



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Universidade Federal de Ouro Preto**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**



Vitorino Fernando Chume

**USO DE HIDROTALCITAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM  
NORBIXINA NA REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VERMELHO  
REATIVO 141 E AZUL REATIVO 160 DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

OURO PRETO - MG  
2020

Vitorino Fernando Chume

**USO DE HIDROTALCITAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM NORBIXINA NA REMOÇÃO DOS CORANTES ANIÔNICOS VERMELHO REATIVO 141 E AZUL REATIVO 160 DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientadora: Dra. Aparecida Barbosa Mageste

Coorientador: Dr. Gabriel Max Dias Ferreira

OURO PRETO - MG  
2020

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C559u Chume, Vitorino Fernando .

Uso de Hidrotalcitas convencionais e modificada com Norbixina na remoção dos corantes têxteis vermelho reativo 141 e azul reativo 160 de soluções aquosas. [manuscrito] / Vitorino Fernando Chume. - 2021. 55 f.: il.: color., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Aparecida Barbosa Mageste.

Coorientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Adsorção. 3. Corantes - Remoção. 4. Corantes - Vermelho reativo 141. 5. Corantes - Azul reativo 160. I. Dias Ferreira, Gabriel Max. II. Mageste, Aparecida Barbosa . III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 502:004

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Vitorino Fernando Chume**

**Uso de hidrotalcitas convencionais e modificadas com norbixina na remoção dos corantes têxteis vermelho reativo 141 e azul reativo 160 de soluções aquosas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 17 de dezembro de 2020.

### Membros da banca

Dra. Aparecida Barbosa Mageste - Orientador(a) / Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. Gabriel Max Dias Ferreira - Coorientador / Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. Versiane Albis Leão - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dra. Renata Pereira Lopes Moreira - Universidade Federal de Viçosa

Dra. Aparecida Barbosa Mageste, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 11/06/2021.



Documento assinado eletronicamente por **Aparecida Barbosa Mageste, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 11/06/2021, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0181327** e o código CRC **C5BD95C1**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a DEUS todo poderoso pelo dom da vida, saúde, proteção e pelas bênçãos alcançadas.

Sinceros agradecimentos à minha esposa e filhos pelo amor e conforto incondicionais.

Meus sinceros agradecimentos aos meus pais biológicos e espiritual, pelas orações, conselhos e companhia incondicional.

Ao grupo de turma das 22h pelo apoio incondicional.

Agradeço à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Aparecida Barbosa Mageste por ter aceito entrar em aventura de barco sem motor para alto mar sem no mínimo saber se voltava com o pescado, ou por outra receber alguém para um projeto de grande envergadura dentro de desafios, dificuldades e incertezas.

Agradeço ao Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira, meu coorientador, pela grande amizade, paciência, confiança de sempre e grande prontidão para dar forças. Vossa entrega foi essencial em todos os momentos e me proporcionou grandes aprendizados que sem eles não teria sido possível chegar a este estágio em que hoje nos encontramos.

Ao Prof. Dr. Marcus Vinicius Cangusso Cardoso, pela orientação nas metodologias de ensino durante o estágio de docência. Sua experiência foi muito incrível. Meu obrigado a você.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Kisla Siqueira pelo apoio na interpretação e descrição dos difratogramas.

Ao professor Guilherme Max pela ajuda com os tratamentos dos dados de cinética.

À empresa Quimisa S/A | Brusque – SC pela doação dos corantes.

À empresa CHR-Hansen pela doação dos corantes

Ao Laboratório de Difração de Raios X, AFM e MEV, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, pelas análises de Raio-X.

Aos colegas de laboratório pela colaboração e companheirismo em todo trabalho. Em especial à Lohayne, Sílvia Barros e Mellany, pela ajuda nos experimentos. Também sou grato ao Heyder, Wellington, Matheus, ... todos que de alguma forma contribuíram.

Agradeço ao Laboratório de LaB-BiO e (UFOP) pela disponibilização do laboratório para as leituras Uv-Vis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Código Financeiro 001).

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pela bolsa.

Ao BRAMO e a Universidade Pedagógica de Maputo pela autorização e alocação de recursos para a viagem de continuação dos estudos.

## RESUMO

A busca pela obtenção de materiais funcionais, sustentáveis e atóxicos para o tratamento de efluentes industriais tem aumentado muito nos últimos anos. Neste contexto, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) surgem como potencial adsorvente para aplicação na remoção de diversos solutos devido a sua versatilidade. A inserção de moléculas anfifílicas em HDLs tem ampliado a utilização destes compostos para remoção de solutos hidrofóbicos. Assim, a realização do presente estudo visa avaliar o uso de HDLs convencionais e modificado com norbixina, um corante natural, na remoção dos corantes têxteis aniônicos vermelho reativo 141 (VR141) e azul reativo 160 (AR160) de soluções aquosas. HDLs do tipo MgAl-HDL foram preparados pelo método de co-precipitação e caracterizados por difração de raio-X. HDLs convencionais foram obtidos com o ânion carbonato (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou nitrato (HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e HDL modificado (HDL-NB) foi obtido pela adição de norbixina durante a síntese. Dados de difração de raio-X indicaram que a norbixina não foi incorporada na região interlamelar do HDL. Estes materiais foram aplicados para adsorção dos corantes VR141 e AR160, tendo sido avaliados os efeitos do pH, do tempo de contato e da concentração inicial de corante sobre a adsorção. O pH do meio não influenciou os valores de quantidade adsorvida na faixa estudada (4-10), mas esses valores foram muito dependentes do material usado na adsorção. Para ambos os corantes, os valores de  $q_{e,max}$  aumentaram na seguinte ordem:  $q_{e,max}$  (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) <  $q_{e,max}$  (HDL-NB) <  $q_{e,max}$  (HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Valores de  $q_{e,max}$  variaram entre 48 mg/g, para adsorção de VR em HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, até 219 mg/g, para AR em HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A cinética do processo foi dependente da estrutura do material, sendo os tempos de equilíbrio de 6 horas em HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 14 horas em HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Os modelos de pseudo-primeira (PFO) e pseudo-segunda (PSO) ordens e o modelo de difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais de cinética, sendo que o modelo PSO apresentou melhor ajuste. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para modelar as isotermas de adsorção e o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

**Palavras chaves:** *Hidróxido Duplo Lamelar, adsorção, remoção de corantes, vermelho reativo 141, azul reativo 160.*

## ABSTRACT

The search for obtaining functional, sustainable and non-toxic materials for the treatment of industrial effluents has increased a lot in recent years. In this context, lamellar double hydroxides (LDH) appear as a potential adsorbent for application in the removal of several solutes due to their versatility. Insertion of amphiphilic molecules in LDH has expanded the use of these compounds to remove hydrophobic solutes. Thus, the present study aims to evaluate the use of conventional HDLs and modified with norbixin, a natural dye, in the removal of anionic textile dyes reactive red 141 (RR141) and reactive blue 160 (RB160) from aqueous solutions. MgAl-LDH type LDH were prepared by the co-precipitation method and characterized by X-ray diffraction. Conventional LDH were obtained with the carbonate anion (LDH-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) or nitrate (LDH-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and modified LDH (LDH-NB) was obtained by the addition of norbixin during the synthesis. X-ray diffraction data indicated that norbixin was not incorporated into the interlamellar region of HDL. These materials were applied for adsorption of dyes RR141 and RB160, and the effects of pH, contact time and initial dye concentration on adsorption were evaluated. The pH of the medium did not influence the adsorbed amount values in the studied range (4-10), but these values were very dependent on the material used in the adsorption. For both dyes, the  $q_{e,max}$  values increased in the following order:  $q_{e,max}$  (LDH-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) <  $q_{e,max}$  (LDH-NB) <  $q_{e,max}$  (LDH-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Values of  $q$  and  $max$  ranged from 48 mg/g, for RR adsorption in LDH-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, to 219 mg/g, for RB in HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The kinetics of the process was dependent on the structure of the material, with the equilibrium times being 6 hours in HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and 14 hours in HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The pseudo-first (PFO) and pseudo-second (PSO) orders models and the intraparticle diffusion model were fitted to the experimental kinetic data, and the PSO model presented a better fit. The Langmuir and Freundlich models were used to model the adsorption isotherms and the Langmuir model was the one that best fit the experimental data.

**Keywords:** Lamellar Double Hydroxide, adsorption, dye removal, reactive red 141, reactive blue 160.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante VR141 .....	16
Figura 2 – Estrutura molecular do corante AR160 .....	17
Figura 3 – Esquema da estrutura básica de um HDL formado por $Mg^{2+}$ e $Al^{3+}$ .....	24
Figura 4 – Foto dos materiais sintetizados: (A) HDL- $CO_3^{2-}$ (B) HDL- $NO_3^-$ (C) HDL-NB .....	31
Figura 5 – Difractogramas das amostras dos HDLs convencionais sintetizados com ânions carbonato (linha preta) e nitrato (linha vermelha) e do HDL-NB (linha azul). .....	32
Figura 7 – Curvas de $\Delta pH$ ( $pH_{final} - pH_{inicial}$ ) versus $pH_{inicial}$ para determinação do ponto de carga zero.....	34
Figura 8 – Curvas cinéticas de adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 em (■) HDL- $CO_3^{2-}$ , (▲) HDL- $NO_3^-$ e (●) HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, $C_0 = 120$ mg/L. ....	35
Figura 9 – Ajustes não lineares dos modelos PSO e PFO para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre HDL- $CO_3^{2-}$ .....	36
Figura 10 – Ajustes não lineares dos modelos PSO e PFO para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre HDL- $NO_3^-$ . ....	36
Figura 11 – Ajustes não lineares dos modelos PSO e PFO para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre HDL-NB.....	37
Figura 12 – Ajustes lineares do modelo de difusão intrapartícula para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre os diferentes HDL estudados. Condições: 150 rpm, 25 °C, $C_0 = 120$ mg/L.....	37
Figura 13 – Efeito do pH sobre a adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre (■) HDL- $CO_3^{2-}$ ; (▲) HDL- $NO_3^-$ e (●) HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, $C_0 = 100$ mg/L (HDL- $CO_3^{2-}$ ou HDL-NB) ou 300 mg/L (HDL- $NO_3^-$ ). .....	42
Figura 14 – Isotermas de adsorção dos corantes (a) AR160 e (b) VR141 em (■) HDL- $CO_3^{2-}$ ; (▲) HDL- $NO_3^-$ e (●) HDL-NB. Condições: 150 rpm, 24 h, 25 °C, água deionizada sem ajuste de pH ..	43



## LISTA DE TABELAS

Tabela1 – Propriedades e aplicações sobre o corante VR141 .....	15
Tabela 2 – Propriedades e aplicações sobre o corante AR160 .....	16
Tabela 3 – Trabalhos desenvolvidos na última década utilizando HDLs como adsorventes de corantes .....	25
Tabela 4 – Lista de reagentes.....	27
Tabela 5 – Dados estruturais dos HDLs sintetizados, obtidos a partir dos difratogramas de DRX. .	33
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de adsorção de AR160 em HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, C <sub>o</sub> = 120 mg/L .....	39
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de adsorção de VR141 em HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, C <sub>o</sub> = 120 mg/L.....	40
Tabela 8 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de AR160 e VR141 sobre os adsorventes HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e HDL-NB, a 25 °C. ....	45

## LISTA DE ABREVIACOES

AR160 – Azul Reativo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX – Difrao de Raios X

HDL – Hidrido Duplo Lamelar

NB-Norbixina

HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – Hidrido Duplo Lamelar com ânion carbonato

HDL-NB – Hidrido Duplo Lamelar modificado com norbixina

HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – Hidrido Duplo Lamelar com ânion nitrato

ICDD – Centro Internacional de Dados de Difrao.

PPO – Pseudo-Primeira Ordem

PSO – Pseudo-Segunda Ordem

VR141 – Vermelho Reativo

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	12
<b>2.1. OBJETIVO GERAL</b> .....	12
<b>2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	12
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	13
<b>3.1. IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS CORANTES TÊXTEIS</b> .....	13
<b>3.2. CORANTES: DEFINIÇÃO, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES</b> .....	14
3.2.1. <i>Corante Vermelho reativo 141</i> .....	15
3.2.2. <i>Corante Azul reativo 160</i> .....	16
<b>3.3. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CORANTES</b> .....	17
3.3.1. <i>Processos Biológicos</i> .....	17
3.3.2. <i>Processos Químicos</i> .....	18
3.3.3. <i>Tratamentos Físicos</i> .....	18
<b>3.4. ADSORÇÃO</b> .....	19
3.4.1. <i>Modelos de isoterma de adsorção</i> .....	20
3.4.2. <i>Modelos de cinética de adsorção</i> .....	22
<b>3.5. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO ADSORVENTES SUSTENTÁVEIS</b> .....	23
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	27
<b>4.1. MATERIAIS</b> .....	27
<b>4.2. PREPARO DOS HDLS CONVENCIONAIS</b> .....	27
<b>4.3. PREPARO DO HDL MODIFICADO COM NORBIXINA (HDL-NB)</b> .....	28
<b>4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	29
4.4.1. <i>Difração de raio X</i> .....	29
4.4.2. <i>Determinação do ponto de carga zero (PCZ)</i> .....	29
<b>4.5. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DOS HDLS CONVENCIONAIS E HDL-NB NA REMOÇÃO DE VR141 E AR160</b> .....	29
4.5.1. <i>Efeito do pH sobre o potencial de adsorção dos HDLs</i> .....	29
4.5.2. <i>Cinética de adsorção</i> .....	30
4.5.3. <i>Isoterma de adsorção</i> .....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
<b>5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS HDLS</b> .....	31
5.1.1. <i>Difração de raio-X</i> .....	31
5.1.2. <i>Ponto de carga zero</i> .....	34
<b>5.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DOS CORANTES ANIÔNICOS VR141 E AR160 EM HDL MODIFICADO OU NÃO COM NORBIXINA</b> .....	35

5.2.1. Cinética de adsorção .....	35
5.2.2. Efeito de pH .....	41
5.2.3. Isotermas de adsorção .....	43
5.2.4. Modelos de isoterma de adsorção .....	44
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos d'água por diferentes contaminantes tem aumentado expressivamente nas últimas décadas, tornando-se um alvo de pesquisa em todo o mundo. Entre esses diferentes contaminantes, uma classe de compostos que chama atenção são os corantes. O uso elevado de corantes nas indústrias têxtil, farmacêutica, de impressão, de couro e de alimentos é uma questão desafiadora, pois o tratamento de águas residuárias contaminadas por essas substâncias não acompanha o ritmo acelerado com o qual elas são descartadas no ambiente (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; GAO *et al.*, 2019).

