

ADSORÇÃO DE CORANTES EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Autores: Joel dos Santos Batista e Gustavo Frigi Perotti

Filiação/email/Endereço: Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia de Itacoatiara (ICET) - Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Rua Nossa Senhora do Rosário, 3863, Bairro Tiradentes, Itacoatiara - AM. CEP: 69103 - 128 E-mails: santosjoel229@gmail.com; gustavoperotti@ufam.edu.br

Resumo: Devido à crescente conscientização sobre os impactos ambientais oriundos do descarte inadequado dos rejeitos industriais, novas estratégias têm sido empregadas para solucionar tal problema. Entre elas, pode-se citar a utilização de estruturas inorgânicas lamelares conhecidas como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Tais estruturas se apresentam em camadas compostas por hidróxidos metálicos que possuem déficit de cargas negativas, contrabalanceadas por espécies aniônicas cambiáveis entre lamelas adjacentes. Por essa razão, o HDL pode ser empregado na remoção de corantes aniônicos, uma classe de compostos sintéticos que geralmente contêm grupos sulfônicos terminais. A atração entre espécies de cargas opostas ou até mesmo a substituição dos ânions presentes no domínio interlamelar do HDL resultam na remoção da matéria orgânica do meio aquoso. Para tanto, propôs-se a síntese de HDL composto por íons Mg^{2+} e Al^{3+} intercalados com ânion carbonato. A caracterização química do HDL preparado se deu pela utilização de análise termogravimétrica (ATG), indicando produção da fase lamelar. Os ensaios de adsorção realizados utilizando o corante Amarelo Tartrazina mostraram uma correlação direta entre a quantidade de adsorvente empregado e a quantidade de corante extraída da solução. Em todas as condições experimentais, observou-se uma redução crescente na concentração da solução do corante de acordo com o tempo de contato entre as espécies e a maior retirada do corante de solução ocorreu entre os primeiros 5 minutos de exposição. Para o experimento com maior quantidade de material adsorvente, observou-se uma redução de mais de 75 % da concentração inicial do corante após um período de 30 minutos. Os ensaios de adsorção utilizando o material regenerado confirmam a possibilidade de reuso da fase lamelar após adsorção com baixa perda de eficiência no processo de remoção, diminuindo consideravelmente o impacto ambiental causado pelo descarte do material adsorvente após um único uso.

Palavras-Chave: azocorantes, espectroscopia UV-vis, materiais inorgânicos lamelares.

Introdução

Argilas aniônicas minerais são relativamente raras e são associadas à formação metamórficas. Estes minerais também ocorrem em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação (CREPALDI & VALIM, 1998). Atualmente, o termo argilas aniônicas se encontra em desuso, privilegiando o uso de “espécies lamelares trocadoras de ânions” para designar estruturas inorgânicas empilhadas que contêm ânions intercambiáveis em sua composição. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) pertencem ao grupo de minerais

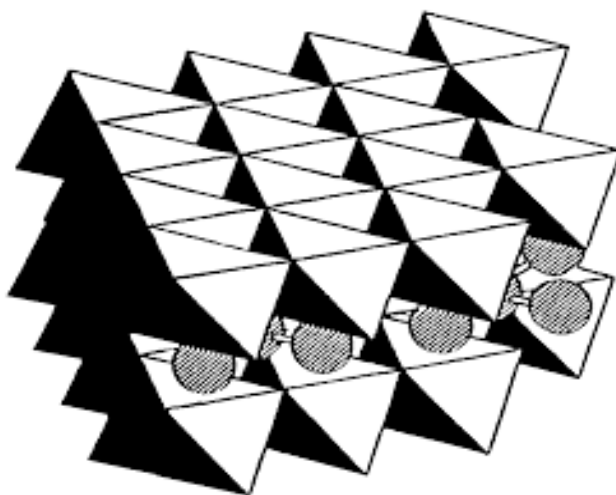


referidos como *óxidos e hidróxidos não silicato*, uma vez que apresentam propriedades químicas e físicas similares a dos argilominerais, tais como estrutura lamelar, composição química variável, substituição isomórfica de cátions metálicos, possibilidade de troca iônica, densidade de carga nas lamelas variável, intumescimento em água, regiões interlamelares reativas e propriedades coloidais em água (ALMEIDA, 2014). Alguns HDLs são partes ou precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas (CREPALDI & VALIM, 1998). Além disso, através de dados de difração de raios X, Aminoff e Broomé em 1930 foram os primeiros a descrever a disposição das hidrotalcita, um mineral de ocorrência natural, em diferentes tipos de estruturas: romboédrica e hexagonal (ALMEIDA, 2014).

