademais, para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> em pH=4 obteve-se 12,25% e em pH=2 foi obtido 55,95%, confirmando

alta eficiência do HDL-NiAl em pHs ácidos (Figura 18, 19 e 20). Este resultado está de acordo com o PCZ obtido de 5,51, para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, de 5,31 para HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, e de 6,63 para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, onde em valores de pH abaixo do PCZ a superfície do material tende a tornar-se cada vez mais positiva, atraindo com mais eficiência as moléculas aniônicas do corante.

Em razão da influência do pH inicial, pode-se afirmar que a eficiência de remoção ocorre principalmente em pHs ácidos, para valores abaixo de 5, onde ocorrerá atração eletrostática entre os grupos OH<sub>2</sub><sup>+</sup> do adsorvente e os grupos SO<sup>3-</sup> do corante, adotando-se a seguinte representação:



Onde, Sur= Superfície do adsorvente

Ta<sup>3-</sup> = Ânion formado pelo corante tartrazina em solução aquosa.

Para valores de pH acima do PCZ do adsorvente, foi possível observar uma tendência de queda na remoção do corante. O HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> registrou 46,12% em pH=6 e 38,9% em pH=8, enquanto para o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, foram registrados 76,32% e 74,5%, respectivamente. Já para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> foi obtido 31,85% em pH=6 e 31,05% em pH=8. Isto se deve ao fato de que há uma maior disponibilidade de ânions hidroxila no meio, e com isso a superfície do adsorvente tende a tornar-se mais negativamente carregada, e através da repulsão eletrostática os ânions do corante amarelo de tartrazina não aderem à superfície do adsorvente. Semelhante a este trabalho, El Hassani e colaboradores (2017), relataram porcentagem de remoção próxima de 98% do corante metil orange para HDL contendo os metais níquel e alumínio intercalado com o ânion carbonato em pH igual a 3, demonstrando boa estabilidade deste material em pHs fortemente ácidos. Ademais, Sato e colaboradores (1988) descreveram baixa solubilidade para HDLNiAl, destacando que, conforme há a diminuição da diferença entre o tamanho do cátion divalente e trivalente, menor será a solubilidade do material, evitando assim a possível lixiviação do alumínio para a solução.

A partir das altas taxas de remoção demonstradas, foi observado que o corante amarelo de tartrazina possui maior afinidade pela superfície dos adsorventes HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> em comparação ao HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>. Ou seja, o corante demonstrou um aumento na remoção conforme aumenta o teor de alumínio na rede do

HDL, de acordo com a ordem: HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub><HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, de 50 para 67%, respectivamente. O HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> se caracteriza uma exceção, pois apesar de apresentar 80% de alumínio na rede, é possível notar baixa remoção em comparação aos demais HDLs. Isto pode ser um indicativo de que o elevado teor de alumínio na rede provocou uma diminuição na disponibilidade dos sítios ativos na superfície do material, dificultando o acesso das moléculas do adsorvato, visto que foi possível observar uma irregularidade na superfície do HDL nos resultados de microscopia de varredura eletrônica e uma diferenciação nos valores da célula unitária. Ouassif e colaboradores (2020), em testes de adsorção do corante amarelo de tartrazina utilizando HDL-Zn<sub>0,67</sub>Al<sub>0,3</sub>, propuseram um mecanismo de adsorção onde além da ocorrência de interação eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e os grupos negativamente carregados do corante em meio com pH abaixo do PCZ do adsorvente registrando 73% de remoção em pH= 3. A forte afinidade entre adsorvente e adsorvato também seria favorecida pela formação de ligações de caráter iônico devido ao caráter ácido-base de Lewis entre os grupos sulfonato da tartrazina (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e o cátion Al<sup>3+</sup> que possui um excesso de carga positiva, estando localizado nos centros dos octaedros dispostos na lamela.

### 5.7.2 Tempo de contato

O tempo de contato entre o poluente e o adsorvente é um parâmetro importante a ser avaliado durante o processo de adsorção. Para tanto, esse parâmetro foi avaliado realizando ensaios com o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> em contato com soluções de 40, 80, e 160 mg/L até que o sistema atingisse o equilíbrio cinético, ou seja, até que a quantidade de adsorvato na fase líquida permanecesse constante. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e pH=2, onde os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> obtiveram maior êxito na remoção do corante, a temperatura ambiente.