Nos corpos d'água, os corantes despertam atenção pela coloração, sendo causadores de poluição visual. Além disso, diminuem a penetração da luz, comprometendo a qualidade das águas e prejudicando as cadeias alimentares (JUN *et al.*, 2019b). Além disso, os corantes são considerados causadores de problemas de saúde em humanos, estando associados a doenças carcinogênicas, mutações genéticas e perturbações endócrinas (MAHJOUBI *et al.*, 2015; WASTI; ALI AWAN, 2016).

Devido ao impacto dos corantes ao meio ambiente e à saúde humana, muitas alternativas de tratamento de águas residuárias contaminadas por estas substâncias têm sido implementadas para reduzir os efeitos maléficos causados pelo seu descarte sem prévio tratamento. Entre essas alternativas destacam-se as técnicas de adsorção, osmose reversa, oxidação química, filtração e tratamento biológico (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018a). Dentre estas técnicas, a adsorção tem sido comumente utilizada e tem muita aceitação na remoção de corantes por ser considerada eficiente e de fácil operação (JIANG *et al.*, 2019).

No campo de aplicação da adsorção como técnica de tratamento de águas contaminadas por corantes, o carvão ativado se destaca como adsorvente pela sua alta eficiência de adsorção. No entanto, o carvão ativado disponível comercialmente não é sustentável para responder à elevada demanda da área, além dos problemas associados à sua regeneração para reutilização (JIANG *et al.*, 2019). Assim, neste campo de pesquisa, trabalhos têm sido desenvolvidos visando à obtenção de adsorventes sustentáveis com altas taxas de remoção de corantes. Uma possibilidade para atender a esta demanda são os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como hidrotalcitas.

Os HDLs são compostos inorgânicos formados por lamelas carregadas positivamente, as quais são intercaladas com ânions que garantem o balanço de carga. Estes compostos são representados pela fórmula geral  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ , onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  representam os cátions divalentes e trivalentes, respectivamente,  $m$  representa a quantidade de moléculas de água

intercaladas nos sítios não ocupados pelos ânions nas camadas entre as lamelas, A representa o ânion intercalado e x representa a razão molar  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  que pode variar entre 0,25 e 0,33. (Da, 2013; MOLANO-MENDOZA *et al.*, 2018). Estes materiais podem ocorrer naturalmente ou podem ser sintetizados, sendo simples e versáteis, pois podem ser formados pela combinação de diferentes elementos. Eles têm demonstrado potencial para várias aplicações em diferentes áreas como catalizadores industriais na hidrogenação, retardantes de chama, peneiras moleculares, trocadores de íons, na medicina como antiácidos e como adsorventes na remoção de poluentes de matrizes aquosas (CAVANI, TRIFIRO e VACCARI, 1991, CHUBAR *et al.*, 2017, ZUBAIR, DAUD, *et al.*, 2017,(DAUD *et al.*, 2019).

A inserção de moléculas anfifílicas em HDLs tais como, aminoácidos, surfactantes polímeros, ampliou a aplicação destes compostos para remoção de solutos hidrofóbicos a partir de matrizes aquosas (ZHU *et al.*, 2020) (KOHNO *et al.*, 2014). Neste sentido, a utilização do corante natural norbixina ((TEEPAKAKORN, YAMAGUCHI e OGAWA, 2019), (PEROTTI *et al.*, 2020) surge como uma alternativa interessante devido à característica hidrofílica deste composto e as características ambientalmente amigáveis (Teepakakorn, Yamaguchi e Ogawa, 2019) (KOHNO *et al.*, 2014).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de HDL do tipo MgAl-HDL, modificado ou não com norbixina (NB), como adsorvente para remoção dos corantes aniônicos vermelho reativo 141 (VR141) e azul reativo 160 (AR160) de soluções aquosas. Os adsorventes foram sintetizados de acordo com metodologia disponível na literatura e a formação dos HDLs foi verificada através da técnica de difração de Raio-X. Os efeitos do pH, do tempo e da concentração inicial de corante sobre a adsorção foram investigados na temperatura de 25 °C.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar o uso de hidrotalcita do tipo MgAl-HDL, modificada ou não com norbixina, como adsorvente na remoção dos corantes aniônicos vermelho reativo 141 e azul reativo 160 em soluções aquosas.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar HDLs convencionais (MgAl-HDL) com diferentes ânions interlamelares (HDL- $\text{CO}_3^{2-}$  e HDL- $\text{NO}_3^-$ ) e caracterizar os materiais obtidos usando difração de raio X;
- Sintetizar o HDL modificado com norbixina (HDL-NB) e caracterizar o material obtido usando difração de raio X;
- Realizar estudos de cinética de adsorção e obter as isotermas de adsorção dos corantes vermelho reativo 141 e azul reativo 160 nos adsorventes Mg-Al-HDLs convencionais HDL- $\text{CO}_3^{2-}$ , HDL- $\text{NO}_3^-$  e modificado com incorporação da norbixina HDL-NB.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Impactos ambientais associados aos corantes têxteis

O setor têxtil tem uma elevada demanda pelo uso de corantes e seus derivados, estimulando a produção destes compostos que pode alcançar até 700.000 toneladas anualmente em nível mundial (BERRADI et al., 2019). Desencadeado por essa grande demanda do consumo de corantes, o impacto negativo da indústria têxtil do ponto de vista ambiental é atribuído principalmente à imensa quantidade desses compostos que é perdida durante os processos de tingimento e acabamento dos tecidos, podendo gerar um descarte estimado em 280.000 toneladas de resíduos de corante por ano (BERRADI et al., 2019). Estes resíduos se encontram dispersos em efluentes juntamente com compostos auxiliares utilizados no processo de tingimento, impressão e acabamento dos tecidos. Tais compostos auxiliares incluem nitratos, fosfatos, surfactantes, agentes oxidantes e redutores, além de elementos potencialmente tóxicos como arsênio, cromo, cobre e zinco (SATHISHKUMAR et al., 2019), (SWARNKUMAR REDDY e OSBORNE, 2020). A presença de álcoois, ésteres, lipídeos, ácidos, cetonas, fenóis, 2-isonaftol, p-cresol, ftalato de diisobutil, quinolina e aminas, utilizados em outras etapas do processo de produção têxtil, também tem sido reportada (LIANG et al., 2018). Além das substâncias concomitantes aos corantes presentes nos efluentes têxteis, a composição destes efluentes varia muito em função do processo no qual são aplicados e da grande variedade de corantes disponíveis no mercado. Estima-se que cerca de 800.000 tipos de corantes estejam disponíveis (BENKHAYA, M' RABET e HARFI, El, 2020).

Devido à complexidade dos efluentes contendo corantes, e por muitas vezes estes serem lançados em corpos d'água ou áreas úmidas sem tratamento adequado, estes podem contaminar águas subterrâneas e superficiais, reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido, e consequentemente afetar diferentes ecossistemas (HOSSAIN, SARKER E KHAN, 2018). Como exemplo deste impacto negativo, corante foi detectado na forma de partículas suspensas e na forma de sedimentos em peixes selvagens, sendo assim um poluente dos ecossistemas aquáticos e potenciais contaminantes do solo, da fauna e da flora (TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020). Estas formas de ocorrência de corantes em amostras ambientais de corpos d'água, pelas propriedades toxicológicas e certa atividade de alguns corantes orgânicos sintéticos, deve ser monitorada de forma eficaz porque apresentam um risco de impactar negativamente a vida aquática e consequente o homem que é o consumidor final e maior da cadeia alimentar (ABE et al., 2018 , 2019).



O uso de corantes não está somente ligado à uma questão ambiental, associada ao alto consumo de água e energia, geração de grande quantidade de resíduos, poluição das águas e degradação do solo. Está ligado também à questão de saúde pública, uma vez que a composição diversa e a presença de compostos heterocíclicos na estrutura dos corantes estão associadas ao desencadeamento de doenças em seres humanos. A exposição dérmica e o contato com percursos de corantes podem desencadear ações mutagênicas no organismo, que de certa forma estão relacionadas com a danificação do DNA das células que pode levar ao desenvolvimento de câncer (LIANG *et al.*, 2018, PAVITHRA *et al.*, 2019, BENKHAYA, M'RABET e HARFI, El, 2020).

Assim, a diversidade das características dos corantes, a baixa degradabilidade destes compostos, a utilização de compostos auxiliares nos processos de aplicação de corantes e o risco de exposição humana e ambiental, fazem com que a indústria têxtil seja apontada como das mais poluidoras em nível global (BENKHAYA, M' RABET e HARFI, El, 2020). Nesse contexto, cientistas do mundo todo estão buscando desenvolver metodologias de tratamento de efluentes têxteis e remoção de corantes que possam ser implementadas globalmente para reduzir os efeitos negativos destes compostos sobre o meio ambiente e a saúde humana.

### **3.2. Corantes: definição, características e aplicações**

Corantes são substâncias químicas capazes de se fixar em um material, adicionando ou alterando cor e podendo aprimorar algumas de suas propriedades específicas como a durabilidade (MARZEC *et al.*, 2019). Estes compostos são utilizados em grande escala em vários setores da indústria além do setor têxtil, incluindo as indústrias de pintura, plástico, fotografia e impressão. Nestas aplicações, os corantes podem ser utilizados diretamente ou combinados com outras substâncias.

Os corantes podem ser de origem natural ou sintética. Os primeiros, denominados de corantes naturais, têm origem biológica, podendo ser sintetizados por plantas, insetos e fungos. Estes são usualmente atóxicos. Os de origem sintética, denominados corantes sintéticos, são sintetizados a partir de reações químicas específicas, podendo ser produzidos em uma grande variedade de estruturas. Estes apresentam elevada toxicidade e em sua maioria têm baixa biodegradabilidade quando comparado aos corantes naturais.

Corantes apresentam a capacidade de absorver ou emitir radiação eletromagnética na região do visível (380-750nm) devido à absorção seletiva de energia por certos grupos de átomos designados cromóforos. Esses grupos constituem centros ativos das estruturas dos corantes e

geralmente incluem os grupos nitro (-NO<sub>2</sub>), azo (-N=N-), nitroso (-N=O) e tiocarbonil (-C=S), usualmente associados a cadeias carbônicas com ligações duplas conjugadas (-C-C=C-C=C-) (BENKHAYA, M'RABET e HARFI, EL, 2020b). Além de um grupo cromóforo, responsável por conferir cor ao composto, os corantes usualmente apresentam um grupo auxocrômico, o qual é responsável pela fixação do corante em um substrato. A presença de um grupo auxocrômico pode ou não alterar a cor do composto, sendo usualmente um grupo ácido (-COOH, -SO<sub>3</sub> e -OH) ou um grupo básico (NH<sub>2</sub>, -NHR e -NR<sub>2</sub>).

Entre diferentes classes de corantes existentes, os corantes reativos chamam atenção por sua elevada estabilidade, sendo amplamente utilizados na indústria têxtil. Nesse trabalho escolhemos como objeto de estudo dois corantes utilizados na indústria têxtil, sendo o vermelho reativo 141 (Figura 1) e o azul reativo 160 (Figura 2).

### 3.2.1. Corante Vermelho reativo 141

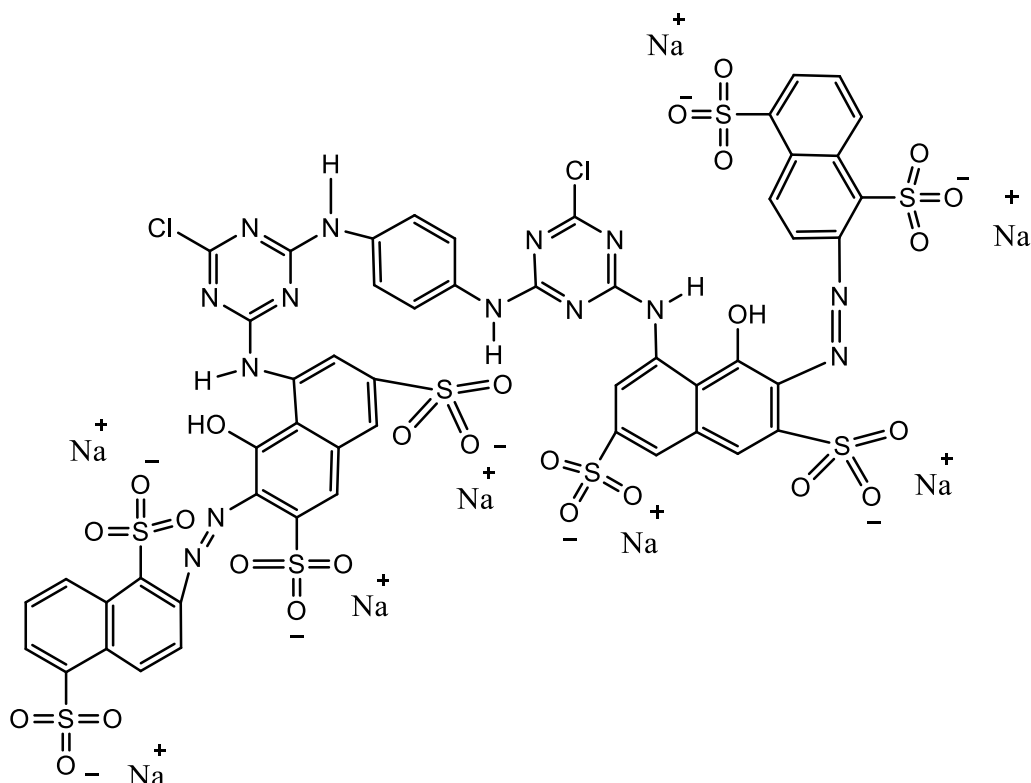
Na Tabela 1 pode-se ver algumas informações gerais, propriedades e aplicações do corante VR141.

**Tabela1** – Propriedades e aplicações do corante VR141

<b>Informação</b>	<b>Descrição</b>
Nome CI	Vermelho Reativo 141
Número CAS	61931-52-0
Massa molecular	1774,19 g/mol
Formula molecular	C <sub>52</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>26</sub> S <sub>8</sub>
Aplicações:	Tintura de fibras: algodão, cânhamo, viscose, poliéster

**Fonte:** adaptado em [www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html](http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html))

Na Figura 1 pode-se ver a estrutura molecular do corante VR141.

**Figura 1.** Estrutura molecular do corante VR141

Fonte: <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html>

### 3.2.2. Corante Azul reativo 160

Na Tabela 2 pode-se ver as informações gerais e algumas possíveis aplicações para o corante AR160.