Os HDLs, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, possuem uma fórmula geral que é representada por $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}] \cdot nH_2O$ (abreviado como $M^{2+}-M^{3+}-A^{m-}$) onde M^{2+} e M^{3+} são íons metálicos di e trivalentes, respectivamente, A^{m-} é um ânion intercalado, X é a fração molar do cátion M^{3+} [$X=M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$] e n é o número de moléculas de água presente entre as lamelas. São compostos que apresentam características estruturais onde cátions metálicos, geralmente di e trivalentes, ocupam o interior de octaedros e estão ligados com íons hidróxidos nos vértices, organizados em uma estrutura semelhantes à da brucita ($Mg(OH)_2$) (MAIA; CUNHA; CORRÊA, 2012).

Quando cátions divalentes são isomorficamente substituídos da lamela, gera-se um excesso de cargas positivas nas lamelas que é compensada pela presença de ânions no domínio interlamelar e também de moléculas de água (MAIA; CUNHA; CORRÊA, 2012). A Figura 2 exemplifica a disposição espacial de uma estrutura genérica de um HDL.

Figura 1 - Representação estrutural da Hidrotalcita.



Fonte: CREPALDI e VALIM, 1998.

Na indústria alimentícia e têxtil, é de comum ocorrência a utilização tanto de corantes tanto naturais como sintéticos, de acordo com normas de regulamentação formuladas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (GRANEMANN, 2011). Os corantes orgânicos sintéticos são aqueles obtidos por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico. Existem numerosos tipos de corantes, porém os principais contêm a função azo ($N=N$) e antraquinona ($C=O$) como grupos cromóforos e

Materiais e Métodos

Reagentes

- Nitrato de Prata (AgNO_3) Imdex;
- Carbonato de Sódio anidro (Na_2CO_3) Synth;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) Synth;
- Cloreto de Magnésio hexaidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Cinética;
- Cloreto de Alumínio hexaidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Synth;
- Corante Amarelo Tartrazina - ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$) Arcolor.

Vidrarias

- Balão de três bocas;
- Bureta de 10 mL e 25 mL;
- Pipeta graduada de 1 mL, 5 mL e 10 mL;
- Provetas de 10 mL e 50 mL;
- Béqueres de 50 mL, 100 mL, 250 mL e 500 mL;
- Balões volumétricos de 10 mL, 50 mL, 100 mL e 250 mL;
- Bastão de vidro;
- Vidro de relógio.

Materiais auxiliares

- Pipeta de Pasteur;
- Suporte universal;
- Garra e mufas;
- Cubetas de plástico;
- Ponteiras;
- Pistilo e cadinho;
- Dessecador;
- Sílica gel;
- Termômetro;
- Micro Pipeta automática de 100 μl – 1000 μl (KASVI BASIC).

Equipamentos eletrônicos

- Espectrofotômetro UV-VIS (BEL PHOTONICS) LGS 53;
- Manta de aquecimento (COTHERM) HOT PLATE 180;
- Agitador magnético (FISATOM) Mod.751;
- Estufa microprocessada para secagem (SP LABOR) SP-400;
- PHmetros (BENTE INSTRUMENT) PHS-3BW e (HANNA) HI 98185;
- Balança analítica (SHIMADZU) AUY 220;
- Forno mufla (SP LABOR) SP-1200.



Metodologia

Preparação do HDL (Mg₃Al) intercalado com íons carbonato

O HDL intercalado com íons carbonato foi preparado pelo método da co-precipitação¹, partindo-se de 100 mL de uma solução contendo cloreto de magnésio e cloreto de alumínio na proporção de 3Mg²⁺: 1Al³⁺ (1,669 g de MgCl₂.6H₂O e 0,991 g de AlCl₃.6H₂O). Essa mistura foi adicionada lentamente a uma solução de carbonato de sódio (0,326 g) contida em 150 mL de água destilada em um balão de fundo redondo e mantido sob agitação constante com uma barra magnética. Foi empregada a proporção de 1Al³⁺: 0,75 CO₃²⁻ na formação deste HDL.

Na síntese, o pH da solução do balão foi primeiramente ajustado para 9 e mantido entre 9 e 10 durante todo o processo de adição da solução salina, empregando-se uma solução de hidróxido de sódio 0,2 mol.L⁻¹ para controle do pH do meio reacional. Após a adição, o material preparado foi lavado com água destilada em abundância para remoção do excesso de íons. Inicialmente, a agitação foi interrompida, ocasionando a deposição do sólido no fundo. Posteriormente, a água na superfície foi retirada com auxílio de uma pipeta e adicionado mais água destilada. Em seguida, a agitação foi ligada por mais cinco minutos e depois novamente desligada para separação da fase sólida e líquida. O procedimento foi realizado até que a água retirasse a maior parte dos íons cloreto e uma amostra dela não turvasse após ser misturada com uma solução diluída de AgNO₃.