Nos primeiros 30 minutos foi possível observar que o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, chegou a 77% na concentração de 40 mg/L do contaminante, além de 36% para 80 mg/L e 26% para 160 mg/L, indicando que o adsorvente possui uma rápida cinética na remoção do corante. (Figura 21) Em 90 minutos, a remoção aumentou consideravelmente, alcançando 88% em 40 mg/L, 62% para 80 mg/L e 29% para 160 mg/L, resultando num aumento de 11%, 26% e 3%, respectivamente. Após 150 minutos o sistema atingiu o equilíbrio cinético atingindo 92,05% de remoção na concentração de 40 mg/L ; 92,05%. Já para as concentrações de 80 e

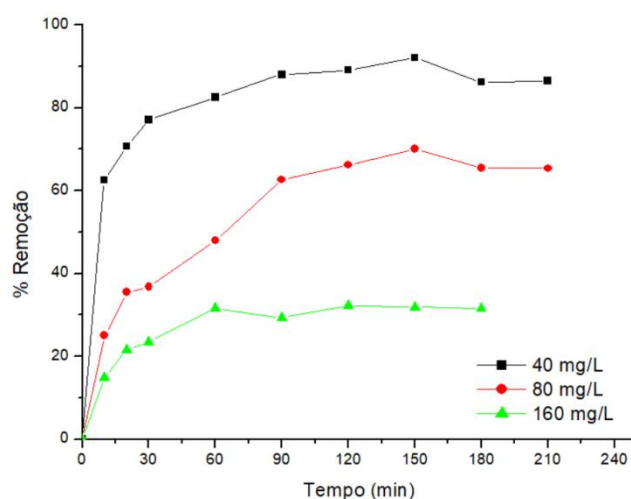


160 mg/L, o equilíbrio foi atingido após 150 e 120 minutos respectivamente, com 70,02 e 32,25% de remoção do corante. (Quadro 5)

Quadro 5: Tempo de contato necessário para o máximo de remoção do corante, para o HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$

Concentração inicial do corante	40 mg/L	80 mg/L	160 mg/L
Tempo de contato (min)	150	150	120
Remoção (%)	92,05	70,02	32,25

Figura 21: Efeito do tempo de contato frente a variação da concentração inicial do corante amarelo de tartrazina sob pH=2 utilizando HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ .



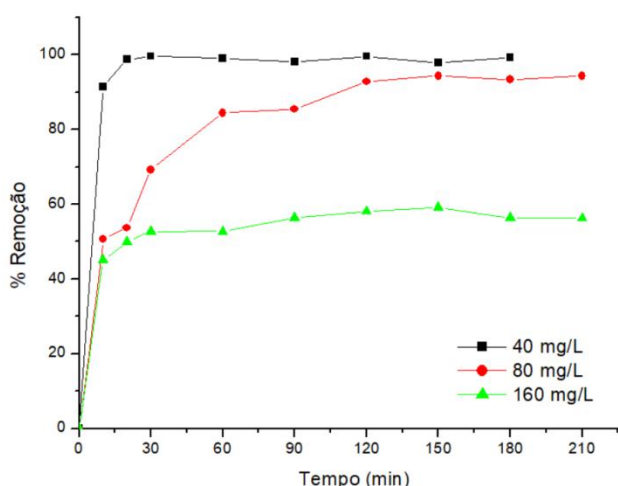
Com o uso do adsorvente HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ , foi observada melhor performance nos primeiros 30 minutos, obtendo remoção em torno de 90% para 40 mg/L, 69% para 80 mg/L e 52% para 160 mg/L, evidenciando que este HDL apresenta cinética muito rápida para a remoção do corante tartrazina, em comparação com os demais. (Figura 22) Em 90 minutos, também houve aumento da remoção, chegando a 99,2% para para 40 mg/L, 85% para 80 mg/L e 56% para 160 mg/L, equivalente a um aumento de 0,2%, 16% e 4%, respectivamente. Para a concentração de 40 mg/L o equilíbrio cinético foi atingido após 120 minutos, atingindo 99,6% de remoção do corante. Foi possível observar para este HDL um perfil de curva de adsorção caracterizado por uma única etapa nos primeiros 30 minutos seguido de um platô. Isto pode ser indicativo de que o processo de adsorção ocorre principalmente na superfície externa do material. Já para as concentrações de 80 e 160 mg/L o equilíbrio cinético foi alcançado somente após 150 minutos, com 94,36 e 59,14%

de remoção, tendo assim um incremento de 9% e 3% em comparação com o tempo de 90 minutos. (Quadro 6)

Quadro 6: Tempo de contato necessário para o máximo de remoção do corante, para o HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$

Concentração inicial do corante	40 mg/L	80 mg/L	160 mg/L
Tempo de contato (min)	120	150	120
Remoção (%)	99,6	94,36	59,14

Figura 22: Efeito do tempo de contato frente a variação da concentração inicial do corante amarelo de tartrazina sob pH=2 utilizando HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ .