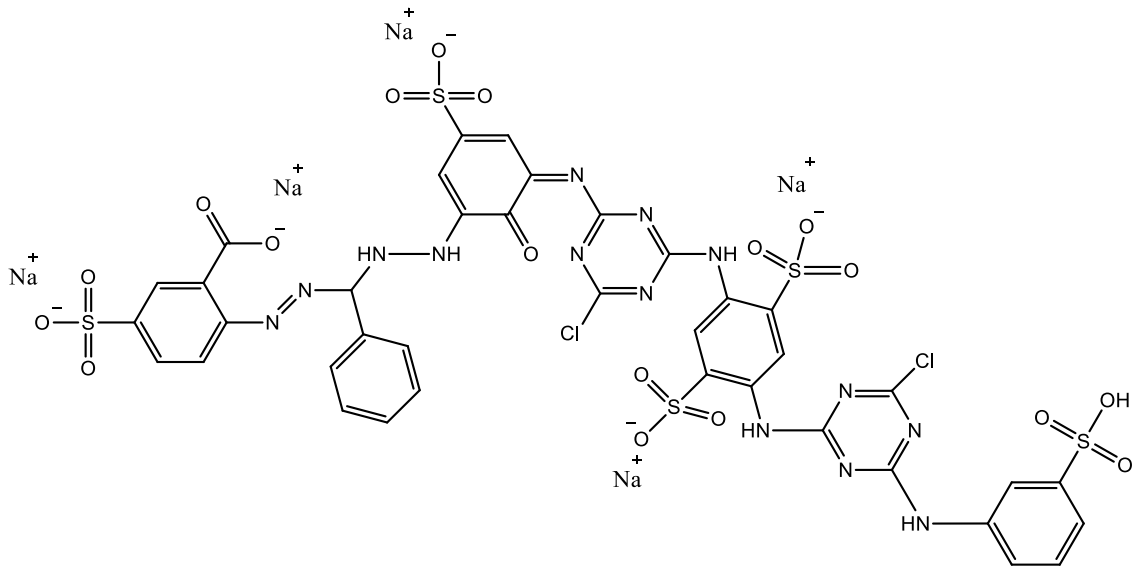
**Tabela 2** – Propriedades e aplicações do corante AR160

Informação	Descrição
Nome CI	Azul Reativo 160
Número CAS	71872-76-9
Massa molecular	1309.85 g/mol
Fórmula molecular	$C_{38}H_{23}Cl_2N_{14}Na_5O_{18}S_5$
Aplicações:	Tintura de fibras: algodão, cânhamo, viscose, poliéster, stick e impressão

Fonte: adaptado ( [www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-160.html](http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-160.html))

Na Figura 2 pode -se ver a estrutura molecular do corante AR 160.

**Figura 2.** Estrutura molecular do corante AR160



**Fonte:** [https://www.chemicalbook.com/Search\\_EN.aspx?keyword=71872-76-9](https://www.chemicalbook.com/Search_EN.aspx?keyword=71872-76-9)

### 3.3. Processos de remoção de corantes

O interesse por práticas industriais menos nocivas ao meio ambiente conduz à realização de estudos que objetivam desenvolver métodos de remoção de corantes que resultem em maiores quantidades removidas em menores tempos, com menor gasto de energia e que não gerem outros poluentes. Os processos mais usados para tratamento de efluentes têxteis são classificados em biológico, químico e físico (YAGUB *et al.*, 2014 ,KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018a) e são apresentados a seguir.

#### 3.3.1. Processos Biológicos

Os processos biológicos para tratamento de efluentes contendo corantes consistem na degradação do composto a partir das condições do ambiente ou local onde ele foi gerado, sendo que microrganismos incorporam o corante ou partes dele para a realização de suas atividades metabólicas (ITO; SHIMADA; SUTO, 2018; CAO *et al.*, 2019), (DESKA e KOŃCZAK, 2019),

(LIU *et al.*, 2018; BEHL *et al.*, 2019). Em condições aeróbicas, o oxigênio do ar é a condição essencial para a atividade de biodegradação do poluente, resultando na formação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). Em condições anaeróbicas, nutrientes como nitratos e sulfatos são aqueles essenciais para a atividade microbiana de degradação de corantes pela ação de bactérias metanogênicas que metabolizam o H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em metano (WANG *et al.*, 2018), (BAI *et al.*, 2020).

Processos biológicos, apesar de sustentáveis e de fácil emprego em relação aos processos químicos e físicos, não são totalmente eficientes para o tratamento completo de efluentes contendo corantes, pois são demorados e dependem muito das condições ambientais e da composição do efluente a ser tratado. Assim, tais processos são usualmente utilizados em conjunto com outros métodos químicos e/ou físicos (BOURAS *et al.*, 2019; JUN *et al.*, 2019).

### **3.3.2. Processos Químicos**

Os processos químicos para tratamento de efluentes são aqueles que utilizam de reações químicas específicas para degradar e/ou decompor substâncias tóxicas em atóxicas ou menos nocivas ao ambiente (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018b). Dentre esses processos, destacam-se degradação eletroquímica (KAUR, KUSHWAHA e SANGAL, 2018), reação de Fenton (SALEH e TAUFIK, 2019), oxidação (OLADIPO, IFEBAJO e GAZI, 2019), ozonização (QUAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018), fotoquímica (TIYA-DJOWE *et al.*, 2015) e irradiação ultravioleta (BARKUL *et al.*, 2017).

Os processos de tratamento químico são muito utilizados, porém algumas formas não são ambientalmente sustentáveis, pois geram subprodutos ou poluentes secundários cuja remoção exige outro tipo de intervenção. Além disso, são considerados os processos que gastam mais recursos, como eletricidade e reagentes químicos, requerendo equipamentos especializados e instalações adequadas. Assim, apesar de processos químicos de remoção ser muito estudados, em geral eles não são muitas vezes comercialmente atrativos, pois ainda não se conseguiu um rendimento de remoção eficiente em uma única etapa que justifique o alto nível de investimento (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018b).

### **3.3.3. Tratamentos Físicos**

Os processos físicos de tratamento de corantes são aqueles que usam basicamente o princípio de transferência de massa para remoção destes contaminantes a partir de uma matriz

aquosa (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018) sendo geralmente de fácil execução e com alta eficiência de remoção. Entre os processos mais empregados estão adsorção, coagulação ou floculação, troca iônica, filtração por membrana, nano-filtração, ultrafiltração e osmose reversa. Embora sejam de fácil execução, na maioria das vezes não tratam completamente a matriz aquosa em um único processo, requerendo outros processos ou métodos complementares, além de gerar subprodutos ou resíduos (MAHMOUD *et al.*, 2019). Em contrapartida, reduzem significativamente o volume de resíduo a ser tratado.

Dentre os processos físicos, a adsorção tem se destacado nos últimos anos, sendo uma técnica muito conhecida e aplicada devido a sua simplicidade de operação, baixo custo de implementação, alto potencial na remoção de poluentes como metais pesados, fenóis, pesticidas, hidrocarbonetos, ânions inorgânicos e corantes (TAN e HAMEED, 2017).

### 3.4. Adsorção

Adsorção é o fenômeno pelo qual ocorre a concentração preferencial de um soluto na região da interface de um sistema comparado à sua concentração nas fases que se encontram em equilíbrio, sendo a interface a região de contato entre as fases (Shaw, 1975). O fenômeno de adsorção pode ocorrer em diferentes tipos de interface, incluindo interfaces líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás. No campo da remediação ambiental, comumente a adsorção é abordada em sistemas nos quais uma fase sólida, denominada adsorvente, é colocada em contato com uma fase líquida que contém o soluto, denominado aqui de adsorvato, que se pretende remover.

Conforme o tipo e a natureza das forças envolvidas na adsorção de um soluto sobre um adsorvente, ela poder ser classificada em dois tipos: adsorção física (Fisissorção) e adsorção química (Quimissorção). Na adsorção física a ligação entre adsorvente e adsorvato ocorre principalmente por interações intermoleculares fracas como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, interações dipolo-dipolo e empilhamento  $\pi$ - $\pi$  (ZHOU *et al.*, 2019). Contrariamente, na quimissorção a ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente ocorre por meio de uma ligação química, a qual pode ocorrer por compartilhamento ou transferência de elétrons entre átomos ou grupos de átomos específicos presentes na estrutura molecular do adsorvato e na superfície do adsorvente. Assim, na quimissorção considera-se que o processo de adsorção ocorre de forma específica, enquanto o mesmo não ocorre na adsorção física que é considerada inespecífica (NGULUBE *et al.*, 2017, SINGH *et al.*, 2018).

Em trabalhos que buscam utilizar a adsorção como forma de remoção de um contaminante a partir de uma matriz aquosa, dois parâmetros são muito importantes de serem avaliados: i) o tempo necessário para que o processo de adsorção ocorra e ii) a eficiência de adsorção do material, usualmente avaliada na condição de equilíbrio termodinâmico. Tais parâmetros permitem avaliar a viabilidade ou não da aplicação de um dado adsorvente para aquela finalidade.

Para determinar o tempo necessário para que a adsorção ocorra até o equilíbrio termodinâmico ser alcançado, uma concentração conhecida do soluto de interesse é colocada em contato com uma determinada massa de adsorvente e a concentração do soluto no sobrenadante é determinada em diferentes tempos. A quantidade de soluto adsorvida em cada tempo  $t$  ( $q_t$ ) é determinada pela Equação 01:

$$q_t = (C_o - C_t)/m_{ads} \quad (01)$$

em que  $C_o$  é a concentração inicial de soluto na solução,  $C_t$  é a concentração de soluto na solução no tempo  $t$  e  $m_{ads}$  é a massa de adsorvente. Após a determinação de  $q_t$  em diferentes intervalos de tempo, um gráfico de  $q_t$  em função do tempo é plotado, sendo que, a partir de um determinado tempo, o valor de  $q_t$  fica constante, indicando que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

Conhecendo-se o tempo que o sistema leva para alcançar o equilíbrio termodinâmico, estudos são realizados para avaliar a condição na qual a capacidade máxima de adsorção é atingida. Para isso, soluções contendo diferentes concentrações do soluto são colocadas em contato com uma massa fixa de adsorvente e coletadas após o tempo de equilíbrio. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) é determinada a partir da Equação 01, em que  $C_t$  é substituído por  $C_e$ , a concentração de soluto no equilíbrio. Então, plotando-se  $q_e$  em função da concentração de soluto no equilíbrio pode-se obter a isoterma de adsorção para o processo de adsorção em questão.

A adsorção é uma técnica muito usada no campo de descontaminação de efluentes contendo poluentes em geral e estudos continuam sendo realizados a fim de se encontrar adsorventes sustentáveis, que apresentem altas taxas de remoção em curto tempo, que seja de baixo custo e possam ser reutilizáveis. Neste contexto, os HDLs têm se destacado pela facilidade de sua preparação, baixa toxicidade, baixo custo e biodegradabilidade (RAHAYU *et al.*, 2018).

### 3.4.1. Modelos de isoterma de adsorção

Uma isoterma de adsorção é uma função que expressa a relação entre a quantidade adsorvida no equilíbrio de um soluto sobre uma interface ( $q_e$ ) e a concentração do adsorvato na fase fluida no equilíbrio ( $C_e$ ). No caso em uma das fases é um gás é comum se utilizar a pressão de equilíbrio ( $P_e$ ) em vez de  $C_e$ . Essas propriedades são determinadas em condições de temperatura constante e por isso a curva é denominada isoterma de adsorção (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

Diversos modelos de isotermas de adsorção têm sido propostos na tentativa de relacionar matematicamente dados experimentais com alguns pressupostos teóricos sobre o que ocorre no sistema em nível molecular durante o processo de adsorção. Os modelos de isotermas de adsorção fornecem informações relevantes acerca do mecanismo do processo de adsorção, permitindo uma compreensão fundamental do sistema sob estudo. Entre diversos modelos matemáticos existentes, os modelos de Freundlich e Langmuir estão entre os mais utilizados (SHAW, 1975, WORCH, 2012).

O modelo de Freundlich é um modelo empírico e foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade adsorvida de um adsorvato sobre um adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (Do, 1998; SOUZA DOS SANTOS, de *et al.*, 2020). A equação da isoterma de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (02)$$

em que  $q_e$  é a quantidade do soluto adsorvida sobre o adsorvente,  $K_F$  é a constante de Freundlich e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. A Equação 02 pode ser linearizada para se obter a Equação 03:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (03)$$

Os parâmetros  $K_F$  e  $\frac{1}{n}$  podem ser facilmente obtidos a partir de um gráfico de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ , o qual deve fornecer uma reta cuja inclinação é  $1/n$  e o intercepto  $\log K_F$  (BONILLA-PETRICIOLET, MENDOZA-CASTILLO e REYNEL-ÁVILA, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). O modelo de Freundlich pode ser aplicado para processos de adsorção que ocorrem tanto em monocamada quanto em multicamada, diferente do modelo de Langmuir. Este se baseia em alguns pressupostos fundamentais, a saber: i) existe um número definido de sítios de adsorção na superfície do adsorvente; ii) os sítios de adsorção têm energia equivalente e não existe interação entre as



moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente; iii) cada sítio de adsorção pode comportar apenas uma molécula de adsorvato e iv) a adsorção ocorre em monocamada (NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; De LIMA, Ari Clesius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Do, 2014). A isoterma de Langmuir pode ser expressa pela Equação 04:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (04)$$

em que  $q_e$  e  $C_e$  têm os mesmos significados daqueles na Equação 02,  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  é a constante de Langmuir, associada com a interação entre o adsorvato e o adsorvente. A equação de Langmuir pode ser linearizada, conforme representado pela Equação 05:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (05)$$

Caso o modelo da isoterma de Langmuir se ajuste aos dados experimentais de um dado processo de adsorção, um gráfico de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  deve ser uma reta cuja inclinação e intercepto devem ser iguais a  $1/q_{max}$  e  $1/q_{max} \cdot K_L$ , respectivamente, sendo uma abordagem de fácil aplicação para tratamento de dados de isoterma e consequente obtenção dos valores de  $q_{max}$  e  $K_L$ . Apesar de o modelo de Langmuir ser amplamente utilizado para modelar sistemas de adsorção, deve-se ter cautela em sua utilização, pois mesmo diante de sistemas que não são compatíveis com os pressupostos do modelo, este pode se ajustar bem aos dados experimentais (WANG e GUO, 2020).

### 3.4.2. Modelos de cinética de adsorção

Conhecer a cinética de adsorção de um contaminante sobre um adsorvente é de fundamental importância para aplicação de um determinado adsorvente em processos de remediação de águas contaminadas. Tal conhecimento permite conhecer as taxas de adsorção e o tempo de equilíbrio, bem como nos permite fazer uma rápida averiguação sobre a eficiência do adsorvente. Os estudos de cinética geralmente são apresentados como uma curva de  $q_t$  (quantidade de soluto adsorvida no tempo  $t$ ) em função do tempo (WORCH, 2012, ZHOU *et al.*, 2019) e modelos têm sido propostos para correlacionar os dados experimentais com o mecanismo de adsorção. Dentre estes temos o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo-primeira ordem, em sua forma linearizada, é representado pela Equação 06 (BHARALI e DEKA, 2017):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (06)$$

Em que  $k_1$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de soluto adsorvidas no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente. Segundo a Equação 06, o valor de  $k_1$  pode ser obtido a partir da inclinação de um gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  em função de  $t$ . Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem é representado, em sua forma linearizada, pela Equação 07 (BHARALI e DEKA, 2017).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (07)$$

em que  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e  $q_e$  e  $q_t$  têm o mesmo significado daquele na Equação 06. Segundo a equação 07, um gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$  tem como intercepto e inclinação os valores de  $1/k_2 \cdot q_e^2$  e  $1/q_e$ , de modo que os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos.