O material sólido úmido foi colocado no dessecador contendo sílica gel, ativada previamente a 110 °C por 2 horas, por um período de uma semana.

Preparação da solução dos corantes com concentração conhecida

Inicialmente, o volume de 25 µL para o corante Amarelo Tartrazina, foi adicionado em um béquer contendo 100 mL de água destilada. Posteriormente calibrou-se o espectrofotômetro com branco (água destilada) nas faixas de comprimentos de onda entre 300 nm e 750 nm e em seguida, foram registrados os espectros das soluções iniciais preparadas. Através de sucessivas diluições, retirando alíquotas de diferentes volumes de cada uma das soluções preparadas previamente e registrando seus respectivos espectros, foi possível encontrar uma concentração adequada no qual a absorbância das soluções finais estivesse com valores de até 1,0.

Ensaio de adsorção dos corantes usando HDL

Inicialmente foram pesadas as massas de 0,100 g, e 0,400 g do HDL de carbonato devidamente secos e pulverizados. Em seguida, cada uma das massas de HDL fora adicionada lentamente em 4 béqueres diferentes de 250 mL contendo inicialmente 150 ml de solução de corante com concentração de 3,95x10⁻⁵ mol.L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação desde o primeiro instante de contato utilizando uma barra magnética. A partir desse momento, alíquotas foram retiradas de 5 em 5 minutos da mistura com auxílio de uma pipeta de Pasteur por 30 minutos e depois de 30 em 30 minutos até um período total de 120 minutos. Cada uma dessas alíquotas foi colocada



em uma cubeta e levada ao espectrofotômetro para análise da solução. Depois de retirada, nenhuma alíquota foi devolvida para o béquer de origem.

Calcinação e regeneração do HDL

Usou-se para calcinação e regeneração do HDL duas massas diferentes do composto lamelar; a primeira 1 g de HDL produzido, mas que ainda não havia sido utilizada nos testes de adsorção e a segunda de 1 g de materiais já usados em testes de adsorção. Os materiais foram levados a mufla em dois recipientes distintos de cerâmica e aquecidos a 500 °C durante 4 horas. Após resfriamento, as massas remanescentes de óxidos foram pesadas separadamente e em seguida cada uma dessas massas foram adicionadas em 200 mL uma solução 0,16203 mol.L⁻¹ de carbonato de sódio. A mistura foi mantida sob agitação durante 3 horas. Após esse período, o material foi filtrado e posteriormente seco em estufa a 80 °C por 6 h. Por fim, antes de utilizar os materiais regenerados em ensaios de adsorção de corantes, suas respectivas massas foram registradas após secagem.

Resultados e discussão

Síntese do HDL

Para a produção do HDL, partiu-se da fórmula idealizada $[Mg_3Al(OH)_8](CO_3)_{0,5} \cdot 2 H_2O$. Utilizando a massa a ser produzida de 1 g, pode-se encontrar a quantidade molar de cada um dos íons a serem incorporados na estrutura do HDL. Através do conhecimento da composição química de cada precursor do íon que estará presente na fase lamelar, encontraram-se as massas a serem pesadas de cada reagente. Durante a síntese do HDL, à medida que o material inorgânico é formado o pH do meio de reação diminui quanto se goteja a solução contendo os metais Mg^{2+} e Al^{3+} . Isso ocorre porque os íons OH^- são retirados da solução para formar a fase lamelar conforme os metais formadores da lamela são colocados em contato com a solução do íon a ser intercalado. Adicionalmente, deu-se preferência para a intercalação inicial do ânion carbonato em virtude da alta carga desse íon e seu tamanho reduzido, além da não necessidade de controle atmosférico, principalmente pela existência do equilíbrio entre CO_2 (g) e CO_3^{2-} (aq) em meio básico. Caso outro ânion fosse intercalado, seria recomendada a utilização de uma atmosfera inerte de gás hélio ou gás nitrogênio na forma de um fluxo constante para evitar o contato do ar atmosférico com a solução, evitando a formação de carbonato em solução.