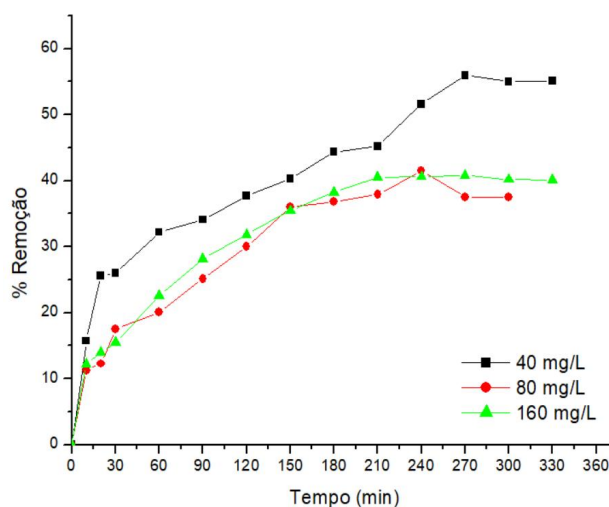
O uso do HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$  em todas as concentrações testadas nos primeiros 30 minutos, evidenciou uma menor remoção: em torno de 26 % para 40 mg/L, 12,95% para 80 mg/L e 13,95% para 160 mg/L. Em 90 minutos, a remoção passa a ser em torno de 34% para 40 mg/L, 25% para 80 mg/L e 28% para 160 mg/L, correspondendo a um aumento de 8%, 13% e 14%, respectivamente. Em 180 minutos houve remoção em torno de 44% para 40 mg/L, 36% para 80 mg/L e 38% para 160 mg/L, resultando num acréscimo de 10%, 11% e 10%, respectivamente, em comparação com os 90 minutos iniciais. A concentração de 40mg/L atingiu o equilíbrio cinético após 270 minutos com 55,95% de remoção, já a concentração de 80 mg/L e 160 mg/L o equilíbrio cinético foi atingido em 240 e 270 minutos respectivamente, com 41% e 40% de remoção do corante(Quadro 7.) Em comparação com os HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$  e HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ , o perfil de curva apresentado pelo HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$  nas concentrações iniciais do corante demonstraram que o crescimento da remoção do corante se dá de forma gradativa e

lenta, indicando uma cinética mais lenta em comparação com os demais HDLs, onde nos primeiros 30 minutos houve apenas uma remoção em torno de 11% para as concentrações testadas. Isso pode ser justificado pelo difícil acesso das moléculas do corante na superfície do HDL, causado pelas irregularidades na sua superfície, também confirmada nas imagens de microscopia de varredura eletrônica e na contração da célula unitária explicitado nas caracterizações de difração de Raios-X. (Figura 23)

Quadro 7: Tempo de contato necessário para o máximo de remoção do corante, para o HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$

Concentração inicial do corante	40 mg/L	80 mg/L	160 mg/L
Tempo de contato (min)	270	240	270
Remoção (%)	55,95	41	40

Figura 3: Efeito do tempo de contato frente a variação da concentração inicial do corante, em contato com HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$  em pH=2.



Em contrapartida, à medida que a concentração inicial do corante aumenta, indo de 40 a 160 mg/L, a capacidade de adsorção  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) também aumenta, indo de 92,05 para 192,6  $\text{mg.g}^{-1}$  para o HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ ; de 99,7 para 294,4  $\text{mg.g}^{-1}$  para o HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$  e de 55,95 para 197,2  $\text{mg.g}^{-1}$  para o HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$ . Isso pode ser explicado pelo aumento da força motriz da adsorção para superar a resistência à transferência de massa do adsorvato entre as fases aquosas e sólida em função do gradiente de concentração. Destaca-se também que a remoção diminui conforme a concentração inicial do corante aumenta para os HDL- $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ , HDL- $\text{Ni}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$  e HDL- $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$ . Segundo Fang e colaboradores (2016) esse fenômeno ocorre

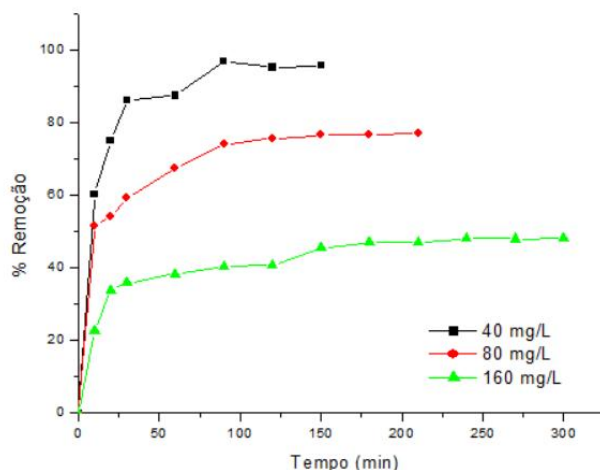
provavelmente devido ao fato de que o processo de adsorção é composta por adsorção em monocamada para baixa concentração do corante e então transita para adsorção em multicamadas, atingindo a saturação em concentrações iniciais mais altas. A rápida adsorção observada nos 60 minutos iniciais para os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, pode estar associada à primeira etapa de adsorção que pode ser afetada pela concentração e agitação, onde o aumento da concentração inicial do corante pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. Apesar da tendência de queda na remoção do amarelo de tartrazina com todos os HDLs, o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> foi o que mais removeu o corante, associado ao melhor tempo de contato, mostrando que uma remoção rápida pelo adsorvente e o alcance do equilíbrio em um curto espaço de tempo indica a eficiência desse adsorvente.