O modelo de difusão intrapartícula pode ser representado pela Equação 08:

$$q_t = K_{DI} t^{1/2} + C \quad (08)$$

em que  $K_{DI}$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência a difusão. Estes parâmetros podem ser obtidos a partir de um gráfico de  $q_t$  em função de  $t^{1/2}$  (RAZANI e DADKHAH TEHRANI, 2019a), em que  $K_{DI}$  e  $C$  correspondem à inclinação e intercepto da função. Esse modelo considera que a transferência do adsorvato para a fase sólida é controlado pela difusão intrapartícula.

### 3.5. Hidróxidos duplos lamelares como adsorventes sustentáveis

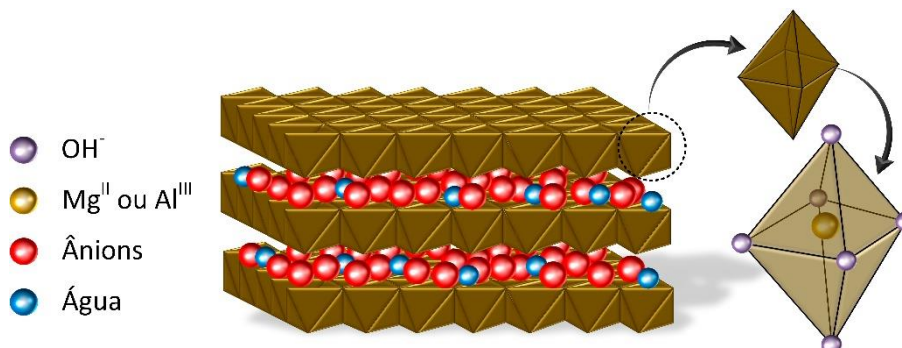
No campo de remediação ambiental os HDLs são amplamente aplicados como adsorventes para corantes (ZUBAIR, DAUD, MCKAY, *et al.*, 2017, DAUD *et al.*, 2019); metais (Dil *et al.*, 2017, Al-SAYDEH, El-NAAS e ZAIDI, 2017); compostos fenólicos (Jun *et al.*, 2019a); pesticidas (CHAARA *et al.*, 2011; CHAARA *et al.*, 2012); RAZANI e DADKHAH TEHRANI, 2019) e

fármacos (CHEN, M. *et al.*, 2019). O uso destes compostos como adsorventes é estratégico devido às suas características como simplicidade do processo de síntese, capacidade de regeneração, biodegradabilidade e atoxidade.

Os HDLs são conhecidos desde 1842, sendo Feitknecht o primeiro a preparar um HDL sintético cem anos mais tarde. Entretanto, apenas a partir de 1960 a estrutura destes materiais foi detalhadamente estudada, delineada e caracterizada por Allmann, Taylor e seus colaboradores (MIYATA, 1975; REICHLE, 1985; PARIDA; MOHAPATRA, 2016; DA *et al.*, 2018). Desde então, estes compostos têm sido amplamente aplicados como catalisadores (HAO *et al.*, 2019), retardadores de chamas (EDENHARTER *et al.*, 2016), adsorventes para remoção de poluentes (CHEN. *et al.*, 2019), entre outros.

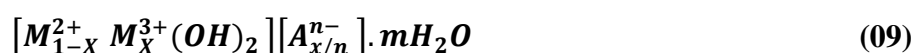
Os HDLs são também conhecidos como hidrotalcitas ou como argilas aniônicas e são uma classe de materiais lamelares cuja estrutura é composta pelo empilhamento de hidróxidos metálicos intercalados por ânions hidratados para garantir a neutralidade da estrutura (MIYATA, 1975), ALBERTAZZI, BASILE E VACCARI, 2004, LU *et al.*, 2017). Na Figura 3 é apresentado o esquema básico da estrutura de um HDL.

**Figura 3** – Esquema da estrutura básica de um HDL formado por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$



**Fonte:** adaptado (Mohapatra e Parida, 2016).

De forma geral, a composição química de um HDL pode ser representada pela fórmula geral representada na Equação 1.



em que  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  representam os cátions divalente e trivalente, respectivamente,  $A^{-}$  representa o ânion interlamelar,  $m$  é o número de moléculas de água na região interlamelar e  $x$  representa a razão molar  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ .

Na Tabela 3 pode-se ver alguns trabalhos desenvolvidos nos últimos cinco anos utilizando HDLs como adsorventes de compostos de interesse ambiental.

**Tabela 3**– Trabalhos desenvolvidos nos últimos 5 anos utilizando HDLs como adsorventes de corantes

Material	corante adsorvido	Condições experimentais (Temperatura/pH)	Quantidade adsorvida máxima / (mg/g)	Referência
(Mg-Al-His-), onde His é histidina zwitteriônica	Vermelho congo	Ambiente / 6,5	1112	(SHAMSAYEI, YAMINI e ASIABI, 2018b)
	Indigo	Ambiente / 8,5	625	
	Carmin	Ambiente / 6,5	400	
Zn-Al-DS, onde DS é o ânion dodecilsulfato	Alaranjado de metila	25 °C / 7,0	115	(GROVER <i>et al.</i> , 2019)
	Vermelho congo		149	
	Verde brilhante		87	
Mg-Al-NO <sub>3</sub> , Co-Al-NO <sub>3</sub> , Ni-Fe-NO <sub>3</sub>	Preto de eriocromo T	25 °C / 2,0	541 (MgAl)	(ZUBAIR <i>et al.</i> , 2017)
			420 (CoAl)	
			132 (NiFe)	
Fe-Cu-Ni-HDL calcinado a 280 °C	Azul reativo 19	20 °C / 2,0	481	(Kostić <i>et al.</i> , 2018)
Zn-Al-CO <sub>3</sub> calcinado a 500 °C	Laranja reativo	20 °C / água deionizada sem ajuste	895	(Clark <i>et al.</i> , 2019)
	Preto reativo		589	
Mg-Al-HDL	Alaranjado de metila	25 °C / água duplamente destilada sem ajuste	198	(Zaghloul <i>et al.</i> , 2020)
Zn-Al-HDL impresso em carvão ativado	Vermelho de congo	25 °C / água Milli-Q ultrapura sem ajuste	44	(Sirajudheen, Karthikeyan e Meenakshi, 2020)
	Vermelho ácido		48	
	Vermelho reativo 2		49	
Mg-Al-HDL com diferentes tamanhos	Alaranjado de metila	27 °C / Água deionizada sem ajuste	489-1908	(Ko <i>et al.</i> , 2021)

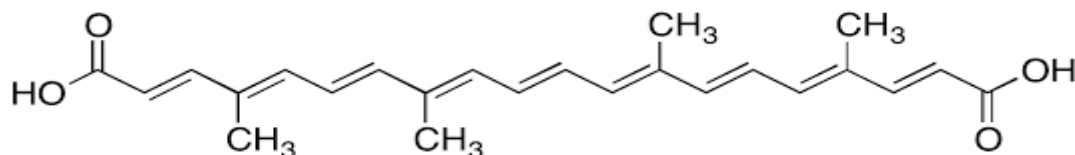
Zn <sub>2</sub> Al-HDL	Tartrazina	25 °C / 5,8	282,48	(Ouassif <i>et al.</i> , 2020)
------------------------	------------	-------------	--------	--------------------------------

Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

Existe uma grande variedade de ânions (orgânicos e inorgânicos) e cátions que podem ser combinados para formar um HDL. As propriedades do material obtido são dependentes dos elementos utilizados, sendo que a distância interlamelar pode ser diminuída ou aumentada em função do tamanho do ânion utilizado (MIYATA, 1975; MISHRA, DASH e PANDEY, 2018). Atualmente, o uso de HDLs conheceu um avanço tecnológico muito significativo com a introdução ou incorporação de moléculas anfifílicas em sua estrutura, aumentando seu campo de atuação em várias aplicações. Compostos obtidos pela incorporação de moléculas orgânicas na estrutura dos HDLs são conhecidos como organo-HDLs.

Dentre os compostos anfifílicos, destaca-se a norbixina (Figura 3), um corante natural da classe dos carotenoides obtido a partir das sementes de urucum, uma planta originária das Américas em especial a Latina (Mageste *et al.*, 2012).

**Figura 3** – Estrutura molecular da norbixina



**Fonte:** <https://www.google.com/search?q=norbixin+molecular+structure&tbm=isch&ved>

A norbixina encontra muitas aplicações na indústria alimentar como aditivo nos laticínios e seus derivados, em carnes e conservas, sendo também empregada nas indústrias cosmética e farmacêutica (KIM *et al.*, 2019) (PEROTTI *et al.*, 2020). A inserção de norbixina na estrutura de HDL foi relatada na literatura (KOHNO *et al.*, 2014, PEROTTI *et al.*, 2020), entretanto estes materiais ainda não foram aplicados como adsorventes. Neste trabalho, será avaliado o efeito da incorporação da norbixina em HDL na adsorção dos corantes aniônicos vermelho reativo 141 e azul reativo 160 a partir de soluções aquosas.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional. Os reagentes utilizados, sua pureza e fornecedores são mostrados na Tabela 4. Água deionizada foi usada em todos os experimentos.

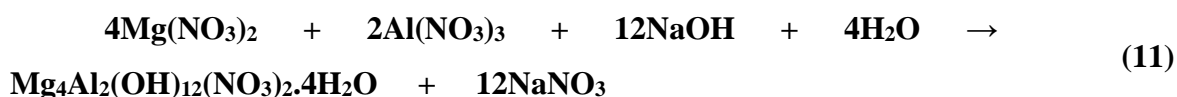
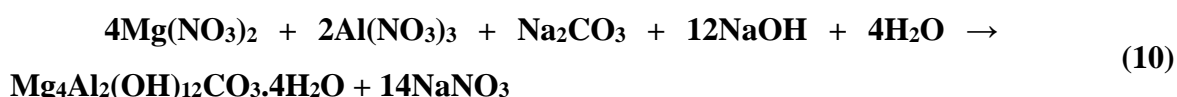
Tabela 4 – Lista de reagentes.

NOME	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA	FORNECEDOR
<b>Vermelho reativo 141</b>	$C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$	-----	Quimisa S/A
<b>Azul Reativo 160</b>	$C_{38}H_{23}Cl_2N_{14}Na_5O_{18}S_5$	-----	Quimisa S/A
<b>Ácido clorídrico</b>	HCl	37,0%	Vetec
<b>Nitrato de magnésio</b>	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98,0%	Vetec
<b>Nitrato de alumínio</b>	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98,0%	Vetec
<b>Hidróxido de sódio</b>	NaOH	97,0%	Êxodo
<b>Nitrato de Sódio</b>	$NaNO_3$	99,0%	Synth
<b>Carbonato de sódio</b>	$Na_2CO_3$	97,0%	Sigma-Aldrich
<b>Extrato de norbixina comercial</b>	$C_{24}H_{28}O_4$ (Figura 3)	-----	CHR-Hansen

Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa

### 4.2. Preparo dos HDLs convencionais

Para avaliar o uso de HDLs na remoção dos corantes VR141 e AR160, dois HDLs convencionais foram sintetizados, um com carbonato ( $HDL-CO_3^{2-}$ ) e outro com nitrato ( $HDL-NO_3^-$ ) como ânions interlamelares. As sínteses de  $HDL-CO_3^{2-}$  e  $HDL-NO_3^-$  podem ser representadas pelas equações químicas representadas nas Equações 10 e 11, respectivamente.



Os HDLs foram sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante, na razão molar Mg:Al igual a 2:1, em presença de NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaNO<sub>3</sub>, conforme metodologia descrita na literatura (CAVANI, F, TRIFIRÓ, F, 1991; MISHRA, DASH e PANDEY, 2018b; BORGES *et al.*, 2020). Para obtenção do HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, inicialmente preparou-se as soluções dos cátions, dissolvendo-se 105,2280 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em 100 mL de água deionizada e 76,9750 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O em 62,5 mL de água deionizada. As duas soluções foram vertidas em um béquer para obtenção de uma solução contendo os dois cátions. Utilizando uma bureta, essa solução foi adicionada gota a gota a um béquer contendo o sistema reacional inicialmente constituído por 102,6 mL de uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 mol/L. Ao mesmo tempo, uma solução de NaOH 10 mol/L era adicionada ao sistema reacional a fim de manter o pH do sistema constante. Para a síntese do HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o procedimento foi o mesmo, porém utilizando uma solução de NaNO<sub>3</sub> 1 mol/L no lugar da solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 mol/L, sendo as massas de reagentes corrigidas para obedecer à estequiometria da reação (Equação 11).

Durante toda a síntese, para ambos os HDLs, o conteúdo do béquer contendo o sistema reacional foi constantemente agitado utilizando agitador magnético e a temperatura foi mantida a 40 °C. Além disso, o pH do sistema foi mantido constante em 10,0 durante a ocorrência de todo processo que durou cerca de 240 min. Após este período, o gel formado foi levado para uma incubadora shaker (TE-424, Tecnal) a uma temperatura controlada de 55 °C onde permaneceu por 30 h. Ao fim desse período, fez-se a lavagem do material obtido com água deionizada por 10 vezes, utilizando-se uma centrífuga (MOD. 280, Excelsa 3) para separar o sobrenadante do sólido em cada etapa da lavagem. Então, o material sólido obtido foi levado para estufa a 50 °C onde permaneceu até completa secagem. Finalmente, foi feita a maceração deste material para obtenção de um pó, o qual permaneceu acondicionado em dessecador até o uso.

#### **4.3. Preparo do HDL modificado com norbixina (HDL-NB)**

Para a obtenção de HDL-NB, utilizou-se o mesmo procedimento descrito na seção anterior, porém, ao invés de se utilizar solução de NaNO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, foi utilizada uma solução de norbixina (preparada pela diluição de 5,3 mL de extrato da norbixina comercial obtido da CHR-Hansen em 100 mL água).