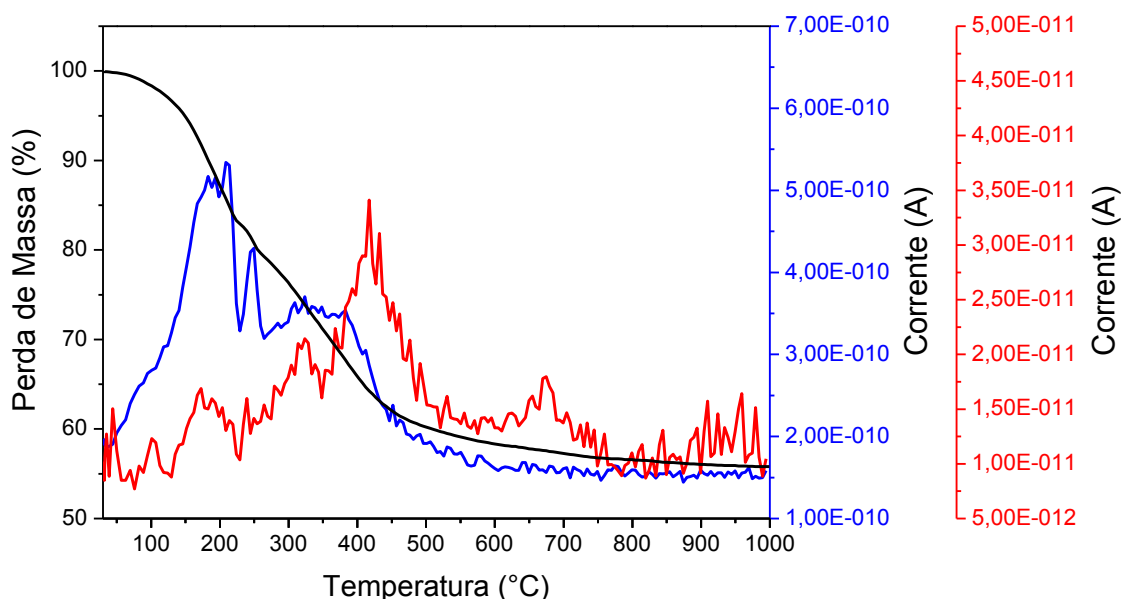
Entretanto, quando se fez um procedimento para a obtenção de 1 g de HDL, a massa final obtida foi de 0,7881 g (redução de 21,19 % com relação ao valor inicial), o que indica que houve não somente perda de massa durante o processo de lavagem do material produzido, mas também durante o processo de produção do hidróxido lamelar.

Caracterização do HDL



No processo de aquecimento da estrutura do HDL utilizando um programa controlado de aquecimento, há quatro etapas distintas de perdas de massa, conforme evidenciados pela curva TGA mostrada na Figura 3 e também reportado na literatura (CARDOSO, 2006). As etapas de perda de massa são descritas como: (I) remoção de água adsorvida na superfície externa dos cristais, (II) remoção de moléculas de água do domínio interlamelar, (III) processo de desidroxilação (perda dos grupos OH⁻) com liberação de mais moléculas água na fase gasosa e (IV) liberação do ânion do domínio interlamelar.

Figura 3 - Curva TGA (preto) da amostra HDL-CO₃²⁻ e perfis de liberação dos fragmentos m/z = 18 (H₂O) (azul) e m/z = 44 (CO₂) (vermelho).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na curva TGA mostrada, em consonância com o que é observado para os perfis de liberação dos fragmentos m/z = 18 e m/z = 44, observa-se que o evento I ocorre desde a temperatura ambiente até valores de 150 °C, o evento II desde 150 °C até 300 °C, o evento III a partir de 300 °C até 450 °C. Observa-se que a partir de 450 °C, o material calcinado não exibe perda de massa significativa, evidenciado pela intensidade baixa dos sinais dos fragmentos carregados atribuídos às espécies H₂O e CO₂. Em virtude desse comportamento, optou-se pela utilização da temperatura de 500 °C para realização da calcinação e posterior regeneração do HDL. Como o comportamento térmico do material lamelar foi similar ao reportado na literatura (CONSTANTINO E PINNAVAIA, 1995), pode-se inferir que a fase produzida é realmente de um Hidróxido Duplo Lamelar e não de uma mistura de hidróxidos simples.

Produção de soluções de corantes com concentrações conhecidas

Para produzir soluções de concentração conhecida a partir de amostras comerciais de corantes alimentícios, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do UV-vis em conjunto com a lei de Lambert-Beer. De forma a respeitar a linearidade existente na

equação, realizou-se sucessivas diluições das soluções de corante até que a solução apresentasse absorvância entre 0,8 e 1,0. Os dados obtidos para esse procedimento experimental estão mostrados na Tabela 1, na qual foram utilizados os valores de absorvância molar para o corante Amarelo Tartrazina de $22.519 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (PRADO E GODOY, 2003).

Tabela 1 - Informações sobre as soluções dos corantes com concentrações conhecidas.

