



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM  
CIÊNCIAS MOLECULARES

# **ESTUDO DA REMOÇÃO DE AZOCORANTES POR HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**

LORRANNY OLIVEIRA LEMES

Anápolis – GO  
2018

# LORRANNY OLIVEIRA LEMES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Ciências Moleculares para obtenção do título de mestra em Ciências Moleculares.

Área: Química

Orientador: Dr. Renato Rosseto

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LL552e Lemes, Lorranny Oliveira  
Estudo da remoção de azocorantes por hidróxidos duplos lamelares /  
Lorranny Oliveira Lemes; orientador Renato Rosseto. – Anápolis,  
2018.  
90 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado  
Acadêmico em Ciências Moleculares) – Câmpus-Anápolis CET,  
Universidade Estadual de Goiás, 2018.

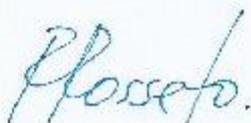
1. adsorventes. 2. azocorantes. 3. hidrotalcitas. I. Rosseto, Renato ,  
orient. II. Título.

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE AZOCORANTES POR HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES**

**LORRANNY OLIVEIRA LEMES**

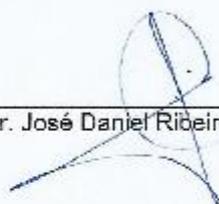
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do  
Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da  
Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários  
para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 31/10/2018 por:



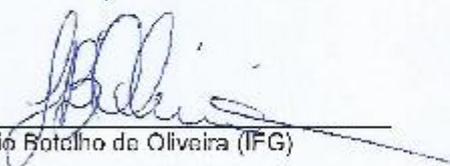
---

Prof. Dr. Renato Rosseto (Orientador/UEG)



---

Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos (UEG)



---

Prof. Dr. Sérgio Botelho da Oliveira (IFG)

ANÁPOLIS – GO

## Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Luzia e Vicente e minha irmã Layla.  
E aos amigos que estiveram  
presentes nesta caminhada.*

## Agradecimentos

A Deus pelo seu amor, bondade, pela esperança, pela graça. Aos meus pais sempre estiveram presentes, por todo amor e dedicação, por acreditarem em mim. Ao meu padrinho Luis de Oliveira e ao tio Luis de Brito, pelo carinho, pelo apoio. Aos meus tios, primos, a minha avó Francisca, pelo carinho. Aos ensinamentos do orientador Prof. Dr. Renato Rosseto, pela confiança, compreensão, pelo incentivo a seguir em frente, por estar presente desde o primeiro período da graduação, até o mestrado.

Aos meus amigos que sempre acreditaram em mim e me motivaram a seguir, Thiago, Adriana, Thayná, Fabiana e Roberta.

Aos amigos da graduação e aos amigos que conheci durante a caminhada, Raíssa, Gabriela, José Antônio, Célio, Danilo, que estiveram presente em momentos tão importantes, pelas conversas nos dias em que a vida foi tão cinza. Juntos acreditamos que seria possível. Muito obrigada.

Ao meu amigo Gabriel (*in memoriam*) uma amizade incrível, por toda sua alegria de viver, todas as risadas. Sua ausência deixou saudades.

A Isabela, irmã do Gabriel, pelas histórias, pelas conversas, pelo carinho.

Aos amigos do laboratório Luiz Carlos, Flávia, Fernando, Verônica, Jéssica, Ligiane, Júlio, Cleiber, pela companhia.

Aos colegas do grupo de pesquisa, pelas risadas, alegrias, pela companhia nas atividades no laboratório, pelas viagens, muito obrigada.

Aos grupos de pesquisa GPQA- IQ/USP que contribuíram com as análises, ao professor Dr. Renato Freire pela disponibilidade e auxílio.

À CAPES pelo apoio financeiro. Aos técnicos do laboratório por todo auxílio.

Aos que estiveram presentes, mesmo que de longe, muito obrigada.