## 4.4. Caracterização dos materiais

### 4.4.1. Difração de raio X

Medidas de difração de raios-x fornecem informações sobre a estrutura, para a verificação da formação das estruturas lamelares esperadas dos HDLs sintetizados. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Difrações de raios-X, AFM e MEV do departamento de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, em um equipamento LabX XRD-6000 Shimadzu Powder, operando à 40 kV e 30 mA com radiação Cu e  $K\alpha$  em uma faixa de varredura  $2\theta$  de 5 a 90°. A partir dos dados obtidos foi possível determinar a distância interplanar, o espaçamento basal, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito dos HDLs sintetizados

### 4.4.2. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ dos diferentes HDLs obtidos foi determinado pelo método de adição de sólido (BORGES *et al.*, 2020b). Soluções de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram inicialmente preparadas em diferentes valores de pH (2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0) e 25,0 mL dessas soluções foram adicionadas em erlenmeyers contendo 0,0250 g do adsorvente (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou HDL-NB). Então, as dispersões formadas foram levadas para agitação em uma incubadora shaker (TECNEL TE-424) a 150 rpm, a 25 °C por 24 h. Após este tempo, as amostras foram transferidas para *tubos* falcon e centrifugadas (centrífuga MOD 280 Excelsa 3) durante 7 min a 3500 rpm. Então o sobrenadante foi coletado para medida do pH. O PCZ foi determinado a partir das curvas de  $\Delta$ pH ( $pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$ ) em função do pH inicial da solução, sendo considerado como o ponto de interseção da curva com o eixo do pH inicial em  $\Delta$ pH igual a zero.

## 4.5. Avaliação do potencial dos HDLs convencionais e HDL-NB na remoção de VR141 e AR160

### 4.5.1. Efeito do pH sobre o potencial de adsorção dos HDLs

Inicialmente foram preparadas soluções 100 mg/L de corante (VR141 ou AR160) em diferentes valores de pH (4,0; 6,0; 8,0; e 10,0). Em seguida, 20,0 mL de cada solução foram adicionadas em erlenmeyers contendo 0,0200 g de HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou HDL-NB. Para HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi usado o mesmo procedimento, porém as soluções de corante tiveram concentração inicial de 300 mg/L. Os erlenmeyers foram levados a uma incubadora shaker (TE-424, TECNAL) a 25 °C onde



foram mantidos sob agitação de 150 rpm por 24 h. Após a agitação, os sistemas foram transferidos para tubos falcon e levados para centrifugação (centrífuga MOD 280 Excelsa 3) a 3500 rpm por 7 min. O sobrenadante foi coletado e a concentração de corante foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-1800, Shimadzu). A quantidade de corante adsorvida sobre o HDL em cada condição foi determinada pela Equação 01.

#### **4.5.2. Cinética de adsorção**

Para os estudos de cinética de adsorção realizou-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.5.1 com as seguintes modificações: foram dispersos 0,0200 g de cada um dos HDLs em 20,0 mL de uma solução 120 mg/L de VR141 ou AR160. As dispersões foram mantidas sob agitação a 150 rpm e 25 °C e os sobrenadantes foram coletados em diferentes tempos (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 6,0; 8,0; 14,0; 16,0; 18,0; e 24,0 h). Imediatamente após a coleta do sobrenadante, este foi transferido para um tubo falcon e centrifugado a 3500 rpm por 5 min para eliminar o excesso de sólido disperso. Então, a concentração de corante no sobrenadante foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-1800, Shimadzu) e a quantidade de corante adsorvida em cada tempo foi determinada pela Equação 01. Estudos de cinética foram realizados sem ajuste de pH da solução de corante.

#### **4.5.3. Isoterma de adsorção**

Para os estudos de isoterma realizou-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.5.1 com as seguintes modificações: foram dispersos 0,0200 g de cada um dos HDLs em 20,0 mL de uma solução de VR141 ou AR160 em diferentes concentrações iniciais (20 - 800 mg/L). Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação de 150 rpm por 24 h a 25 °C. Após isso, o sobrenadante foi coletado e levado para centrifugação (centrífuga MOD 280 Excelsa 3) a 3500 rpm por 7 min. O sobrenadante foi coletado e a concentração de corante foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-1800, Shimadzu). A quantidade de corante adsorvida em cada condição foi determinada pela Equação 01. Estudos de isoterma foram realizados sem ajuste de pH da solução de corante.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização dos HDLs

Na Figura 4 pode-se ver a foto dos diferentes materiais sintetizados, em que é possível verificar a presença da norbixina no HDL em virtude da coloração exibida pelo material HDL-NB quando comparado aos HDLs convencionais (enquanto HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> apresentam cor branca, o HDL-NB apresentou cor amarela).

**Figura 4** – Foto dos materiais sintetizados: (A) HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (B) HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (C) HDL-NB



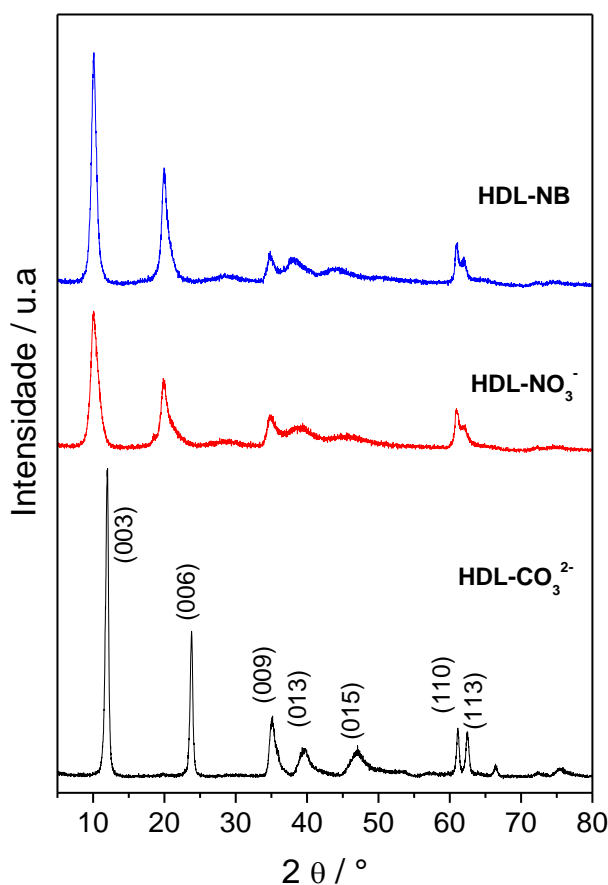
Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

Para verificar e confirmar a estrutura de hidróxido duplo lamelar dos materiais sintetizados e para verificar se a norbixina se encontra na região interlamelar, resultados de difração de raio X devem ser analisados.

#### 5.1.1. Difração de raio-X

Na Figura 5 pode-se ver os difratogramas das amostras dos HDLs convencionais sintetizados com ânions carbonato (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) em (linha preta (—) e nitrato HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em linha vermelha (—) e do HDL-NB em linha azul (—).

**Figura 5** – Difratomogramas das amostras dos HDLs convencionais sintetizados com ânions carbonato em linha preta (—) e nitrato em linha vermelha (—) e do HDL-NB (linha azul) (—)



**Fonte:** Elaborado pelo autor da pesquisa.

Os planos cristalinos foram identificados na Figura 5 de acordo com o cartão ICDD #51-1525, onde as reflexões  $(00l)$  são referentes ao empilhamento das lamelas, as reflexões  $(hk0)$  estão relacionados ao arranjo estrutural interno das lamelas e as reflexões  $(0kl)$  elucidam a configuração da lamela em relação à outra. Todos os materiais sintetizados apresentaram características estruturais de hidróxidos duplos lamelares com célula unitária hexagonal e empilhamento do politipo 3R (BUKHTIYAROVA, 2019), (TEIXEIRA *et al.*, 2018).

De maneira geral, os difratogramas das amostras de HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> são distintos entre si, evidenciando a mudança do ânion interlamelar, porém não há diferenciação entre os difratogramas das amostras de HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB, sugerindo que a norbixina incorporada ao material não se encontra na região interlamelar.

O afastamento do plano basal observado em (003) de 12.0° para 10.1° em 2θ é em virtude da substituição do ânion carbonato pelo nitrato, resultado do aumento na distância interplanar de 7.37 Å para 8.75 Å. Esses valores estão em concordância com os reportados por (CAVANI, F,

TRIFIRÓ, F, 1991) e foram determinados como descrito por (BORGES *et al.*, 2020a). As distâncias interplanares referentes aos planos basais, bem como os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , referentes à distância entre os cátions na camada do tipo brucita e à altura da célula unitária, respectivamente (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2001), e os tamanhos de cristalito (determinados utilizando o método de Scherrer) são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Dados estruturais para os HDLs sintetizados, obtidos a partir dos difratogramas de DRX.

Material	Distância Interplanar (Å)			Espaçamento Basal (Å)	Parâmetros de rede (Å)		Tamanho de cristalito (nm)
	$d_{003}$	$d_{006}$	$d_{009}$		$a$	$c$	
HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7.37	3.73	2.55	4.55	3.04	22.48	17
HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.75	4.45	2.56	5.25	3.04	25.33	6
HDL-NB	8.75	4.45	2.57	5.26	3.04	25.36	8

**Fonte:** Elaborado pelo autor da pesquisa.

O valor do tamanho de cristalito para a amostra de HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi de 6 nm, próximo do valor de 8 nm determinado para a amostra de HDL-NB. Esses valores foram menos da metade daquele encontrado para a amostra de HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, a qual apresentou maior tamanho de partícula (17 nm). Os resultados de DRX evidenciam que a norbixina não foi incorporada na lamela do HDL, principalmente pelo fato do valor da distância basal para as amostras HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB ser o mesmo (5.3 Å).

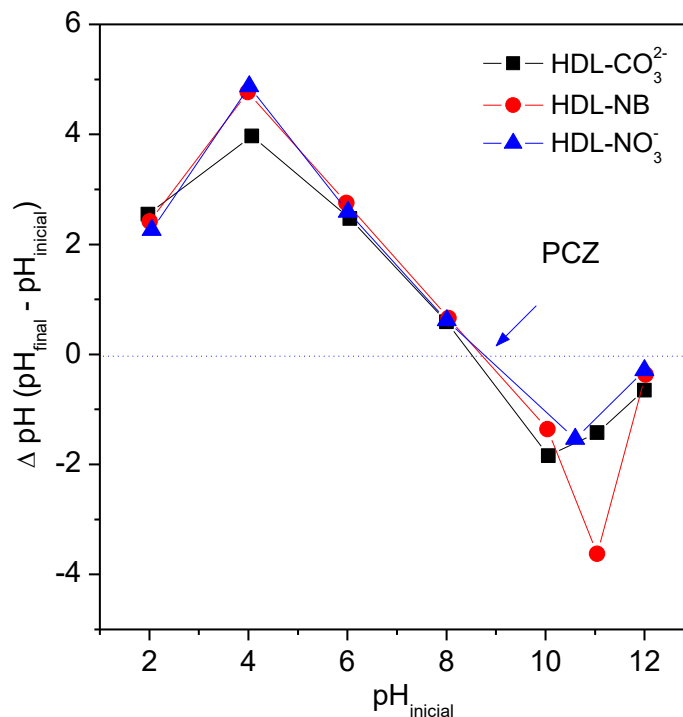
Apesar da norbixina apresentar estrutura com natureza aniônica devido a presença dos grupos carboxilas, autores como KOHNO *et al.*, 2014., também enfrentaram impasse em intercalar a norbixina, via processo convencional, entre as camadas do HDL. Apesar disso, êxito foi alcançado em trabalho recente desenvolvido por (PEROTTI *et al.*, 2020), na intercalação da norbixina em HDL, empregando o método da co-precipitação a pH constante com injeção de gás nitrogênio em toda síntese, como alternativa viável para garantir a intercalação. Assim, a mudança de coloração do material pode estar associada com a adsorção da norbixina na superfície do HDL. A fim de verificar essa hipótese, o material HDL-NB foi colocado em contato, sob agitação por 24 horas, com os seguintes solventes: acetona, acetato de etila, hexano e água nos valores de pH 4, 6, 8 e 10. Ao final do tempo de contato, observou-se que o sobrenadante se tornou colorido na presença da acetona, indicando que a norbixina não havia sido de fato incorporada na região interlamelar do HDL. A remoção do corante por acetona concorda com os dados de raio-X, indicando que o corante foi adsorvido na superfície do HDL.

### 5.1.2. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como a condição na qual a carga líquida superficial de uma adsorvente é igual a zero (TRAN *et al.*, 2017). Conhecer a carga superficial de um material é de fundamental importância para sua aplicação como adsorvente. A Figura 7 mostra as curvas de  $\Delta\text{pH}$  em função do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para determinação do ponto de carga zero dos HDLs convencionais ( $\text{HDL-CO}_3^{2-}$  e  $\text{HDL-NO}_3^-$ ) e do HDL modificado com norbixina ( $\text{HDL-NB}$ ).

Na Figura 7 pode-se ver as mostras das Curvas de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para determinação do ponto de carga zero

**Figura 6** – Curvas de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para determinação do ponto de carga zero



**Fonte:** Elaborado pelo autor da pesquisa.

Como pode ser verificado na figura, os valores de PCZ para os três materiais foram próximos, sendo 8,5 para  $\text{HDL-CO}_3^{2-}$ , 8,8 para  $\text{HDL-NO}_3^-$  e 8,7 para o  $\text{HDL-NB}$ . Estes resultados sugerem que os grupos superficiais determinando a carga superficial dos HDLs devem ser os

mesmos nos três materiais, provavelmente devido aos grupos hidroxilas (Kosmulski, 2016, Zhou, Y. *et al.*, 2019).

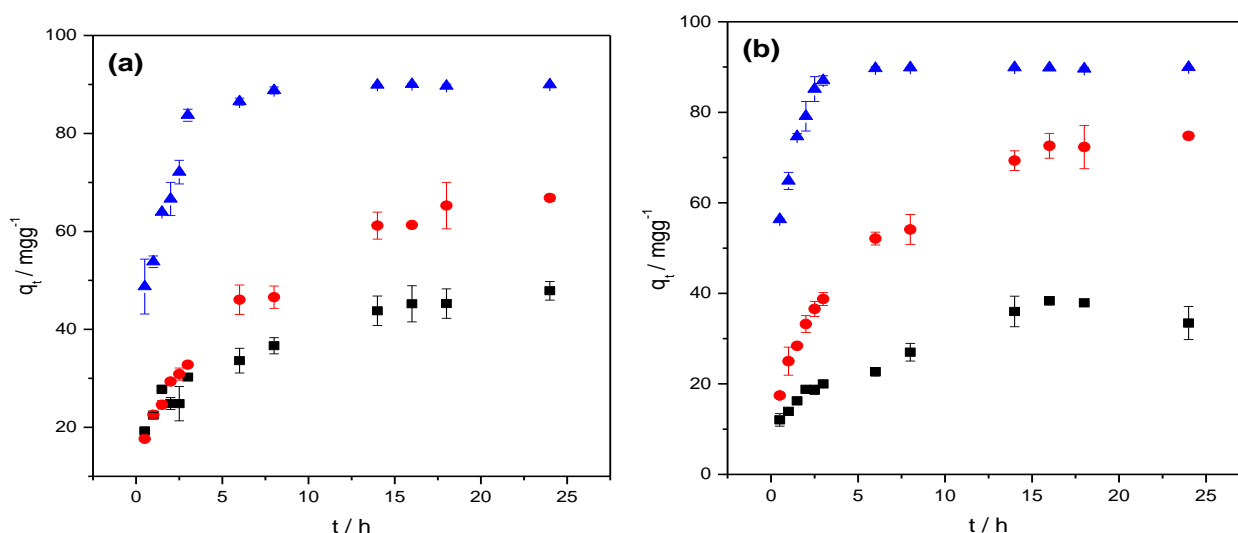
## 5.2. Estudos de adsorção dos corantes aniônicos VR141 e AR160 em HDL modificado ou não com norbixina

Neste trabalho foi avaliado a adsorção dos corantes VR141 e AR160 nos materiais HDL- $\text{CO}_3^{2-}$ , HDL- $\text{NO}_3^-$  e HDL-NB tendo sido avaliado o efeito do pH, tempo e concentração inicial de corante sobre a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente. Apesar de não ter ocorrido à incorporação da norbixina na região interlamelar, estudos de adsorção dos corantes foram realizados neste material a fim de verificar como a presença de uma espécie hidrofóbica na superfície da hidrotalcita afetaria a adsorção dos corantes.