Corante	Volume de água destilada (mL)	Volume do corante (μL)	Absortividade Molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Amarelo Tartrazina	150	75	22.519	$3,95 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Substituindo os valores de absorvância encontrados, os dados da literatura de absorvância molar e o valor de caminho óptico de 1 cm na fórmula da Lei de Lambert-Beer, encontra-se o valor da concentração da solução, conforme estão mostrados os cálculos para a solução do corante Amarelo Tartrazina a seguir:

$$0,9 = 22.519 \frac{\text{mol}}{\text{cm}} \cdot \frac{1}{L} \times 1 \text{ cm} \times C$$

$$C = \frac{0,9}{22.519} = 3,95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

O espectro UV-vis do corante Amarelo Tartrazina está mostrado nos gráficos unificados com a designação (sem HDL). Nos espectros mostrados nas figuras que se sucedem, observa-se que o máximo de absorvância está em 420 nm, região essa monitorada durante o experimento de adsorção do corante no HDL.

Leitura de adsorção dos corantes por HDL em solução.

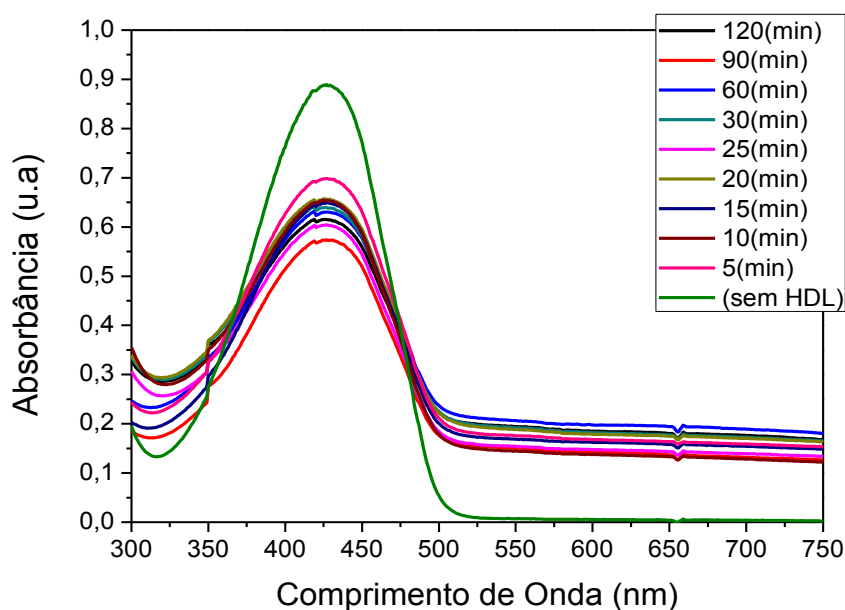
Inicialmente as leituras foram feitas para massa de 0,100 g de HDL usando a concentração conhecida de solução do corante, resultando em espectros eletrônicos cujo valor máximo de absorvância não ultrapassou 1,0. Na Figura 4 estão mostrados os espectros UV-vis para o corante Amarelo Tartrazina, onde é possível de se verificar que no tempo 0 (apenas a solução do corante sem a presença do HDL), a absorvância de 0,891 corresponde ao valor de concentração inicial de $3,95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Os dados de absorvância obtidos para os diferentes tempos de contato da solução com o HDL estão mostrados na Tabela 2. Em todos os casos, observa-se que a linha base dos espectros nunca chegam ao zero após a adição do HDL, da mesma forma que chega para a solução contendo apenas o corante. Isso ocorre porque ao se dispersar o HDL em



água, forma-se em pequena extensão um sistema coloidal que impede parcialmente que o feixe de radiação que atravessa a solução chegue até o detector por um fenômeno de espalhamento. Esse fenômeno foi observado em diferentes escalas para todos os experimentos de adsorção realizados nesse projeto de pesquisa.

Figura 4 - Espectros UV-vis da solução do corante Amarelo Tartrazina em contato com 0,100 g de HDL-CO₃²⁻ por diferentes períodos de tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os dados contidos na Tabela 2, observa-se que a concentração do corante em solução diminui com o passar do tempo. A maior variação por tempo no valor máximo de absorbância ocorreu durante os primeiros 5 minutos, resultando em uma redução de 43,54 % da concentração inicial do corante. Até 30 minutos, a diferença entre os valores de absorbância diminui significativamente entre si, até reduzir em 54,43 % a concentração inicial do corante ao final desse período.

Tabela 2 - Valores de absorbância registrados para a solução de Amarelo Tartrazina em contato com 0,100 g de HDL-CO₃²⁻ por diferentes períodos de tempo.

