



II- 25 - UTILIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CALCINADOS E NÃO CALCINADOS NA ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS

Jeferson Botelho Rodrigues⁽¹⁾; Milena Gabriela Nunes da Silva⁽²⁾; Ramon Vinícius Santos de Aquino⁽³⁾; Débora Danna Soares da Silva⁽⁴⁾; Otidene Rossiter Sá da Rocha⁽⁵⁾.

Doutorando em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo (USP)¹

Graduada em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)²

Doutorando em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)³

Doutoranda em Engenharia Civil. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pela Universidade do Ceará (UFC)⁴

Professora Associada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)⁵

Endereço ⁽¹⁾: Rua João Ramalho, 516 – Jardim Centenário – São Carlos – SP – CEP: 13564-060. Tel: (98)98144-3443 - e-mail: jefersonbotelho@usp.br

RESUMO

Neste trabalho, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) antes e após calcinação foram aplicados na adsorção dos corantes alimentícios tartrazina (TT) e verde rápido (VR). O adsorvente não calcinado apresentou estabilidade térmica em 600°C, o que justifica a temperatura de calcinação. O ponto de carga zero de ambos os materiais apresentou valor entre 6-7. O HDL calcinado aumentou a remoção de TT em 13% e de VR em 36%. Em relação ao estudo de pH, o adsorvente calcinado apresentou melhor resultado em pH 3 para TT e não houve diferença significativa entre a ampla faixa de pH para VR. Assim, a adsorção utilizando HDL calcinado apresentou-se como um método eficiente na remoção de ambos os corantes utilizados.

PALAVRAS-CHAVE: Óxidos mistos; Efluentes alimentícios; Calcinação.

INTRODUÇÃO

Apesar do consumo em pequenas concentrações dos corantes alimentícios não ser prejudicial à saúde humana, sua presença em efluentes é considerada preocupante para a biota aquática por afetar o processo simbiótico, ao diminuir a atividade fotossintética através da coloração intensa nas águas residuais. Além disso, o consumo humano de águas contaminadas com corantes pode provocar desde reações alérgicas simples a efeitos carcinogênicos em razão da bioacumulação desses no organismo (SHI et al. 2022).

Em virtude do caráter recalcitrante e baixa biodegradabilidade dessas substâncias, há uma dificuldade do tratamento dos efluentes contendo corantes a partir de métodos convencionais. Nessa perspectiva, a adsorção surge como uma técnica para o tratamento de efluentes industriais, com vantagens significativas quanto ao ponto de vista econômico e ambiental, devido à facilidade de manuseio, ao design simples, ao baixo custo, possibilidade de uso com diferentes adsorventes e recuperação. Para a implementação da adsorção no tratamento de efluentes, a natureza do material adsorvente que será usado é importante, visto que esse é um dos parâmetros que afeta diretamente a eficácia do processo (FARGHALI et al. 2022).

Os denominados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais que vêm apresentando um potencial uso industrial, atuando como adsorventes, catalisadores, trocadores de íons, entre outros. A estrutura pode ser representada pela fórmula geral $[(M_1)_{2-x}(M_2)_x(OH)_2]^{(x-n)}(A^{n-})_x \cdot mH_2O$, em que M_2+ e M_3+ são cátions metálicos bivalentes e trivalentes, A^{n-} é o ânion da camada interlamelar e x é a razão do metal trivalente $n(M_3+)/n(M_2+) + n(M_3+)$ (DAUD et al. 2019).



Contudo, vem sendo reportado na literatura que a capacidade de adsorção de HDLs convencionais é limitada, sendo necessário fazer modificações nesse tipo de adsorvente para o alcance de um maior desempenho. Uma das opções utilizadas é o tratamento térmico, em que a calcinação de HDL pode levar à formação de óxidos mistos, com pequeno tamanho de partícula, alta área de superfície e elevado volume de poros (HASSANI et al. 2017).

Este trabalho teve como objetivo sintetizar HDLs contendo Zinco e Alumínio na estrutura de camadas e carbonato como ânion interlamelar e calcinar o material produzido para a obtenção de óxidos mistos. Ambos os materiais (não calcinado e calcinado) foram comparados na adsorção dos corantes alimentícios tartrazina (TT) e verde rápido (VR).