### 5.2.1. Cinética de adsorção

Na Figura 8 pode-se ver as curvas da cinética de adsorção dos corantes VR141 e AR160 nos HDLs convencionais (HDL- $\text{CO}_3^{2-}$  e HDL- $\text{NO}_3^-$ ) e modificado com norbixina (HDL-NB).

**Figura 7** – Curvas cinéticas de adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 em (■) HDL- $\text{CO}_3^{2-}$ , (▲) HDL- $\text{NO}_3^-$  e (●) HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C,  $C_0 = 120 \text{ mg/L}$ .

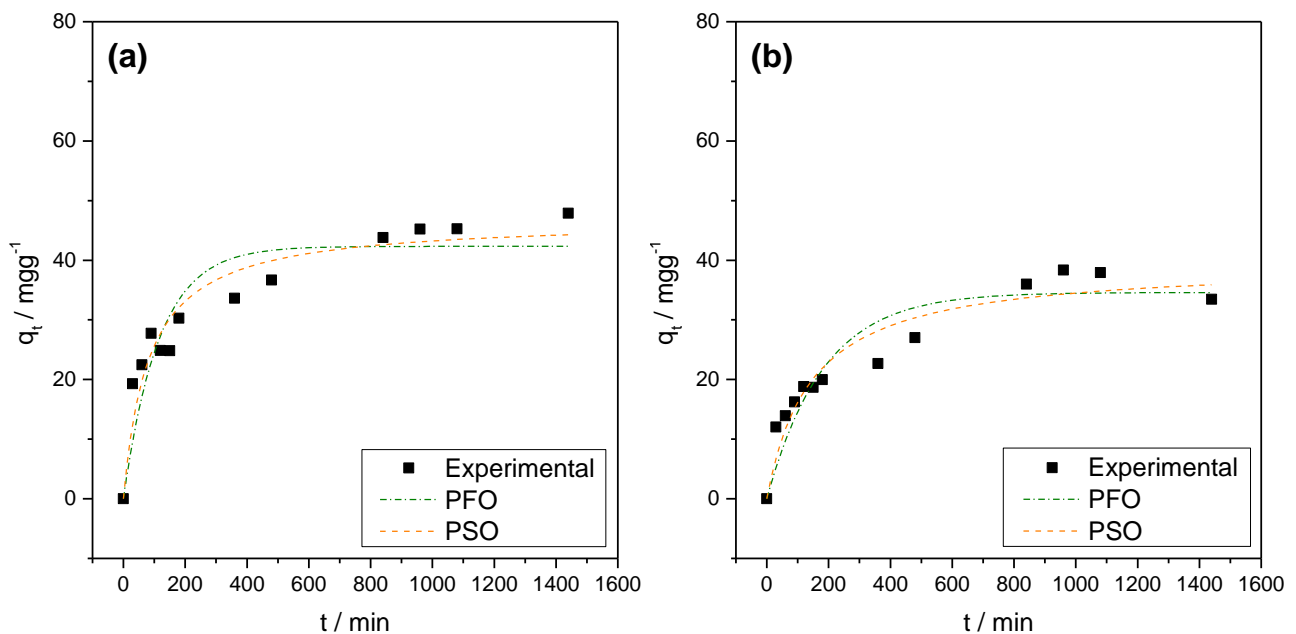


Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

Como verificado, a cinética de adsorção foi dependente da natureza do adsorvente, sendo mais lenta para os materiais HDL- $\text{CO}_3^{2-}$  e HDL-NB. Nesses materiais o equilíbrio termodinâmico

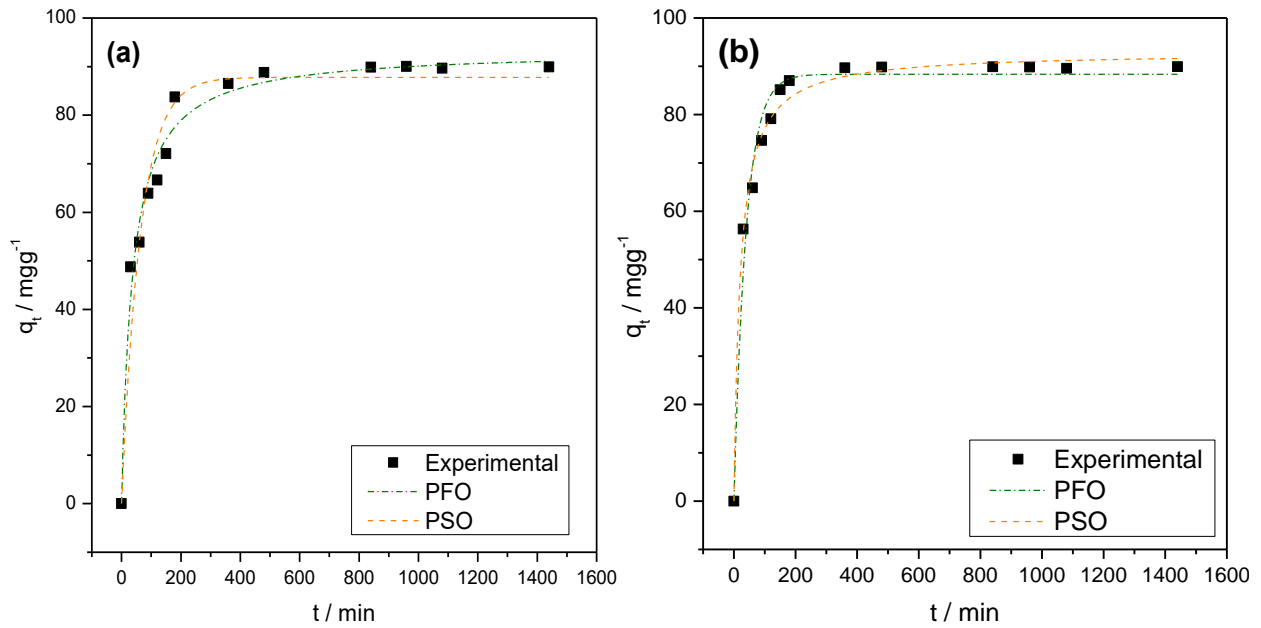
foi alcançado com 14 h para os dois corantes. Para o HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com ambos os corantes, o equilíbrio foi alcançado em 6 h. Tais resultados evidenciam o efeito da alteração do ânion sobre a cinética de adsorção. Para melhor compreender essa cinética de adsorção os modelos de pseudo-primeira (PFO) e pseudo-segunda (PSO) foram ajustados aos dados experimentais. Adicionalmente, para obter informações sobre o mecanismo do processo de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula foi aplicado. Os ajustes não lineares de pseudo-primeira (PFO) e pseudo-segunda (PSO) ordens, obtidos a partir da regressão não linear dos dados experimentais de cinética de adsorção dos corantes AR160 e VR141, para cada adsorvente avaliado, são mostrados nas Figuras 9 – 11. Os dados de regressão para o modelo de difusão intrapartícula são mostrados na Figura 12. Os parâmetros obtidos para cada modelo avaliado são resumidos na Tabela 6 e 7.

**Figura 8** – Ajustes não lineares dos modelos PSO e PFO para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>



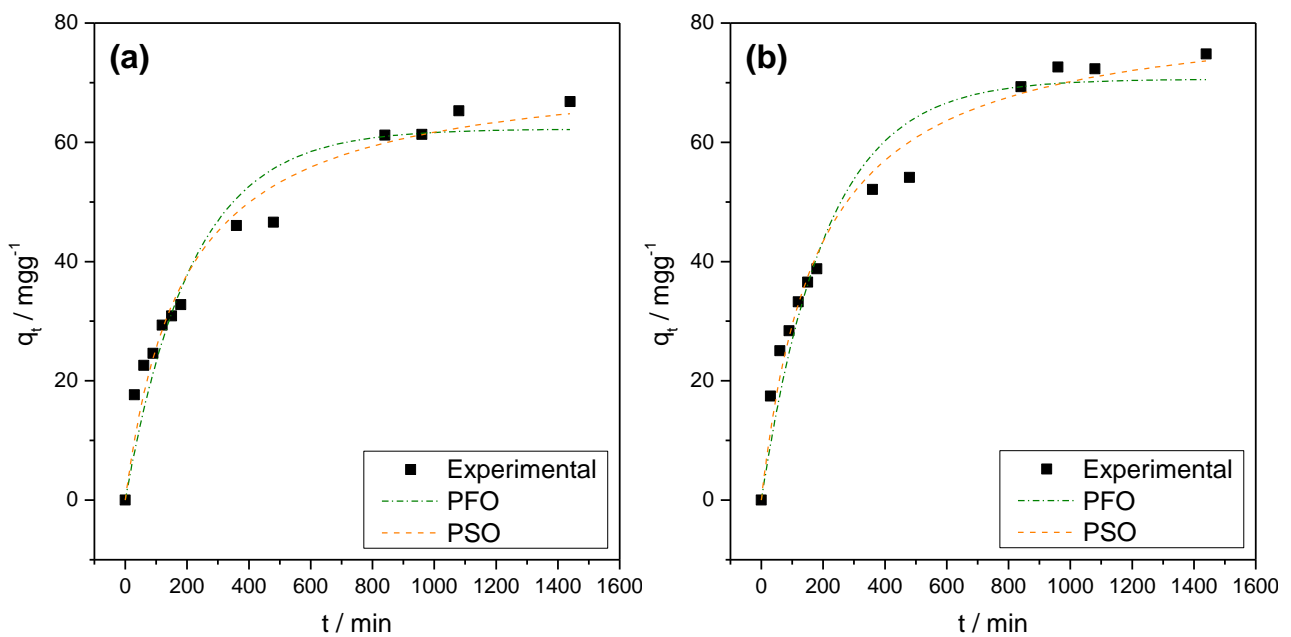
**Fonte:** Elaborado pelo autor da pesquisa.

**Figura 9**– Ajustes não lineares dos modelos PSO e PFO para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

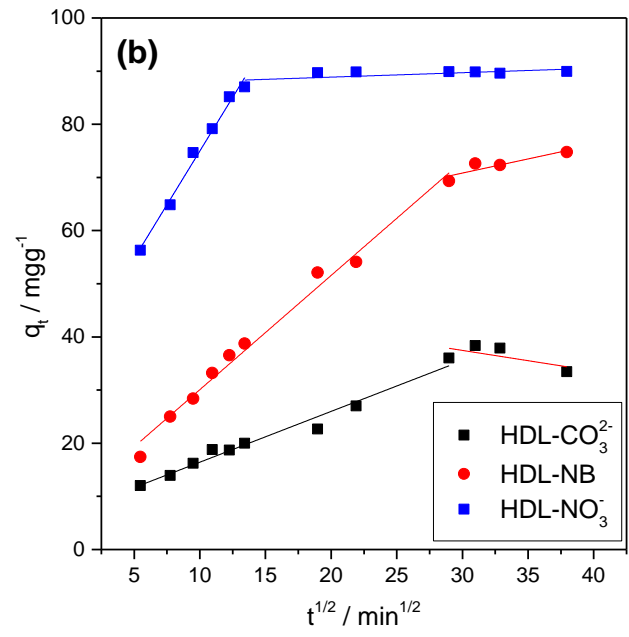
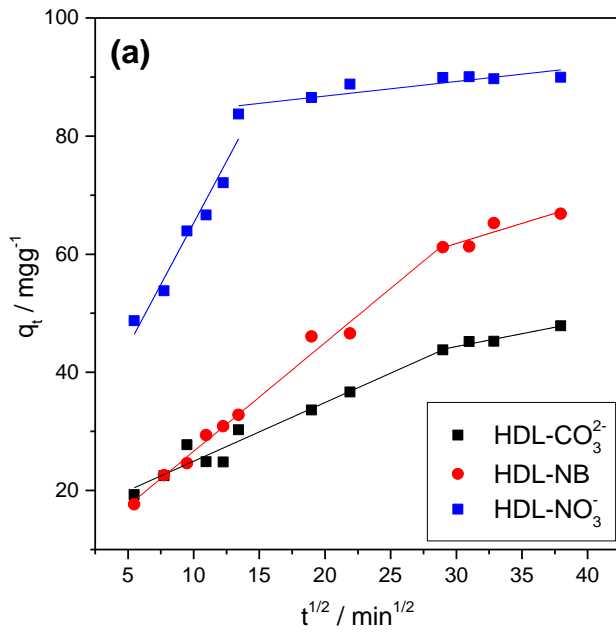
Figura 10– Ajustes não lineares dos modelos PSO e PFO para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre HDL-NB.



Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

Figura 11 – Ajustes lineares do modelo de difusão intrapartícula para adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre os diferentes HDL estudados. Condições: 150 rpm, 25 °C,  $C_o = 120 \text{ mg/L}$ .





Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

**Tabela 6** – Parâmetros cinéticos de adsorção de AR160 em HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, Co = 120 mg/L

Parâmetro	HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HDL-NB	HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>q<sub>e</sub>(exp) / mmol/kg</b>	36,55	51,03	68,67
<b>Modelo de cinética - Pseudo Primeira Ordem</b>			
<b>q<sub>e</sub>(teo) / mmol/kg</b>	32,32±1,78	47,51±2,10	67,02±1,78
<b>K1 / min<sup>-1</sup></b>	(8,65±1,16) x 10 <sup>-3</sup>	(4,66±0,64) x 10 <sup>-3</sup>	(15,8±1,8) x 10 <sup>-3</sup>
<b>χ</b>	28,82	27,84	35,56
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8392	0,9359	0,9470
<b>Modelo de cinética - Pseudo Segunda Ordem</b>			
<b>q<sub>e</sub>(teo) / mmol/kg</b>	35,73±1,76	55,92±2,34	71,31±1,39
<b>K2 / (kg mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	(3,39±0,84) x 10 <sup>-4</sup>	(9,55±1,70) x 10 <sup>-5</sup>	(38,1±4,87) x 10 <sup>-5</sup>
<b>χ</b>	14,35	13,59	13,42
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9199	0,9687	0,9800
<b>Difusão intra-partícula</b>			
<b>C1 / mmol/kg</b>	11,46	6,27	18,04
<b>KD1 / (mmol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>	0,76	1,40	3,18
<b>R<sup>2</sup>1</b>	0,9519	0,9903	0,9480
<b>C2 / mmol/kg</b>	23,92	31,61	62,47
<b>KD2 / (mmol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>	0,33	0,52	0,19
<b>R<sup>2</sup>2</b>	0,9627	0,8439	0,7912

Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

**Tabela 7**– Parâmetros cinéticos de adsorção de VR141 em HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, Co = 120 mg/L.