Tempo de contato (min)	Absorbância (adimensional)	Concentração (mol.L ⁻¹)
0	0,891	3,95 x 10 ⁻⁵
5	0,502	2,23 x 10 ⁻⁵
10	0,465	2,07 x 10 ⁻⁵
15	0,462	2,05 x 10 ⁻⁵
20	0,421	1,87 x 10 ⁻⁵
25	0,406	1,80 x 10 ⁻⁵

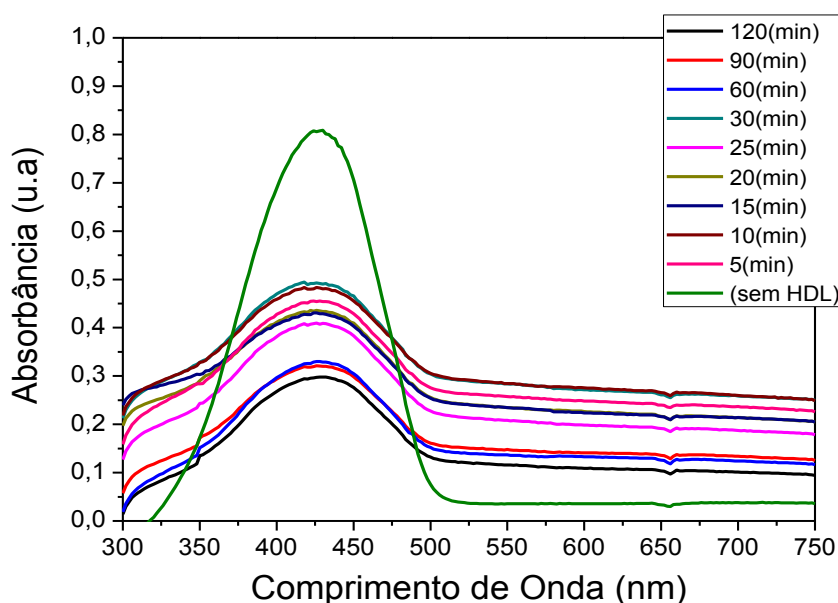
30	0,405	$1,80 \times 10^{-5}$
60	0,410	$1,82 \times 10^{-5}$
90	0,420	$1,87 \times 10^{-5}$
120	0,379	$1,68 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, observa-se que para tempos de contato maiores entre o HDL e a solução do corante, após 30 minutos e até 90 minutos, observa-se um ligeiro aumento na concentração da solução, que pode estar relacionado tanto com as incertezas experimentais quando a um possível efeito reversivo no processo de adsorção do corante na fase lamelar. Contudo, descarta-se a possibilidade de reversão no processo de adsorção (material adsorvido retornando para a solução), uma vez que a grande densidade de carga na lamela do HDL é responsável por uma forte interação com os múltiplos grupos sulfonatos e o grupo carboxilato presentes na estrutura do corante. Entretanto, para o tempo de experimento de 2 horas, registrou-se novamente uma diminuição na concentração do Amarelo Tartrazina em solução, apresentando um valor 57,47 % menor que a concentração inicial.

Posteriormente foram realizados os ensaios de adsorção dos corantes empregando massas maiores de HDL. Nessa outra etapa, empregou-se- 0,400 g de material lamelar para adsorver a solução do corante. Na Figura 5 estão mostrados os espectros UV-vis do experimento utilizando a solução do corante Amarelo Tartrazina usando os mesmo critérios apresentados do ensaio anterior. Os dados de máximo de absorbância obtidos para os diferentes tempos de contato da solução com o HDL estão mostrados na Tabela 3.

Figura 5 - Espectros UV-vis da solução do corante Amarelo Tartrazina em contato com 0,400 g de HDL-CO₃²⁻ por diferentes períodos de tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Valores de absorvância registrados para a solução de Amarelo Tartrazina em contato com 0,400 g de HDL-CO₃²⁻ por diferentes períodos de tempo.

Tempo de contato (min)	Absorvância (adimensional)	Concentração (mol.L⁻¹)
0	0,801	3,56 x 10 ⁻⁵
5	0,281	1,25 x 10 ⁻⁵
10	0,227	1,01 x 10 ⁻⁵
15	0,206	9,15 x 10 ⁻⁶
20	0,212	9,41 x 10 ⁻⁶
25	0,196	8,70 x 10 ⁻⁶
30	0,197	8,75 x 10 ⁻⁶
60	0,195	8,65 x 10 ⁻⁶
90	0,194	8,62 x 10 ⁻⁶
120	0,197	8,75 x 10 ⁻⁶

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os dados contidos na Tabela 3, observa-se que a concentração do corante em solução diminui com o passar do tempo, assim como registrado anteriormente para o sistema de adsorção usando 0,100 g de HDL. Similarmente, maior variação por tempo no valor máximo de absorvância ocorreu durante os primeiros 5 minutos, resultando em uma redução de 64,89 % da concentração inicial do corante. Até 30 minutos, a diferença entre os valores de absorvância diminui significativamente entre si, até reduzir em 75,43 % a concentração inicial do corante ao final desse período. Logo, observa-se que quando os resultados empregando 0,100 e 0,400 g são comparados entre si, percebe-se uma correlação direta entre maior quantidade de material adsorvente e maior quantidade de corante retirado da solução.