### 5.7.3 Influência da temperatura

A influência da temperatura foi avaliada na adsorção do corante amarelo de tartrazina envolvendo os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, onde houve o incremento da temperatura do sistema para 50°C, sendo avaliado o desempenho nas concentrações de 40,80 e 160 mg/L em pH=2.

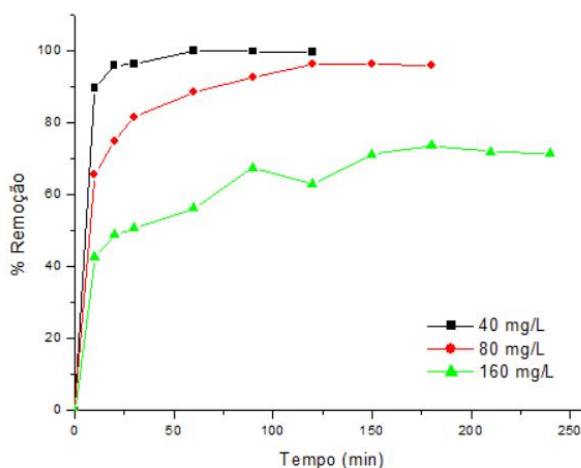
Ao adotar os mesmos parâmetros para o sistema de adsorção, com o incremento da temperatura para 50 °C, nota-se que nos primeiros 30 minutos, houve um acréscimo na remoção do corante, acima de 30% para as concentrações de 40,80 e 160 mg/L para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>. É possível notar que a remoção aumentou conforme o aumento da temperatura para ambas as concentrações, em comparação com os resultados obtidos para temperatura ambiente, atingindo o máximo de 99,6%, 76,61% e 48,15% de remoção, para as concentrações de 40, 80 e 160 mg/l, obtendo um incremento de 7,55%, 6,59% e 15,65%, respectivamente. (Figura 24)

Figura 24: Efeito do temperatura frente a variação da concentração inicial do corante amarelo de tartrazina, em contato com HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> em pH=2 e T=50°C.



Quanto ao HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, é possível notar um aumento na remoção do corante em comparação com os valores obtidos em temperatura ambiente, conquistando seu máximo com 100 %, 96,3% e 73,6 % para as concentrações de 40,80 e 160 mg/L, sendo obtido um incremento de 0,4%, 1,94% e 14,46%, respectivamente. (Figura 25)

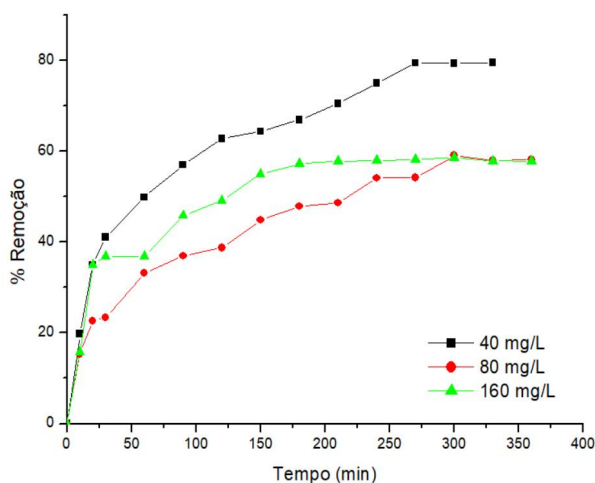
Figura 25: Efeito da temperatura frente a variação da concentração inicial do corante amarelo de tartrazina, em contato com HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> em pH=2 e T=50°C.



Consoante a isto, o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> também apresentou um aumento considerável na adsorção conforme houve o incremento da temperatura para 50 °C, atingindo valores de 79,45 %, 59,05% e 58,62% obtendo um incremento de 23,5%, 18,05% e 18,62% , para 40,80 e 160 mg/L respectivamente. Vale ressaltar que a adsorção mesmo com o aumento da temperatura, para este HDL se desenvolve de forma lenta e gradual, em comparação com os demais HDLs.(Figura 26)

Figura 26: Efeito da temperatura frente a variação da concentração inicial do corante amarelo de

tartrazina, em contato com HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> em pH=2 e T=50°C.