<b>Parâmetro</b>	<b>HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>HDL-NB</b>	<b>HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>
<b>q<sub>e</sub>(exp) / mmol/kg</b>	18,85	42,15	50,69
<b>Modelo de cinética - Pseudo Primeira Ordem</b>			
<b>q<sub>e</sub>(teo) / mmol/kg</b>	19,50±1,14	39,79±1,50	49,79±0,78
<b>K1 / min<sup>-1</sup></b>	(5,46±1,02) x 10 <sup>-3</sup>	(4,79±0,57) x 10 <sup>-3</sup>	(25,3±2,6) x 10 <sup>-3</sup>
<b>χ</b>	17,03	26,80	14,98
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8700	0,9529	0,9765
<b>Modelo de cinética - Pseudo Segunda Ordem</b>			
<b>q<sub>e</sub>(teo) / mmol/kg</b>	22,25±1,39	46,79±1,55	52,37±0,58
<b>K2 / (kg mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	(3,11±0,85) x 10 <sup>-4</sup>	(1,17±0,61) x 10 <sup>-4</sup>	(9,29±0,87) x 10 <sup>-4</sup>
<b>χ</b>	10,82	10,74	5,22
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9175	0,9811	0,9918
<b>Difusão intra-partícula</b>			
<b>C1 / mmol/kg</b>	3,87	4,84	19,50
<b>KD1 / (mmol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>	0,54	1,21	2,28
<b>R<sup>2</sup>1</b>	0,9753	0,9874	0,9880
<b>C2 / mmol/kg</b>	0,48	30,92	49,15
<b>KD2 / (mmol kg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>	-0,21	0,30	0,05
<b>R<sup>2</sup>2</b>	0,4433	0,8299	0,4662

**Fonte:** Elaborado pelo autor da pesquisa.

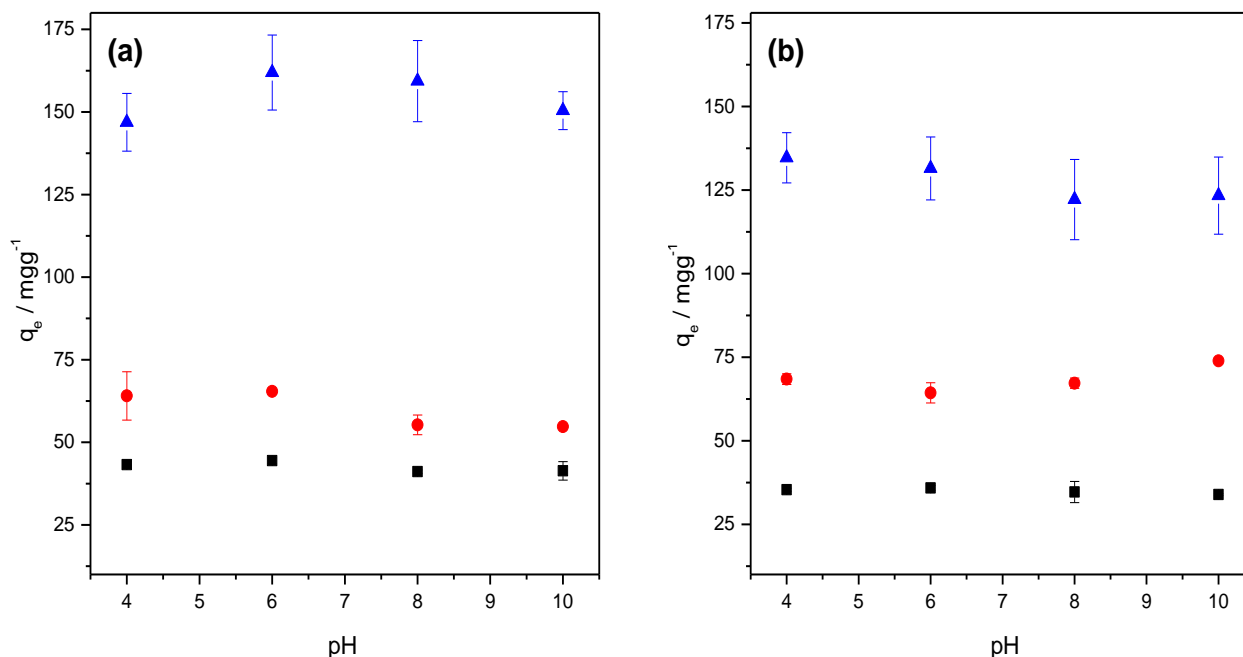
Para ambos os corantes, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, com valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,9800 (Tabelas 6 e 7), sugerindo que a etapa limitante da velocidade durante o processo foi a quimiossorção, associado à formação de interações eletrostáticas e/ou ligação química entre o adsorvente e o adsorbato (ZHANG *et al.*, 2019).

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula, para todas as condições avaliadas, os gráficos de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  apresentam duas regiões lineares caracterizadas por diferentes coeficientes angulares (Figura 12). Os resultados das regressões lineares referentes às adsorções dos corantes AR160 e VR141 são apresentados nas tabelas 6 e 7, respectivamente. De forma geral, os resultados de regressão linear para o primeiro segmento linear dos gráficos estimam valores de intercepto que se afastam de zero, indicando que difusão no poro não controla a velocidade global de adsorção nesse primeiro estágio. De tal modo, é sugerido que o primeiro segmento linear representa difusão através da camada de contorno do adsorvente ou reação química. O segundo estágio, correspondente ao segundo segmento linear, representa difusão no poro ou equilíbrio (HAMEED e EL-KHAIARY, 2008).

### 5.2.2. Efeito de pH

A remoção de corantes usando adsorção em soluções aquosas é usualmente dependente do pH da solução uma vez que a alteração do pH pode afetar a carga superficial do adsorvente e pode afetar o grau de ionização do corante. Neste sentido foi avaliado o efeito do pH sobre a adsorção dos corantes VR141 e AR160 sobre os adsorventes sintetizados. A Figura 13 apresenta o efeito do pH sobre a adsorção desses corantes sobre os adsorventes HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB, a 25 °C.

**Figura 12** – Efeito do pH sobre a adsorção de (a) AR160 e (b) VR141 sobre (■) HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; (▲) HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e (●) HDL-NB. Condições: 150 rpm, 25 °C, C<sub>0</sub> = 100 mg/L (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou HDL-NB) ou 300 mg/L (HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

De forma geral, para a adsorção de ambos os corantes sobre os três HDLs investigados, pode-se notar que o pH não tem muita influência sobre os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) na faixa de valores de pH investigada (4,0-10,0). Esse resultado indica que o mecanismo de interação determinando o processo de adsorção não é alterado pela mudança de pH do meio.

Na faixa de pH avaliada, os corantes estão negativamente carregados, enquanto a carga líquida dos adsorventes muda de positiva para negativa à medida que o pH aumenta em torno do valor do seu PCZ (seção 5.1.3). A destacar, os corantes VR141 e AR160 em sua estrutura química apresentam grupos sulfonatos de sódio (-SO<sub>3</sub>Na) que em soluções aquosas produzem ânions sulfonatos (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (PÉREZ-CALDERÓN, SANTOS E ZARITZKY, 2018). Se interações eletrostáticas fossem as principais interações determinando o processo de adsorção, uma diminuição nos valores de  $q_e$  deveria ter sido observada especialmente em pH 10,0, no qual ambos, adsorvente e adsorvato, estão negativamente carregados, levando à ocorrência de interações eletrostáticas repulsivas entre eles.

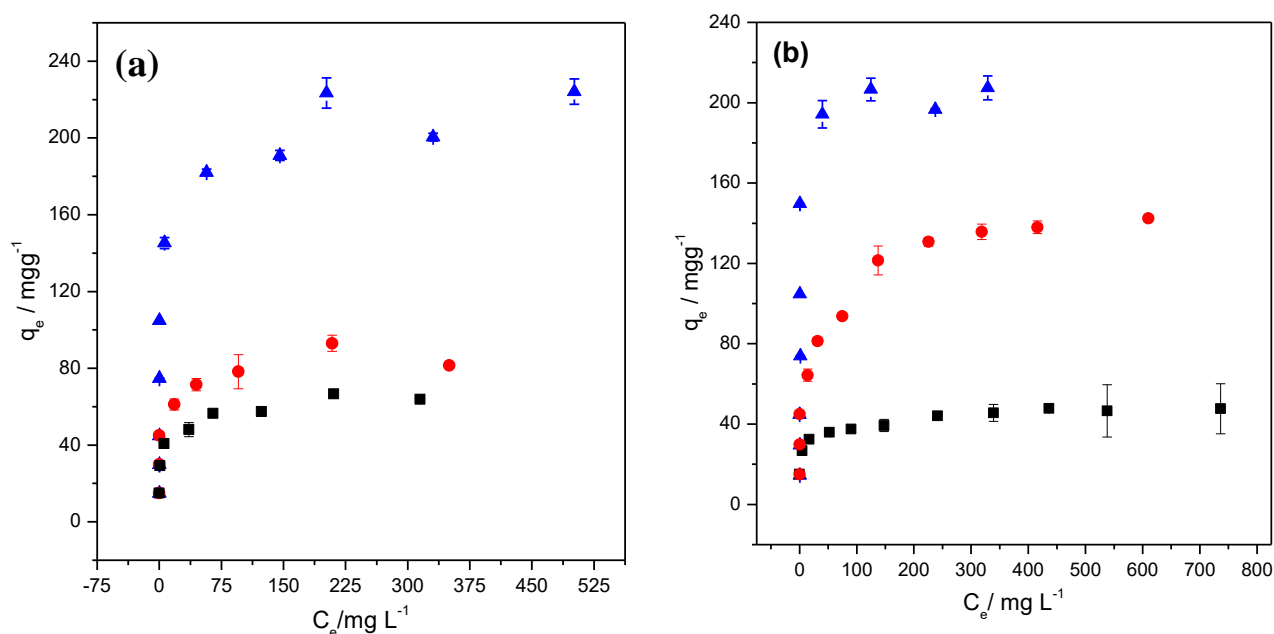
Apesar da remoção dos corantes AR160 e VR141 nos adsorventes convencionais (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e no adsorvente modificado com norbixina (HDL-NB) terem pouca dependência do pH, há uma grande dependência desta remoção com o tipo HDL

usado. A fim de melhor avaliar este efeito do tipo de HDL sobre a capacidade de remoção dos corantes de soluções aquosas, estudos de isoterma de adsorção foram conduzidos e são apresentados na seção seguinte. Estudos foram conduzidos em meio aquoso sem ajuste de pH, visto que o efeito deste parâmetro sobre os valores de quantidade adsorvida foi baixo.

### 5.2.3. Isotermas de adsorção

Na Figura 14 pode -se ver as isotermas de adsorção dos corantes AR160 e VR141 sobre os adsorventes HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB, a 25 °C.

**Figura 13** – Isotermas de adsorção dos corantes (a) AR160 e (b) VR141 em (■) HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; (▲) HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e (●) HDL-NB. Condições: 150 rpm, 24 h, 25 °C, água deionizada sem ajuste de pH



Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa.

De forma geral, para todas as condições investigadas, o aumento de  $C_e$  promove o aumento dos valores de  $q_e$  os quais tornam-se constantes a partir de determinada condição, indicando a saturação dos sítios de adsorção sobre a superfície dos materiais. Para ambos os corantes, especificamente para concentrações de equilíbrio elevadas, os valores de  $q_e$  aumentam na seguinte ordem:  $q_e$  (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) <  $q_e$  (HDL-NB) <  $q_e$  (HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Em HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, em que se verifica a maior taxa de remoção dos corantes, valores de  $q_e$  atingem seus valores máximos em torno de 200 mg/g para ambos os corantes. Entretanto, algumas

particularidades associadas a cada sistema devem ser destacadas e estas são mais detalhadamente discutidas nas subseções que se seguem.

### **5.2.3.1. Efeito da mudança do ânion interlamelar**

Para ambos os corantes, quando o ânion interlamelar na estrutura do HDL é alterado de carbonato para nitrato, os valores de  $q_e$  aumentam expressivamente para ambos os corantes. Esse aumento chega a ser de aproximadamente 4 vezes para o corante AR160 e de aproximadamente 5 vezes para o corante VR141. Essa diferença pode ser atribuída a uma maior área superficial específica do material HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> comparado com HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, como sugerido pelo menor tamanho de cristalito determinado para a amostra de HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### **5.2.3.2. Efeito da incorporação da norbixina no HDL**

A presença da norbixina no HDL alterou a quantidade adsorvida de ambos os corantes, tendo reduzido o valor de quantidade adsorvida máxima em relação ao HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 1,4 e 2,4 vezes para VR141 e AR160, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a um menor número de sítios disponíveis na superfície do HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> com norbixina e a modificação das interações envolvidas no processo de adsorção. Isto ocorre porque a norbixina incorporada na superfície do material deve interagir com sítios de interação similares àqueles que interagem com os corantes AR141 e AR160, o que também deve ocorrer, principalmente por meio de interações eletrostáticas.

### **5.2.4. Modelos de isoterma de adsorção**

A fim de melhor compreender o processo de adsorção dos corante AR160 e VR141 sobre os diferentes adsorventes investigados, os dados de isoterma de adsorção foram modelados utilizando os modelos de Freundlich e Langmuir, os mais comumente utilizados no tratamento de dados de adsorção envolvendo HDLs. Na tabela 8 pode-se ver os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes sobre os três HDLs.

**Tabela 8** – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de AR160 e VR141 sobre os adsorventes HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-NB, a 25 °C.