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do adsorvente à base de HDL foi realizada de acordo com a metodologia de coprecipitação em pH controlado, adaptada do trabalho de Arias et al. (2018). Nesse método, um ânion de compensação é utilizado no espaço interlamelar para a formação de adsorventes do tipo hidrotalcita à base de zinco e alumínio (ZnAl – HDL). Para a formação de um óxido misto de zinco e alumínio, calcinou-se o adsorvente ZnAl-HDL sintetizado em uma mufla (Linn Etekro Therm) a 600°C durante 6 horas.

Os materiais foram caracterizados por ponto de carga zero e análise termogravimétrica (este último apenas para o material não calcinado). A avaliação da degradação térmica por meio da análise TG-DTG do adsorvente ZnAl-HDL foi realizada com o auxílio de uma termobalança (NETZSCH®, modelo STA 449 F3 Jupiter). Utilizou-se uma rampa de aquecimento de 20°C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, (50 mL.min⁻¹) em um intervalo de 25 a 900°C. O ponto de carga zero (PCz) foi determinado numa faixa de pH de 3-11. Os pHs foram medidos com auxílio do pHmetro (PHTEK, modelo PHS-3E). Utilizou-se 0,05 g de adsorvente para 50 mL de água deionizada a 200 rpm durante 24 horas. Após o tempo de contato, precisou-se medir novamente o pH das soluções. O PCz foi encontrado por uma relação gráfica entre o pH inicial e a variação entre os pHs final e inicial, por meio do ponto de interseção no eixo das abcissas (x).

O processo adsorptivo ocorreu em batelada em erlenmeyers de 250 mL fechados hermeticamente, com uma dose de adsorvente de 1 g.L⁻¹ (25 mg de adsorvente/25 mL de solução) para os estudos iniciais. A concentração de solução inicial para cada um dos corantes foi definida em 100 mg.L⁻¹. Submeteu-se os sistemas a agitação em uma mesa agitadora (MARCONI) e uma rotação de 250 rpm à temperatura de 25°C. Realizou-se um estudo comparativo de adsorção entre o precursor (ZnAl-HDL) e material calcinado (C-ZnAl-HDL), com ensaios executados no pH natural do meio. Após isso, foi realizado um estudo de pH inicial do meio para ambos os corantes em faixa de 3-9, utilizando HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹ para ajuste de pH.

RESULTADOS

A análise termogravimétrica (TG – DTG) do material precursor ZnAl-HDL, é retratada pela Figura 1, que indica a presença de duas etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa, entre a temperatura ambiente até cerca de 200°C, refere-se à remoção de água adsorvida na superfície e da água intercalada. A segunda etapa de 200°C a 800°C corresponde a desidroxilação nas camadas e a decomposição dos ânions CO₃²⁻ intercalados com liberação de CO₂. A partir de 500°C, a derivada da perda de massa fica aproximadamente constante, sugerindo que a temperatura de calcinação (600°C) foi adequada para a formação dos óxidos mistos.