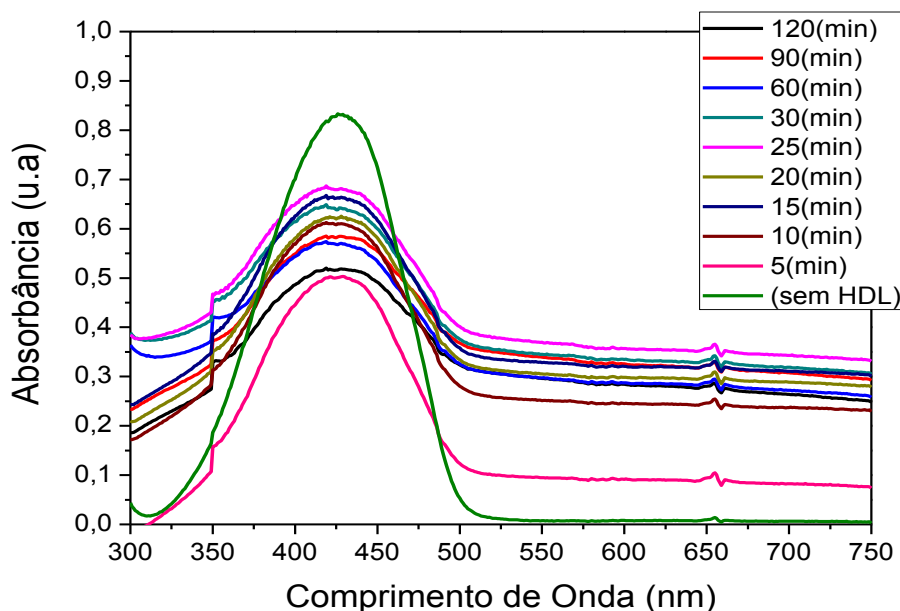
Entretanto, em ambas as situações se observam que após 30 minutos, não há redução significativa nas quantidades de corantes removidos da solução aquosa. Dessa forma, pode-se inferir que o método mais eficiente para a remoção consiste na utilização de quantidades maiores do que 0,400 g de HDL para adsorver a maior quantidade possível de Amarelo Tartrazina pelo tempo de 30 minutos para remover o corante cuja concentração estaria na escala de centésimos de milimols.L⁻¹.

Adsorção dos corantes em HDL regenerado

Com o propósito de averiguar a reciclabilidade do HDL como adsorvente de azocorantes em solução aquosa, novos ensaios foram realizados utilizando a fase HDL previamente calcinada e regenerada. Na Figura 6 estão os espectros UV-vis da solução de corante Amarelo Tartrazina após exposição por diferentes períodos de tempo com a fase lamelar. Os dados de máximo de absorvância desse experimento foram compilados e estão mostrados na Tabela 4. Com base nesses valores, observa-se que nos primeiros 5 minutos de experimento, o HDL regenerado é capaz de reduzir a concentração inicial do corante em 46,90 %. De forma análoga ao observado para as amostras de HDL não regeneradas, há uma redução gradual na concentração do corante até o tempo de 30 minutos, acarretando em uma diminuição do corante de 64,96 % da solução inicial.



Figura 6 - Espectros UV-vis da solução do corante Amarelo Tartrazina em contato com 0,400 g de HDL-CO₃²⁻ regenerado por diferentes períodos de tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse valor corresponde a aproximadamente a mesma quantidade extraída do corante para o ensaio empregando o HDL não regenerado em apenas 5 minutos de contato entre as espécies, indicando que há uma diminuição na cinética de adsorção do corante com o processamento do HDL. A exposição a temperaturas elevadas pode acarretar no aumento do tamanho médio dos cristallitos obtidos da fase lamelar e dessa forma, com uma menor área superficial, o processo de adsorção ocorre mais lentamente.

Tabela 4 - Valores de absorbância registrados para a solução de Amarelo Tartrazina em contato com 0,400 g de HDL-CO₃²⁻ regenerado por diferentes períodos de tempo.