Vale ressaltar que em ambas as temperaturas (t.a. e 50° C) houve um rápido acréscimo na adsorção do corante, sendo acima de 30% nas concentrações de 40,80 e 160 mg/L para os HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e 29% para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>. Isto deve-se ao fato de que inicialmente, o adsorvente possuía o número máximo de sítios ativos para adsorver o corante amarelo de tartrazina na sua superfície, o que representou um gradiente de concentração mais alto e uma maior taxa de difusão das moléculas do corante da fase líquida para a fase sólida. O aumento da temperatura ocasionou uma maior mobilidade das partículas do corante na solução, bem como da difusão das espécies aniônicas do corante, visto que a difusão é um processo endotérmico, bem como o processo de adsorção nesse caso específico. Dessa forma, foi identificada uma tendência de aumento na adsorção do corante com o aumento da temperatura para todos os HDLs, onde o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> continua apresentando melhor desempenho em comparação com os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, confirmando uma maior atração da molécula do corante pela superfície deste HDL independente da temperatura.

#### 5.7.4 Estudo cinético

Para realizar o estudo do mecanismo de adsorção do corante amarelo de tartrazina nas concentrações iniciais de 40,80 e 160 mg/L utilizando o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, em t.a.(~29°C) e 50 °C, os dados experimentais foram ajustados utilizando dois modelos cinéticos, o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem. O desempenho dos modelos cinéticos foi comparado com base nos coeficientes de correlação R<sup>2</sup>.

Quadro 8: Parâmetros cinéticos para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> em temperatura ambiente.

	40 mg/L	80 mg/L	160 mg/L
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			

qe (mg.g <sup>-1</sup> )	86,31	123,41	180,17
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,10713	0,03122	0,06202
R <sup>2</sup>	0,97699	0,96232	0,94606
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	90,91	153,7	142
K <sub>s</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,00222	2,49.10 <sup>-4</sup>	5,35.10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,99243	0,97064	0,98704

Quadro 9: Parâmetros cinéticos para o HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> em 50°C.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	93,37	146,75	0,06202
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,9267	0,08247	180,17
R <sup>2</sup>	0,98093	0,94633	0,94606
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	100,83	157,20	194,85
K <sub>s</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,00151	8,68.10 <sup>-4</sup>	4,54.10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,99469	0,98126	0,97688

Quadro 10: Parâmetros cinéticos para o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> em temperatura ambiente.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	98,84	182,78	270,75
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,26061	0,05334	0,06688
R <sup>2</sup>	0,99952	0,96568	0,92015
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	99,74	201,23	234,85
K <sub>s</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,01451	3,83.10 <sup>-4</sup>	0,00132

$R^2$	0,99971	0,98368	0,98732
-------	---------	---------	---------

Quadro 11: Parâmetros cinéticos para o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> em 50°C.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	98,78	184,95	270,75
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,23276	0,10109	0,06688
R <sup>2</sup>	0,99832	0,9777	0,92015
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	101,03	197,08	291,08
K <sub>s</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,00795	9,01.10 <sup>-4</sup>	3,57.10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,99969	0,99661	0,96118

Quadro 12: Parâmetros cinéticos para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> em temperatura ambiente.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	50,24	77,69	199,07
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,01786	0,01312	0,00944
R <sup>2</sup>	0,87352	0,94621	0,9724
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	57,97	94,19	246,81
K <sub>s</sub> (h <sup>-1</sup> )	4,13.10 <sup>-4</sup>	1,58.10 <sup>-4</sup>	4,08.10 <sup>-5</sup>
R <sup>2</sup>	0,93412	0,95619	0,98177

Quadro 13: Parâmetros cinéticos para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> em 50°C.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	73,40	108,59	234,17
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,02217	0,01442	0,01964
R <sup>2</sup>	0,94611	0,92559	0,98603



<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>40 mg/L</b>	<b>80 mg/L</b>	<b>160 mg/L</b>
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	84,97	128,66	270,27
K <sub>s</sub> (h <sup>-1</sup> )	3,23.10 <sup>-4</sup>	1,38.10 <sup>-4</sup>	9,16.10 <sup>-5</sup>
R <sup>2</sup>	0,9803	0,95645	0,98768

Os dados apresentados nos quadros 10 a 14, apontam que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais, obtendo valores de R<sup>2</sup> satisfatórios, ou seja, mais próximos de 1, para as concentrações de 40,80 e 160 mg/L do corante amarelo de tartrazina para os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, respectivamente. Pode-se observar que em ambas as temperaturas, o valor de R<sup>2</sup> para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é maior que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando valores acima de 0,92 para todas as concentrações iniciais do corante (40, 80 e 160 mg/L). Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem o mais adequado para explicar a cinética de adsorção do corante amarelo de tartrazina nessas temperaturas. Comportamento semelhante foi observado na adsorção de corantes com HDLs, onde Lafi *et al* (2015), Ouassif *et al* (2020) e Fang *et al* (2016) revelaram que o modelo que mais se adequava aos seus respectivos pontos experimentais era o de pseudo-segunda ordem, sendo determinado que o processo de adsorção é comandado por quimissorção.