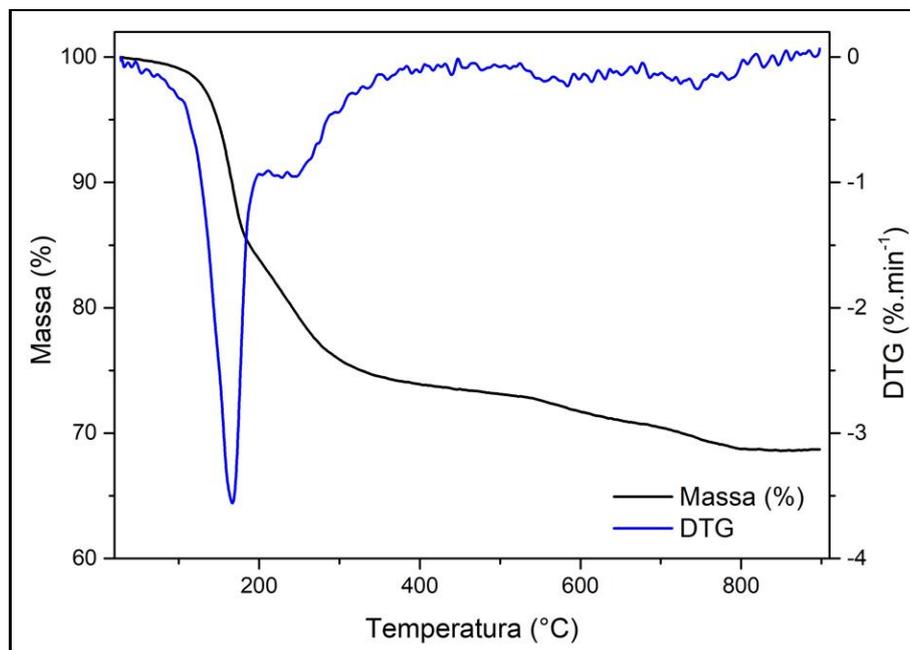


Figura 1: Análises TG e DTG para o adsorvente precursor ZnAl-HDL.

A Figura 2 indica o ponto de carga zero (pH_{pcz}) no pH 6,3 e 6,7 do material precursor ZnAl-HDL e do produto calcinado C-ZnAl-HDL, respectivamente. Esse parâmetro foi definido por meio do gráfico ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) versus pH_i . O pH_{pcz} é uma relevante propriedade físico-química para caracterização da superfície de materiais adsorventes que tenham óxidos e hidróxidos em sua composição.

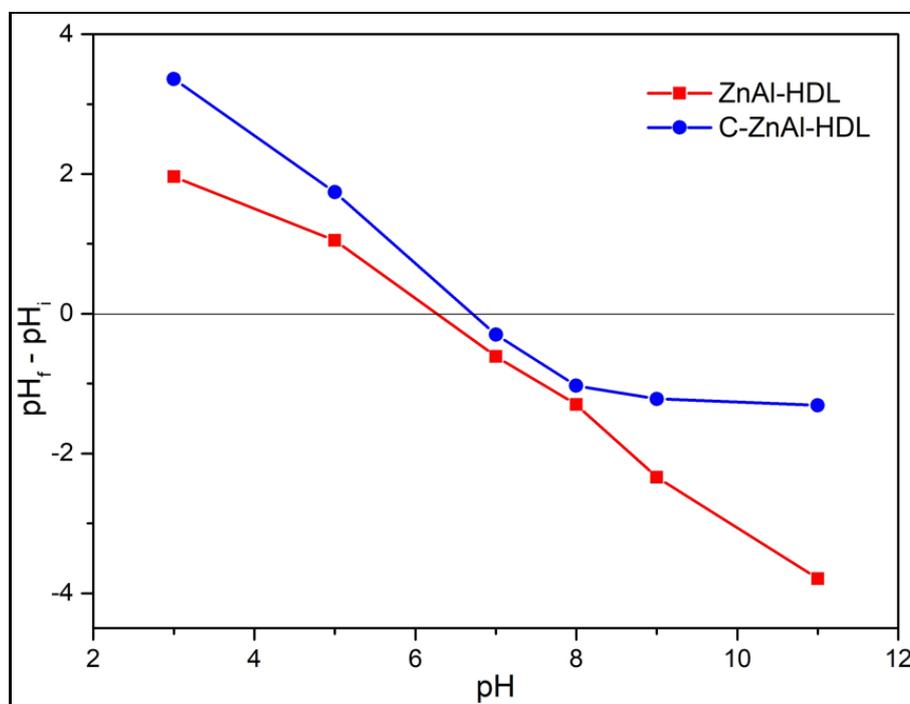


Figura 2: Ponto de Carga Zero para os adsorventes ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL.



A partir da Figura 3, observa-se que o percentual de remoção promovido pelo C-ZnAl-HDL é maior tanto para o corante VR quanto para o TT em comparação com o ZnAl-HDL. Os valores encontrados para a remoção do corante TT foi de 26,3% e 39,4%, e para o corante VR foi de 63,6% e 99,5% utilizando como adsorvente ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL, respectivamente.