Tempo de contato (min)	Absorbância (adimensional)	Concentração (mol.L ⁻¹)
0	0,837	3,71 x 10 ⁻⁵
5	0,444	1,97 x 10 ⁻⁵
10	0,386	1,71 x 10 ⁻⁵
15	0,368	1,63 x 10 ⁻⁵
20	0,354	1,57 x 10 ⁻⁵
25	0,315	1,40 x 10 ⁻⁵
30	0,292	1,30 x 10 ⁻⁵
60	0,263	1,17 x 10 ⁻⁵
90	0,269	1,19 x 10 ⁻⁵
120	0,256	1,14 x 10 ⁻⁵

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa diminuição na área superficial também pode estar relacionada com o fato de que após 90 minutos, a solução inicial tenha diminuída a sua concentração em 69,27 %, um valor ligeiramente menor do que aquele observado para o HDL não regenerado em um tempo de 30 minutos (75,43 %). Entretanto, esse valor é próximo o suficiente para que o HDL produzido possa ser reciclado e novamente empregado no processo de adsorção, embora se tenham indícios experimentais de que há uma redução na eficiência do processo de adsorção com a regeneração do HDL. Logo, é possível afirmar de que o HDL produzido tenha uma quantidade máxima de ciclos que esse material pode ser regenerado antes que sua eficiência de adsorção caia até valores que não permitam mais o seu uso para tal finalidade.

Considerações finais

A proposição da metodologia de síntese do HDL intercalado com íons carbonato foi considerada adequada, resultando em uma massa final inferior à massa teórica proposta em virtude do processo de purificação e de eventuais erros experimentais. É importante observar a faixa adequada de pH para a produção da fase de hidróxido lamelar para que se produza um material com as características desejadas.

A evidência da estrutura do HDL pôde ser comprovada através da análise termogravimétrica, uma vez que a espécie analisada mostrou resultados similares àqueles reportados na literatura. A composição química do HDL não pôde ser determinada em virtude dos valores encontrados pelo método titulométrico estarem em desacordo com aqueles esperados teoricamente, conforme descritos no relatório parcial de bolsa.

A capacidade de adsorção do HDL está diretamente ligado a massa e ao tamanho da partícula, bem como da estrutura do corante a ser adsorvido. Para o Amarelo Tartrazina, os dois testes de adsorção usando a fase inorgânica não regenerada mostraram que as massas de material inorgânico empregadas para os ensaios foram insuficientes para remover todo o material de solução. Entretanto, observou-se uma correlação direta entre a massa de HDL e o tempo de contato entre a fase aquosa e a fase inorgânica na capacidade de adsorção e que ao longo dos primeiro 30 minutos é possível retirar de solução mais da metade da quantidade inicial de moléculas do corante, diminuindo a necessidade de exposição desse adsorvente por grandes períodos de tempo com a solução aquosa. Os resultados do ensaio de regeneração ainda mostram o potencial da fase inorgânica para extração contínua de corantes da água e sua regeneração, permitindo o reuso e minimizando possíveis impactos ambientais.

Referências

ALENCAR, Waldenice M.; **Estudo de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. 2007. Dissertação de Mestre, Departamento de química/Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 109p.

ALMEIDA, Paulo H.; **Síntese, caracterização, propriedades e aplicação dos sistemas Mg-Al, Zn-Al e Mg-Fe**. 2014. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e da Terra/Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 140p.



CARDOSO, Lucelena P.; **Estudo da aplicação de Hidróxidos Lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas.** 2006. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia Ciências de Letras de Ribeirão Preto/ Universidade de São Paulo. São Paulo. 178p.

CREPALDI, Eduardo L.; VALIM, João B.; Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicação. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, 1998.

CONSTANTINO, Vera R. L.; PINNAVAIA, Thomas. J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_{(x)}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride And Sulfate Anions. *Inorganic Chemistry*, v. 34, p. 883-892, 1995.

GRANEMANN, Alisson M.; **Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis.** 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade da região de Joinville, Joinville. 89p.

MAIA, Monaliza R.; CUNHA, Márcia V. P. O.; CORRÊA, José A. M.; Hidróxidos Duplos Lamelares à Base de Escória de Alto Forno. *Química Nova*, v. 35, p. 883-888, 2012.

PAIVA, Paulo C.; **Desenvolvimento e validação de um método de quantificação de corantes em amostra de suco artificial em pó.** 2014. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e da Terra/Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 168p.

PRADO, Marcelo A.; GODOY, Helena T. Corantes artificiais em alimentos. Departamento de Ciência de alimentos- Faculdade de Engenharia de Alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v. 14, p. 237-250. 2003.

SALES, César A. B.; **Preparação Caracterização de Hidróxidos Duplos lamelares Intercalados com Espécies Macrofílicas Metaladas.** 1999. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química / Universidade de São Paulo. São Paulo. 168p.

SOUSA, Washington L. M.; **Estudo do processo de adsorção do corante azul Royal Dianix CC presente em meio aquoso empregando carvão ativo obtido a partir de um resíduo agroindustrial – semente de siriguela.** 2013. Dissertação de Mestrado, Centro de Ensino, Pesquisa e Extensão Socioambiental/ Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga-Ba. 67p.

VIDOTTI, Eliane C.; COSTA, Willian F.; OLIVEIRA, Cláudio C. Development of a green chromatographic method for determination of colorants in food samples. *Talanta*, v. 68, p. 516-521, 2006.