<b>Langmuir</b>			
<b>Sistema</b>	<b>q<sub>e,max</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>L</sub> (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
AR160/HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	65,25	0,17	0,996
AR160/HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	219,44	0,15	0,995
AR160/HDL-NB	84,37	0,47	0,994
VR141/HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	48,17	0,07	0,998
VR141/HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	205,24	0,55	0,998
VR141/HDL-NB	143,65	0,06	0,996
<b>Freundlich</b>			
<b>Sistema</b>	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub> (mg<sup>(1-1/n)</sup>·L<sup>1/n</sup>/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
AR160/HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5,49	25,03	0,913
AR160/HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,31	44,98	0,814
AR160/HDL-NB	5,58	34,48	0,854
VR141/HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8,55	22,65	0,995
VR141/HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,76	51,41	0,671
VR141/HDL-NB	4,75	39,68	0,920

**Fonte:** Elaborado pelo autor da pesquisa.



Entre os dois modelos utilizados, para todos os sistemas investigados, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,994. Esse resultado é consistente com a adsorção dos corantes sobre a superfície dos HDLs convencionais, cuja estrutura sugere sítios de adsorção similares na superfície do adsorvente. O mesmo resultado observado para o material HDL-NB sugere que a presença da norbixina na região superficial, apesar de está ocupando sítios ativos que poderiam interagir com os corantes (causando a redução de  $q_{e, \max}$  em comparação com HDL- $\text{NO}_3^-$ ), está mantendo uma homogeneidade dos sítios de adsorção que interagem com os corantes.

## 6. CONCLUSÃO

Hidróxidos duplos lamelares do tipo MgAl-HDL, tendo como ânion interlamelar carbonato ou nitrato, foram eficientes na remoção dos corantes aniônicos vermelho reativo 141 e azul reativo 160 a partir de soluções aquosas. Cinética de adsorção foi estudada e foram obtidos tempos de equilíbrio iguais a 6 e 14 h para adsorção em HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, respectivamente. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados de cinética e o modelo de difusão intra-partícula sugeriu que o primeiro estágio do processo de adsorção consistiu da difusão dos corantes através da camada de contorno do adsorvente ou reação química. Isotermas de Langmuir se ajustaram bem aos dados experimentais, sugerindo que sítios de adsorção na superfície do adsorvente foram similares entre si.

HDL modificado com norbixina (HDL-NB) também foi eficiente na remoção dos mesmos corantes a partir de soluções aquosas, mas a incorporação da norbixina reduziu os valores de quantidade adsorvida máxima de 1,4 e 2,4 vezes, para VR141 e AR160, respectivamente, em comparação com o HDL contendo o mesmo ânion interlamelar sem norbixina (HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Estes resultados sugerem um menor número de sítios disponíveis na superfície do HDL-NB comparado a HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, corroborando com os dados de difração de raio-X que evidenciaram que a norbixina foi incorporada na superfície do material e deve estar interagindo com aqueles mesmos sítios de adsorção. Em HDL-NB a cinética de adsorção de ambos os corantes foi mais lenta, sendo o tempo de equilíbrio de 14 h, 8 h a mais que no HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Apesar disso, os modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir também foram os modelos que melhor se ajustaram aos dados de cinética e de isoterma, respectivamente.

Apesar de a norbixina não ter sido incorporada na região interlamelar do HDL, que era uma das propostas iniciais deste trabalho, a presença deste composto na superfície do HDL surge como uma possibilidade de modificação visando a adsorção de compostos hidrofóbicos. Neste contexto, este trabalho levanta a perspectiva para outros trabalhos avaliarem o efeito da presença da norbixina sobre a adsorção de outros solutos, especialmente solutos hidrofóbicos.

## REFERÊNCIAS

- ABE, F. R. *et al.* Life history and behavior effects of synthetic and natural dyes on *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 236, 2019.
- AL-SAYDEH, S. A.; EL-NAAS, M. H.; ZAIDI, S. J. **Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review** **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, , 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>>
- ALBERTAZZI, S.; BASILE, F.; VACCARI, A. Catalytic properties of hydrotalcite-type anionic clays. *In: Interface Science and Technology*. [s.l: s.n.]. .
- BAI, Y. N. *et al.* High-rate anaerobic decolorization of methyl orange from synthetic azo dye wastewater in a methane-based hollow fiber membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, n. November 2019, p. 121753, 2020.
- BARKUL, R. P. *et al.* Sunlight-assisted photocatalytic degradation of textile effluent and Rhodamine B by using iodine doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 349, p. 138–147, 2017.
- BEHL, K. *et al.* One-time cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in aqueous dye solution supplemented with biochar for microalgal growth, dye decolorization and lipid production. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, n. January, p. 552–561, 2019.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; HARFI, A. EL. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, n. January, p. 107891, 2020.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; HARFI, A. EL. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020a.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; HARFI, A. EL. A Review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, p. 107891, 2020b.
- BERRADI, M. *et al.* Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.
- BHARALI, D.; DEKA, R. C. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 525, n. February, p. 64–76, 2017.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption processes for water treatment and purification. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, p. 1–256, 2017.
- BORGES, G. A. *et al.* Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. **Journal of Colloid and Interface**

**Science**, v. 575, p. 194–205, 2020a.

BORGES, G. A. *et al.* Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 575, p. 194–205, 2020b.

BOURAS, H. D. *et al.* Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi. **Biochemical Engineering Journal**, v. 146, n. March, p. 150–159, 2019.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, n. June 2018, p. 494–506, 2019.

CAO, J. *et al.* Decolorization and detoxification of Direct Blue 2B by indigenous bacterial consortium. **Journal of Environmental Management**, v. 242, n. January, p. 229–237, 2019.

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F. V. . HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. **Catlyis Today**, v. 11, p. 173–301, 17 dez. 1991.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, I I ( I99 I ) 173-301 Elsevier Science Publishers. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

CHAARA, D. *et al.* Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 350–359, 2011.

CHAARA, D. *et al.* Study of key parameters affecting adsorption of the herbicide Linuron on organohydrotalcites. **Applied Clay Science**, 2012.

CHEN, M. *et al.* Environmental application of MgMn-layered double oxide for simultaneous efficient removal of tetracycline and Cd pollution: Performance and mechanism. **Journal of Environmental Management**, v. 246, n. June, p. 164–173, 2019.

CHUBAR, N. *et al.* Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 245, n. April, p. 62–80, 2017.

CLARK, I. *et al.* Continuous Synthesis of Zn<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides for the Adsorption of Reactive Dyes from Water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103175, 2019.

DA, M. A. A. L. Adsorption of Cationic Dyes From Synthetic Textile Effluent By Iraqi Porcelanite Rocks. v. 3, n. 10, p. 1011–1021, 2013.

DAR, Q. *et al.* Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, n. x x, p. 1–13, 2018.

DAUD, M. *et al.* A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)– Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal.

**Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 110989, 2019.

DESKA, M.; KOŃCZAK, B. Immobilized fungal laccase as “green catalyst” for the decolourization process – state of the art. **Process Biochemistry**, n. January, p. 0–1, 2019.

DIL, E. A. *et al.* Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb<sup>2+</sup> ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 677–691, 2017.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. [s.l.: s.n.]. v. 2

EDENHARTER, A. *et al.* Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide. **Polymer**, v. 91, p. 41–49, 2016.

GAO, Y. *et al.* The construction of amorphous metal-organic cage-based solid for rapid dye adsorption and time-dependent dye separation from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 129–139, 2019.

GROVER, A. *et al.* Zn-Al layered double hydroxides intercalated with surfactant: Synthesis and applications for efficient removal of organic dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118090, 2019.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 574–579, 2008.

HAO, C. *et al.* Interface-coupling of CoFe-LDH on MXene as high-performance oxygen evolution catalyst. **Materials Today Energy**, v. 12, p. 453–462, 2019.

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, v. 26, n. July 2017, p. 23–33, 2018.

ITO, T.; SHIMADA, Y.; SUTO, T. Potential use of bacteria collected from human hands for textile dye decolorization. **Water Resources and Industry**, v. 20, n. August, p. 46–53, 2018.

JIANG, D. *et al.* **The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption** **Coordination Chemistry Reviews**, 2019.

JUN, L. Y. *et al.* **An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater** **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2019a.

JUN, L. Y. *et al.* An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102961, 2019b.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Electrocatalytic oxidative treatment of real

textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 242–252, 2018.

KIM, D. *et al.* Bromoacetate Olefination Protocol for Norbixin and Julia-Kocienski Olefination for Its Ester Syntheses. **ACS Omega**, v. 4, n. 6, p. 10019–10024, 2019.

KO, S. J. *et al.* Systematic utilization of layered double hydroxide nanosheets for effective removal of methyl orange from an aqueous system by  $\pi$ - $\pi$  stacking-induced nanoconfinement. **Journal of Environmental Management**, v. 277, n. April 2020, p. 1–11, 2021.

KOHNO, Y. *et al.* Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 8, p. 945–950, 2014.

KOSMULSKI, M. 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.

KOSTIĆ, M. *et al.* Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 159, n. May, p. 332–341, 2018.

LIANG, J. *et al.* Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, n. August, p. 56–62, 2018.

LIU, W. *et al.* Decolorization and detoxification of water-insoluble Sudan dye by *Shewanella putrefaciens* CN32 co-cultured with *Bacillus circulans* BWL1061. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, n. 101, p. 11–17, 2018.

MAGESTE, A. B. *et al.* Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 69–77, 2012.

MAHJOUBI, F. Z. *et al.* Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 11 nov. 2015.

MAHMOUD, M. E. *et al.* Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 103009, 2019.

MARZEC, A. *et al.* Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 427–438, 2019.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, n. December 2017, p. 172–186, 2018a.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. **Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials** *Applied Clay Science* Elsevier, , 2018b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>>

MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ - $NO_3^-$ ,  $-Cl^-$ ,  $-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ . **Clays and Clay Minerals**, v. 23, n. 5, p. 369–375, 1975.

MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress , challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. p. 10744–10766, 2016.

MOLANO-MENDOZA, M. *et al.* Synthesis of Mg-Al layered double hydroxides by electrocoagulation. **MethodsX**, v. 5, n. August, p. 915–923, 2018.

NASCIMENTO, RONALDO FERREIRA; DE LIMA, ARI CLESÍUS ALVES; VIDAL, CARLA BASTOS; MELO, DIEGO DE QUADROS; RAULINO, G. S. C. DO. **ADSORÇÃO : Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. FORTALEZA: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC) Av. da Universidade, 2932, fundos – Benfica – Fortaleza-Ceará, 2014.

NGULUBE, T. *et al.* An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.

OLADIPO, A. A.; IFEBAJO, A. O.; GAZI, M. Magnetic LDH-based  $CoO$ - $NiFe_2O_4$  catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, n. October 2018, p. 243–252, 2019.

OUASSIF, H. *et al.* Zinc-Aluminum layered double hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 18, n. October 2019, p. 100401, 2020.

PARIDA, K. M.; MOHAPATRA, L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 131–139, 2012.

PAVITHRA, K. G. *et al.* Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 1–19, 2019.

PÉREZ-CALDERÓN, J.; SANTOS, M. V.; ZARITZKY, N. Reactive RED 195 dye removal using chitosan cocervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6749–6760, 2018.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. *et al.* In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 821–830, 2001.

- PEROTTI, G. F. *et al.* Intercalation of apocarotenoids from Annatto (*Bixa orellana* L.) into layered double hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 11, p. 2211–2223, 2020.
- QUAN, X. *et al.* Ozonation of acid red 18 wastewater using O<sub>3</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub> system in a micro bubble gas-liquid reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 283–291, 2017.
- RAHAYU, B. R. *et al.* Congo red and direct yellow dye removal from aqueous solution by Zn/Cr layered double hydroxides AIP Conference Proceedings. **Anais...**2018
- RAZANI, S.; DADKHAH TEHRANI, A. Development of new organic-inorganic, hybrid bionanocomposite from cellulose nanowhisker and Mg/Al-CO<sub>3</sub>-LDH for enhanced dye removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 892–901, 2019a.
- RAZANI, S.; DADKHAH TEHRANI, A. Development of new organic-inorganic, hybrid bionanocomposite from cellulose nanowhisker and Mg/Al-CO<sub>3</sub>-LDH for enhanced dye removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 892–901, 2019b.
- REICHLER, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. **Journal of Catalysis**, v. 94, n. 2, p. 547–557, 1985.
- SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. August 2018, p. 563–573, 2019.
- SATHISHKUMAR, K. *et al.* Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 200, n. September, p. 111655, 2019.
- SHAMSAYEI, M.; YAMINI, Y.; ASIABI, H. Fabrication of zwitterionic histidine/layered double hydroxide hybrid nanosheets for highly efficient and fast removal of anionic dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 255–264, 1 nov. 2018.
- SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. UNIVERSIDA ed. SÃO PAULO: [s.n.].
- SINGH, N. B. *et al.* Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.
- SIRAJUDHEEN, P.; KARTHIKEYAN, P.; MEENAKSHI, S. Mechanistic performance of organic pollutants removal from water using Zn/Al layered double hydroxides imprinted carbon composite. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, n. July, p. 100581, 2020.
- SOUZA DOS SANTOS, G. E. DE *et al.* Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar. **Powder Technology**, v. 364, p. 229–240, 2020.
- SWARNKUMAR REDDY; OSBORNE, W. J. Heavy metal determination and aquatic



toxicity evaluation of textile dyes and effluents using *Artemia salina*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, n. February, p. 101574, 2020.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TEEPAKAKORN, A.; YAMAGUCHI, T.; OGAWA, M. The improved stability of molecular guests by the confinement into nanospaces. **Chemistry Letters**, v. 48, n. 5, p. 398–409, 2019.

TEIXEIRA, M. A. *et al.* Layered double hydroxides for remediation of industrial wastewater containing manganese and fluoride. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 275–284, 2018.

TIYA-DJOWE, A. *et al.* Enhanced discolouration of methyl violet 10B in a gliding arc plasma reactor by the maghemite nanoparticles used as heterogeneous catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 953–960, 2015.

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

TRAN, H. N. *et al.* Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of  $\pi$ – $\pi$  interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168–180, 2017.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, Z. *et al.* Enhanced azo dye Reactive Red 2 degradation in anaerobic reactors by dosing conductive material of ferrous oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, n. May, p. 226–234, 2018.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Dresden-Germany: [s.n.].

YAGUB, M. T. *et al.* **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review** *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014.

ZAGHLOUL, A. *et al.* Characterization and application of MgAl layered double hydroxide for methyl orange removal from aqueous solution. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

ZHANG, B. *et al.* Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, p. 208–218, 2017.

ZHANG, J. *et al.* Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 201, n. February, p. 10–18, 2018.

ZHANG, W. *et al.* Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 174, n. December 2018, p. 100–109, 2019.

ZHOU, L. *et al.* Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 245–252, 2019.

ZHOU, Y. *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352–365, 2019.

ZHU, Z. *et al.* Surfactant-modified three-dimensional layered double hydroxide for the removal of methyl orange and rhodamine B: Extended investigations in binary dye systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 288, n. December 2019, p. 121448, 2020.

ZUBAIR, M.; DAUD, M.; *et al.* Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 279–292, 2017.

ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; *et al.* Adsorption of eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe- calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 344–352, 2017.