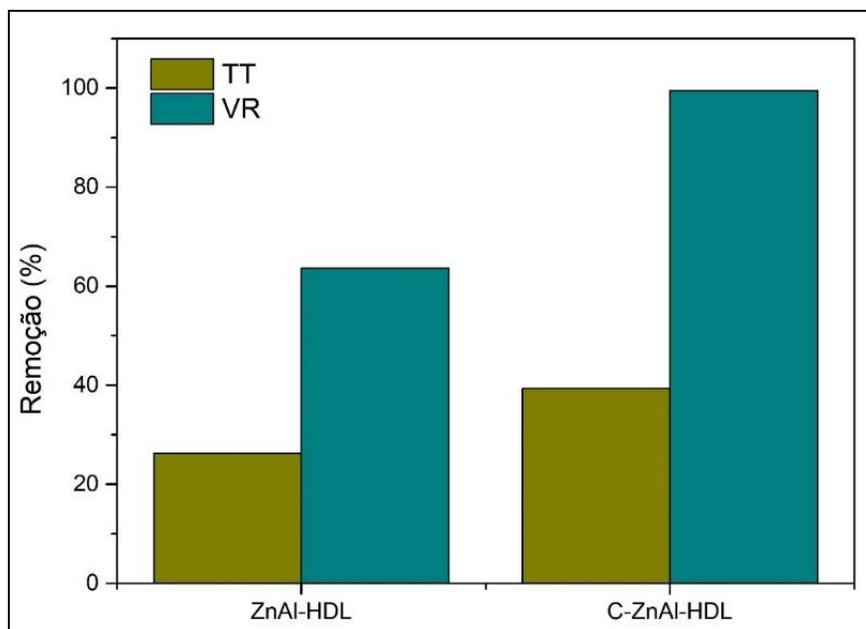


Figura 3: Percentual de remoção dos corantes TT e VR utilizando o ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL como adsorventes.

A Figura 4 mostra o efeito do pH na adsorção dos corantes. Em relação ao corante tartrazina (Figura 8(a)), o percentual de remoção foi acentuado no pH 3, adsorvendo 100% do adsorvato, contudo à medida que o pH aumenta na faixa de 3-9, esse valor é reduzido de modo significativo para 36,5%. No entanto, para a mesma concentração de corante VR (100 mg.L⁻¹), o resultado obtido não teve comportamento semelhante. Observa-se pela Figura 8(b) que efeito do pH não influenciou na adsorção do verde rápido, com remoção de praticamente 100% ao longo de faixa de pH 3-9.

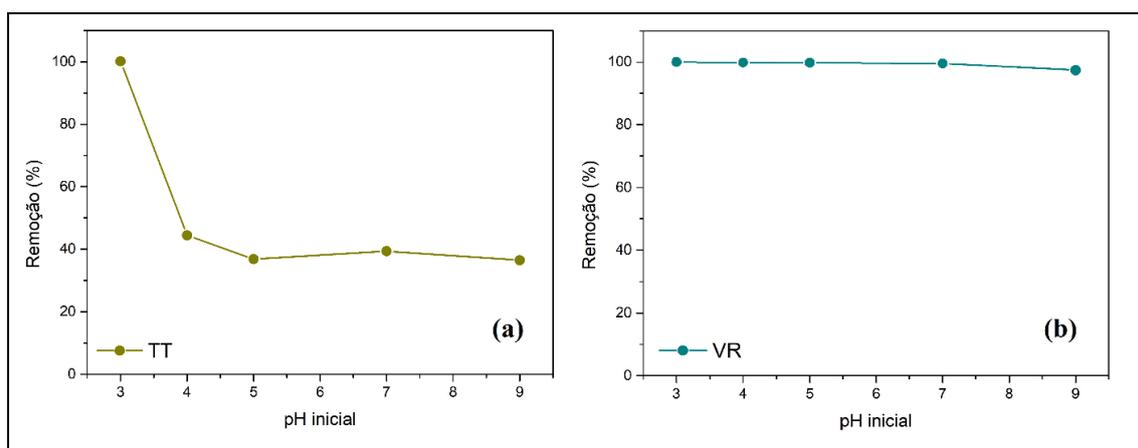


Figura 4: Efeito do pH inicial na remoção de (a) TT e (b) VR.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nota-se pela Figura 1 que na faixa de 600°C a 800°C não há uma perda de massa significativa, o que pode significar que a temperatura de 600°C é considerada apropriada para a calcinação com surgimento do óxido



misto. Em estudo realizado por Santos et al. (2013), foi indicado a formação de óxidos mistos através do precursor Mg-Al-HDL a partir de 600 °C.