## Resumo

O crescente consumo de corantes pelas indústrias de papel, cosméticos, alimentos, couros, têxteis tem gerado grande preocupação ambiental devido ao descarte de efluentes ao meio ambiente. Os azocorantes pertencem a classe de corantes têxteis que quando lançados ao meio ambiente sem o devido tratamento podem formar subprodutos tóxicos, dificultar processos biológicos e entre outros. Na tentativa de conter o problema ambiental, tem-se estudado alternativas para o processo de remoção de corantes como adsorção, fotodegradação e processos oxidativos. Neste contexto, os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniônicas se apresentam como um adsorvente em potencial para a remoção de corantes em solução aquosa. Este trabalho tem como objetivo o estudo da remoção da azo corantes em soluções individuais e misturas de corantes usando hidróxidos duplos lamelares derivados de Mg/Al e Zn/Al, sintetizados pelo método de coprecipitação, na proporção 2:1. Os compostos foram caracterizados através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio, análise termogravimétrica, difração de raios X de pó e microscopia eletrônica de varredura. Os HDLs calcinados foram usados para remoção dos corantes alaranjado de metila, vermelho Congo e preto remazol em soluções individuais e em uma mistura de corantes, em diferentes concentrações. Os resultados indicam que para as remoções dos corantes individuais em soluções aquosas o HDL Zn/Al exibe maiores capacidades de remoção ( $q_e$ ) dos corantes quando comparado ao HDL Mg/Al. Entretanto, para a remoção da mistura de corantes o HDL Mg/Al apresentou maiores valores de capacidade adsorptiva ( $q_e$ ) em torno de 2211,3 mg g<sup>-1</sup>. Análises de difração de raios-X dos HDLs recuperados após a remoção indicam a reconstrução da estrutura lamelar. Os HDL usados para a remoção do corante alaranjado de metila apresentaram picos característicos de intercalação em seus difratogramas, que também observada nos HDLs usados para a remoção da mistura de corantes, que sugere uma seletividade de adsorção em uma mistura. As isotermas de adsorção das cinéticas de remoção indicam que o modelo de Langmuir melhor descreve o sistema de remoção/adsorção dos corantes.

**Palavras-chave:** Azo corantes, hidrotalcitas, adsorventes

## Abstract

The increasing consumption of dyes by the paper, cosmetics, food, leather and textile industries has generated great environmental concern due to the disposal of effluents to the environment. The azodyes belong to the class of textile dyes that when released to the environment without the due treatment can form toxic subproducts, hinder biological processes and among others. In an attempt to contain the environmental problem, we have studied alternatives for the dye removal process, such as adsorption, photodegradation and oxidative processes. In this context, layered double hydroxides (LDH), also known as anionic clays present as a potential adsorbent for the removal of dyes in aqueous solution. This work aims to study the removal of azo dyes in individual solutions and dyes mixtures using layered double hydroxides derived from Mg/Al and Zn/Al, synthesized by the co-precipitation method, in molar ratio 2:1. The compounds were characterized by FTIR spectra, thermogravimetric analyses, diffraction X-ray and scanning electron microscopy (SEM). The calcined LDH were used to remove methyl orange, Congo red, and remazol black dyes in individual solutions and in a dyes mixture at different concentrations. The results indicate that for individual dyes removal in aqueous solutions LDH Zn/Al exhibits greater adsorptive capacity dyes when compared to LDH Mg/Al. However, for the removal of the dye mixture LDH Mg/Al showed higher values of adsorptive capacity with  $q_e$  around 2211.3 mg g<sup>-1</sup>. X-ray diffraction analysis of the LDH recovered after removal indicates the reconstruction of the lamellar structure. The LDH used for the removal of the methyl orange dye showed characteristic peaks of intercalation in their pattern, which is also observed in the LDH used for the removal of the dye mixture, which suggests an adsorption selectivity in a mixture. The adsorption isotherms of the kinetics of removal indicate that the Langmuir model best describes the dye removal/adsorption system.