Além disso, os quadros X mostraram que o valor do coeficiente de transferência de massa (k) do modelo de pseudo-primeira ordem obteve valores acima do coeficiente de pseudo-segunda ordem para ambas as concentrações iniciais do corante. Essa tendência também foi observada por Ouassif e colaboradores (2020) em seu trabalho envolvendo HDL-ZnAl na adsorção do corante azo amarelo de tartrazina, e confirmados pelos autores Marques *et al* (2020) em seu estudo com HDLNiAl na remoção de nitrofenol.

### 5.7.5 Comparação com outros adsorventes

O Quadro 14 mostra resultados comparativos entre adsorventes reportados na literatura que visam remover o corante amarelo de tartrazina em meio aquoso, e os adsorventes estudados no presente trabalho. Assim, foram comparados os principais parâmetros e o desempenho desses materiais em comparação com HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>. Na concentração testada de 40 mg/L, os HDLs preparados exibiram valores muito próximos ao HDL-ZnAl, sendo que o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> chegou a alcançar patamar de 100% em 50° C, indicando que a temperatura é um fator importante

para eficiência do processo. Quando os HDLNiAl são comparados com a Quitosana e o Carvão ativado de *LantanaCamara L*, as quantidades adsorvidas apresentadas são semelhantes, embora no nosso estudo tenha sido usado concentrações iniciais bem menores, 40 mg/L contra 100 mg/L e 150 mg/L, respectivamente. Os adsorventes da literatura HDL-ZnAl, Quitosana e Carvão ativado de *LantanaCamara L* obtiveram melhores resultados de adsorção em  $2 < \text{pH} < 3$  seguindo a mesma tendência observada para HDLs deste estudo, que apresentaram melhor desempenho em pH ácido (pH=2).

Quadro 14: Dados comparativos entre HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> e adsorventes descritos na literatura.

Adsorvente	pH	% R	Ci (mg/L)	T (°C)	Referência
HDL-Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	2	96,7	40	50	Este trabalho
HDL-Ni <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub>	2	100	40	50	Este trabalho
HDL-Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub>	2	79,45	40	50	Este trabalho
HDL-ZnAl	3	96,8	40	25	El Hassani e colaboradores (2020)
Quitosana	3	80	100	25	Zhang e colaboradores (2020)
Carvão ativado de <i>LantanaCamara L</i>	2	99,2	150	25	Gautam e colaboradores (2015)

%R= % de remoção; Ci= concentração inicial do corante na solução; T(°C)=temperatura em graus Celsius.

Dessa forma é possível notar que os adsorventes do tipo HDLNiAl obtidos neste estudo podem ser considerados promissores na remoção do corante amarelo de tartrazina, com destaque para o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> que apresentou uma maior performance na adsorção desse corante em meio aquoso.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados de DRX ,FTIR, termogravimetria e MEV confirmaram a formação dos hidróxidos duplos lamelares HDLs NiAl nas razões molares de 0,5 (HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>); 0,67 (HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>) e 0,8(HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>), com o ânion tereftalato incorporado no espaço interlamelar, resultando em materiais com características dos compostos tipo hidrotalcitas, comprovando uma síntese bem-sucedida pelo método proposto.

A análise do PCZ realizada pelo método dos 11 pontos, indicou valores de PCZs iguais a 5.51, 5.31 e 6.67 para os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> ,HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> e HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> respectivamente, indicando que para valores de pH acima do PCZ a superfície do HDL tende a tornar-se mais negativa e para valores de pH abaixo do PCZ a superfície tende a tornar-se mais positiva. A análise da influência do pH inicial do meio utilizando todos os adsorventes preparados apresentou uma maior eficiência na remoção do corante tartrazina em pH ácido, igual a 2,obtendo remoção acima de 90% para os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, e acima de 50% para o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>. Este resultado está de acordo com o PCZ dos adsorventes encontrado, sendo igual a 5.51, 5.31 e 6.67 respectivamente, indicando, portanto, que para valores de pH <PCZ, favorável eletrostaticamente a adsorção dos ânions tartrazina Ta<sup>3-</sup> em solução aquosa. Os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> apresentaram tempo de contato a partir de 120 minutos para as concentrações de 40,80 e 160 mg/L,enquanto o HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> apresentou tempo de contato a partir de 240 minutos para as mesmas concentrações. O aumento da temperatura do sistema para 50°C, promoveu um aumento na remoção do corante nas concentrações de 40,80 e 160 mg/L na presença dos adsorventes e, podendo concluir que o processo de adsorção para este caso é endotérmico. Os baixos valores de remoção obtidos pelo HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub> em comparação com os HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> e HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, em todos os ensaios de adsorção, recomenda que um maior teor de alumínio na rede pode prejudicar a estrutura do HDL, dificultando assim sua capacidade de adsorção. Dentre os adsorventes obtidos. foi conclusivo neste estudo, que o HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub> foi o que apresentou maior desempenho na remoção do corante amarelo de tartrazina,. Por fim, no estudo da cinética de adsorção foi demonstrado que o modelo que se ajustou de forma mais adequada aos dados obtidos experimentalmente em ambas as temperaturas (t.a e 50 °C) foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, implicando que o processo de adsorção do corante é comandado por quimissorção. Dessa forma, encerra-se que os HDLs podem ser considerados adsorventes promissores no tratamento de águas contaminadas com o corante amarelo de tartrazina.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectiva futura para este trabalho pretende-se realizar: (i) o estudo termodinâmico e de equilíbrio dos adsorventes HDL-Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, HDL-Ni<sub>0,33</sub>Al<sub>0,67</sub>, HDL-Ni<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>, a fim de determinar a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), para compreender a espontaneidade do processo de adsorção; (ii) o teste de reuso para os HDLs obtidos, a fim de datar a quantidade de ciclos de adsorção suportados para cada adsorvente, bem como (iii) o teste de regeneração baseado no efeito memória.