Em relação ao PCz, a alteração do pH do meio interfere abertamente na distribuição de sítios carregados do adsorvente. Desse modo, em valores de pH inferior ao pH_{pcz}, o ZnAl-HDL e o C-ZnAl-HDL apresentam carga positiva por causa da protonação da superfície, enquanto em pH acima de pH_{pzc} exibem carga superficial negativa gerada pela desprotonação. Isto favorece a atração eletrostática dos corantes, que são aniônicos.

Os resultados mostrados na Figura 3 são semelhantes a estudos da literatura. Lei et al. (2017) indicou em trabalho para remoção do corante Vermelho Congo (CR) que um melhor resultado para o material calcinado pode ser devido à alta área superficial e maior volume de poros do material calcinado. Elmoubarki et al. (2017) também encontraram uma maior eficiência de remoção de moléculas dos corantes Azul de Metileno (MB), Verde Malaquita (MG) e Laranja de Metila (MO) utilizando MgFe-HDL e NiFe-HDL calcinados quando comparados aos não calcinados, e sugeriu que foi promovida pela reconstrução da estrutura HDL com a intercalação dos referidos corantes no HDL calcinado (CHDL) em soluções aquosas. O aumento da eficiência para o adsorvente calcinado possivelmente estar ligado ao aumento da área superficial específica do óxido misto devido ao tratamento térmico, pois com a saída da área interlamelar pode ocorrer a formação de microporos e canais estreitos (ZEN et al. 2022).

Em relação ao pH, o corante TT apresentou uma maior remoção em pHs mais ácidos, como previsto pelo ponto de carga zero do C-HDL. Em alguns casos, a adsorção pode ser considerada independente do pH. Uma possível justificativa é a reconstrução da estrutura de HDL com a intercalação molecular do corante no C-HDL em soluções aquosas, como possivelmente ocorreu com o corante VR.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Por meio da análise termogravimétrica (TG – DTG), pode-se inferir que 600°C é uma temperatura adequada para a calcinação do ZnAl-HDL, visto que foi observado uma perda de massa mínima a partir dessa temperatura. O ponto de carga zero foi determinado, sendo de 6,26 e 6,71 para o ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL, respectivamente. No estudo comparativo, o material calcinado apresentou um maior percentual de remoção para ambos os corantes comparado ao precursor, consequência do aumento do volume de poros e da área superficial, característico desse material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARIAS, S.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B. M.; SILVA, A. O. S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. *Applied Clay Science*, v. 166, p. 137–145, 2018.
2. DAUD, M., HAI, A., BANAT, F., WAZIR, M. B., HABIB, M., BARATH, G., AL-HARTHI, M. A. A review on the recente advances, challenges and future aspecto of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrid as promising adsorbents for dyes removal. *Journal of Molecular Liquids*, v. 288, 2019.
3. ELMOUBARKI, R.; MAHJoubi, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; SADIQ, M.; QOURZAL, S.; ZOUHRI, A.; BARKA, N. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. *Journal Of Materials Research And Technology*, v. 6, n. 3, p. 271-283, 2017.
4. FARGHALI, M. A.; SELIM, A. M.; KHATER, H. F.; BAGATO, N.; ALHARBI, W.; ALHARBI, K. H.; RADWAN, I. T. Optimized adsorption and effective disposal of Congo red dye from wastewater: Hydrothermal fabrication of MgAl-LDH nanohydroxalcalite-like materials. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 15, 104171, 2022.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



5. HASSANI, K. E.; BEAKOU, B. H.; KALNINA, D.; OUKANI, E.; ANOUAR, A. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 124-131, 2017.
6. LEI, C.; PI, M.; KUANG, P.; GUO, Y.; ZHANG, F. Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: isotherm, kinetic and mechanism studies. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 496, p. 158-166, 2017.
7. SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; SILVA, L. H. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 189-195, 2013.
8. SHI, Y.; CHANG, Q.; ZHANG, T.; SONG, G.; SUN, Y.; DING, G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108639, 2022.
9. ZENG, B.; WANG, Q.; MO, L.; JIN, F.; ZHU, J.; TANG, M. Synthesis of Mg-Al LDH and its calcined form with natural materials for efficient Cr(VI) removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, 108605, 2022.