Keywords: azodyes, hydrotalcite, adsorbents

## Lista de figuras

<b>Figura 1-</b> Azocorantes usados neste trabalho .....	21
<b>Figura 2-</b> Representação esquemática da estrutura do hidróxido duplo lamelar.	25
<b>Figura 3-</b> Representação esquemática do “efeito memória” .....	28
<b>Figura 4-</b> Difratoograma de raios X: (a) HDL Zn/Al-CO <sub>3</sub> e (b) HDL Mg/Al-CO <sub>3</sub> .....	36
<b>Figura 5-</b> Difratoogramas de raios X (a) HDL Zn/Al-AM, (b) HDL Zn/Al-VC .....	37
<b>Figura 6-</b> Difratoogramas de raios X (a) HDL Zn/Al-PR e (b) HDL Zn/Al-mistura de corantes.....	38
<b>Figura 7-</b> Espectro vibracional na região do IV do HDL Zn/Al e HDL Mg/Al .....	42
<b>Figura 8-</b> Espectro vibracional na região do IV do a) HDL Zn/Al-AM e b) AM .....	43
<b>Figura 9-</b> Espectros vibracionais da região do IV do a) HDL Zn/Al-VC e b) VC ..	45
<b>Figura 10-</b> Espectros vibracionais na região do IV do a) HDL Zn/Al-PR e b) PR	46
<b>Figura 11-</b> Termogramas do (a) HDL Zn/Al, (b) AM e (c) HDL Zn/Al - AM .....	47
<b>Figura 12-</b> Termogramas (a) HDL Zn/Al-VC, (b) VC.....	49
<b>Figura 13-</b> Termogramas (a) HDL Zn/Al-PR e (b) PR.....	51
<b>Figura 14-</b> Termograma HDL Zn/Al-mistura de corantes.....	52
<b>Figura 15-</b> Imagens de microscopia HDL calcinados magnificação 2.500 a) Zn/Al e b) Mg/Al, magnificação 2.500. ....	53
<b>Figura 16-</b> Imagens de microscopia a) HDL Zn/Al-mistura de corantes magnificação 1.000 e b) HDL Mg/Al-mistura de corantes, magnificação 1.000 ...	54
<b>Figura 17-</b> Máximos de absorção em função pH das soluções de corantes.....	55
<b>Figura 18-</b> Máximos de absorção em função pH das soluções de corantes b) vermelho Congo 30 mg.L <sup>-1</sup> c) preto remazol 30 mg.L <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 19-</b> Espectro eletrônico na região UV-vis da remoção do a) AM 30 mg L <sup>-1</sup> com HDL Mg/Al e b) AM 30 mg.L <sup>-1</sup> com HDL Zn/Al em 465 nm.....	57
<b>Figura 20-</b> Espectro da região UV-vis a) HDL Zn/Al-mistura AM e VC 40 mg L <sup>-1</sup> e b) HDL Mg/Al-mistura AM e VC 40 mg L <sup>-1</sup> .....	60