## 8 REFERÊNCIAS

- ABDELLAOUI, K.; PVLOVIC, I., BOUHENT, M., BENHAMOU, A.; BARRIGA, C. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered Double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 142-150, 2017.
- ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN GIL, R. A. S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO JR, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate intercalated NiAl layered Double hydroxides with high Al content. **Dalton Trans.** 2013, v. 42, 2084–2093.
- ARIAS, S.; SOUSA, L. V.; BARBOSAA, C. B. M.; SILVA, A. O. S.; FRÉTYC, R.; PACHECO, J. G. A. Preparation of NiAl Zr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclo hexane dehydrogenation. **Applied Clay Science**, v. 166, 2018, 137–145.
- AGUIAR, J.E.de. Remoção de corantes têxteis utilizando adsorventes nanoporosos. 2012. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ANATÁSIO, B. Lucas ; OLIVEIRA, A. Danielle. Corantes Alimentícios Amarantho, Eritrosina B e Tartrazina, e seus possíveis efeitos maléficos à Saúde Humana. **Journal Of Applied Pharmaceutical Science**. v. 22, 2016
- BENKHAYA, Said; RABET, M. Saad; HARF, El Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 115, n. 107891, May, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>. Disponível em: A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes - ScienceDirect.
- BRASIL. CONAMA. Resolução 357º de 17 de março de 2005. Estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes.
- CHEN, Yuxiang; JING, C.; ZHANG, X.; JIANG, D.; LIU, X. Acid-salt treated CoAl layered Double hydroxide nanosheets with enhanced adsorption capacity of methyl Orange dye. **Journal of colloid and interface science**, v. 548, p. 100-109, 2019.
- CHILUKOTI, S., & THANGAVEL, T. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al Double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution. **Inorganic Chemistry Communications**, 2019, v. 100, p.107–117.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 21, n. 3, 1998.

DAUD, Muhammad; HAI, A.; BANAT, F.. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered Double hydroxides (LDH)–Containing hybrids as promising adsorbents for dye removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 110989, 2019.

DU, Y.; WU, X.; CHENG, Q.; HUANG, Y.; HUANG, W. Review Development of Ni Based Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Compounds Precursors for Synthesis Gas Production via Methane or Ethanol Reforming. **Catalysts** n. 7, v. 70, 2017.

DO, D. D. Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

DAS, J.; DAS, D.; PARIDA, K. M. Preparation and characterization of Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing cerium. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 301, 2006, p. 569–574

DELGADO, R. Rojas, CP, De Pauli, CARRASCO, CB; AVENA, MJ. . Influence of MII/MIII ratio in surface-charging behavior of Zn–Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1-4, p. 27-37, 2008.

EDAÑOL, Y.D.G. Co-precipitation synthesis of Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered Double hydroxides and its adsorption kinetics with phosphate(V) ions. **Materials Today: Proceeding**. v. 110, aug 2008, p. 125-137

EL HASSANI, Kaoutar; BEAKOU, BH; KALNINA D. Effect of morphological properties of layered Double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 124-131, 2017.

EVANS, Alexandra EV; SAGASTA, J-mateo; QADIR, M; BOELEEE, E.. Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. **Current opinion in environmental sustainability**, v. 36, p. 20-27, 2019.

FANG, Liang; JIANG, Bing; LING, Galinha; GAO, Jiamei. High performance NiFe layered Double hydroxide for methyl Orange dye and Cr(VI) adsorption. **Chemosphere**, v. 152, 2016, p.415-422.

FREITAS, F.B.A.; C. M.Y.F.; F. M.D.; Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em solução aquosa. 5º encontro regional de química. Natal, 2015

GAUTAM, R. K., GAUTAM, P. K., BANERJEE, S., RAWAT, V., SONI, S., SHARMA, S. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of *Lantana camara*: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 3(1), 2105, 79–88.

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, p. 71-78, 1999.

GARG, Abhishek; BULASARA, VK. Experimental investigation on adsorption of amido black 10B dye onto zeolite synthesized from fly ash. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 1, p. 123-130, 2015.

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

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

KOSMULSKI, Marek. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks' review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 1-61, 2016.

LAFI, Ridha; CHARRADI, Khaled; DJEBB, Mohammed A.; AMARA, Abdesslem H. A.; HAFIANE, Amor. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered Double hydroxide. **Advances in Powder Technology**, V. 27, n.1, Jan 2016 , p. 233-237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.12.004>. Disponível em: Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide - ScienceDirect.

LONGHINOTTI, Elisane; FURLAN, Lígia; C.M. Mauro; FÁVERE, Valfredo T.. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

MARQUES, B. S., DALMAGRO, K., MOREIRA, K. S., OLIVEIRA, M. L. S., JAHN, S. L., de Lima Burgo, T. A., DOTTO, G. L. powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 838, p. 155628, 2020.

MISHRA, G.; DASHA, B.; PANDEYA, S.; Layered Double hydroxides: A brief review from Fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, 2018, p. 172–186.

MOHAMMED, Bouchra Ba; ABDELGHANI, Hsini; ABDELLAOUI, Youness; OUALID, Abou Hicham.. Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104419, 2020.

MOTHEO, J. Arthur. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química nova**. 2006.

NAYAK, Shubhada S; MIRGANE, AT.; SHIVANKAR, VS. Adsorption of methylene blue dye over activated charcoal from the fruit peel of plant *Hydnocarpus pentandra*. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 2302-2305, 2021.

NANGOI, M. Inna. Direct comparison among the formation of terephthalate- and carbonate intercalated Mg-Al-LDH: The influence of the high aluminum content. **Applied Clay Science**. V. 17, 2017, p. 125-136.

NANGOI, Estudos teóricos da interação de ânions tereftalato na estrutura de compostos tipo hidrotalcita modificados (Doutorado em Química), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora. p 27. 2015.

NASCIMENTO, F. Ronaldo; LIMA, A. C. Ari; VIDAL, B. Carla; MELO, Q. Diego; RAULINO, C. S. Giselle. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Editora UFC, 1ª ed. 2014

NEWMAN, Steven P.; JONES, William. Synthesis, Characterization and applications of layered Double hydroxides containing organic guests. **New journal of chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105-115, 1998.



NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLFS, H-W; DORANTE-TORRES, L. O. ; ECKELT, R. ; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered Double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion Exchange properties. **Applied Clay Science**. V. 43, n. 3-4, Mar 2009, p. 459-469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009>. Disponível em : Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties - ScienceDirect.

OUASSIF, Hasna ; LAHKALE, Redouane. Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, 2020, p. 235-245.

PAIVA, Tércilamaíra. Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando concha de amêijoá. (Mestrado em engenharia química), Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

ROBINSON, Tim et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SÁ, Fernando Pereira; CUNHA, Beatriz N. ; NUNES, Liliane M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered Double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>). **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, jan 2013, p. 122-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.024>. Disponível em : Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>) - ScienceDirect.

SANTOS, Izaías Nascimento; AMC, Horbes; MSR, Silva.. Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do Rio Tarumã e afluentes-AM. **Acta Amazonica**, v. 36, p. 229-235, 2006.

SATO, Tsugio; FUJITA, Hiroshi; ENDO, Tadashi; SHIMADA, Masahiko. Synthesis of hydroxalcalite-like compounds and their physico-chemical properties. **Reactivity of Solids**, v. 5, n. 2-3, p. 219-228, 1988.

SILVA, L.P.R. Híbridos de hidróxidos duplos lamelares e herbicidas, intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos (Doutorado em Química dos Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo. p 55. 2014.

SIRÉS, Ignasi; BRILLAS, Enric. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment international**, v. 40, p. 212-229, 2012.

SOUZA, N. K. Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

ZUBAIR, Mukarram; DAUD, Muhammad; MACKAY, Gordon; SHEZAH, Farrukh; AL-HARTHI, Madouh A.; Recent progress in layered Double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**. v. 143, Jul 2017, p. 279-292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.002>. Disponível em : Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation - ScienceDirect.

ZHANG, F.; ZHANG, X.; HAO, Z.; JIANG, G.; YANG, H.; QU, S. Insight into the H<sub>2</sub>S selective catalytic oxidation performance on well-mixed Ce-containing rare earth catalysts derived from MgAlCe layered Double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, feb 2018, p. 749–757.

ZHANG, Lei; SELLAOUI, L.; FRANCO, D.; GOTTO, GL. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122952, 2020.

WU, M. J.; WU, J. Z.; ZHANG, J.; CHEN, H.; ZHOU, J. Z.; QIAN, G. R.; XU, Z. P.; DUD, Z.; RAOD, Q. L. A review on fabricating hetero structures from layered Double hydroxides for enhanced photo catalytic activities. **Catal. Sci. Technol.**, 2018, v. 8, p. 1207– 1228.