<b>Figura 21-</b> Espectro da região do UV-vis a) HDL Zn/Al-mistura de corantes AM PR 40 mg L <sup>-1</sup> e b) HDL Mg/Al-mistura de corantes AM PR 40 mg L <sup>-1</sup> .....	62
<b>Figura 22-</b> Espectros eletrônicos na região do UV-vis: Remoções da mistura de corantes na presença de HDL a) Zn/Al e b) Mg/Al .....	64
<b>Figura 23-</b> Difratogramas (a) HDL Mg/Al-AM, (b) HDL Mg/Al-VC, (c) HDL Mg/Al-PR e (d) HDL Mg/Al-mistura de corantes .....	82
<b>Figura 24-</b> Espectro vibracional na região do IV do HDL Zn/Al-mistura de corantes.....	83
<b>Figura 25-</b> Espectros vibracionais na região do IV do HDL Mg/Al-AM e AM .....	83
<b>Figura 26-</b> Espectros vibracionais na região do IV do HDL Mg/Al-VC e VC .....	84
<b>Figura 27-</b> Espectros vibracionais na região do IV do HDL Mg/Al-PR e PR .....	84
<b>Figura 28-</b> Espectro vibracional na região do IV HDL Mg/Al-mistura de corantes .....	85
<b>Figura 29-</b> Termograma do HDL Mg/Al-AM .....	86
<b>Figura 30-</b> Termograma HDL Mg/Al-VC .....	86
<b>Figura 31-</b> Termograma HDL Mg/Al-PR .....	87
<b>Figura 32-</b> Termograma HDL Mg/Al-mistura de corantes .....	87
<b>Figura 33 -</b> Microscopia eletrônica de varredura HDL Zn/Al-CO <sub>3</sub> (Magnificação 1.000x) .....	88
<b>Figura 34 -</b> Microscopia eletrônica de varredura HDL Mg/Al-CO <sub>3</sub> (Magnificação 1.000) .....	88
<b>Figura 35 -</b> Microscopia eletrônica de varredura dos compostos saturados a) HDL Zn/Al- AM e b) HDL Mg/Al-AM (Magnificação 1.000) .....	89
<b>Figura 36-</b> Microscopia eletrônica de varredura HDL saturado a) HDL Zn/Al-VC e b) HDL Mg/Al-VC (Magnificação 2.500) .....	90
<b>Figura 37 -</b> Microscopia eletrônica de varredura HDL saturado a) HDL Zn/Al-PR e b) HDL Mg/Al-PR (Magnificação 2.500) .....	90
<b>Figura 38-</b> Microscopia eletrônica de varredura saturados a) HDL Zn/Al- mistura de corantes e b) HDL Mg/Al-mistura de corantes (Magnificação 2.500) .....	90

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Espaçamentos lamelares dos HDL Zn/Al .....	38
<b>Tabela 2</b> - Espaçamento lamelar do HDL Mg/Al .....	40
<b>Tabela 3</b> - Ensaio de remoção dos corantes (30 mg L <sup>-1</sup> ) na presença de HDL calcinado .....	58
<b>Tabela 4</b> - Ensaio de remoção com a mistura de corantes AM e VC (40 mg L <sup>-1</sup> ) .....	61
<b>Tabela 5</b> - Ensaio de remoção com a mistura de corantes AM PR (40 mg L <sup>-1</sup> ) na presença de HDL calcinado .....	63
<b>Tabela 6</b> - Cinéticas contendo a mistura dos corantes AM VC e PR 225 mg L <sup>-1</sup>	65
<b>Tabela 7</b> - Capacidades adsorptivas dos HDLs em diferentes concentrações dos corantes.....	67
<b>Tabela 8</b> - Capacidades adsorptivas dos HDLs para as remoções da mistura de corantes.....	68
<b>Tabela 9</b> - Valores calculados das isotermas de Langmuir e Freundlich para as remoções de corantes .....	69
<b>Tabela 10</b> -Valores calculados para das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes AM e VC.....	70
<b>Tabela 11</b> -Valores calculados para a isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes AM e PR.....	70
<b>Tabela 12</b> -Valores calculados para das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes .....	71

## **Lista de quadros**

**Quadro 1-** Tratamentos para a remoção de contaminantes ..... 23

**Quadro 2-** Trabalhos na literatura usando HDL para remoção de corantes ..... 30

## Sumário

1 Introdução .....	15
2 Objetivos .....	17
2.1 Objetivo Geral .....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 Revisão bibliográfica .....	18
3.1 Corantes têxteis .....	18
3.2 Tratamentos de efluentes.....	22
3.3. Hidróxidos Duplos Lamelares.....	24
3.4 Reconstrução “efeito memória” .....	27
3.5 Isotermas de adsorção .....	31
4 Materiais e Métodos .....	32
4.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares .....	32
4.2 Caracterização .....	32
4.2.1 Difração de Raios X método de pó.....	32
4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	33
4.2.3 Termogravimetria .....	33
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	33
4.3 Cinéticas de remoção.....	33
4.4 Absorbância dos corantes em função do pH.....	34
4.5 Capacidade Adsorativa .....	35
5 Resultados e Discussão .....	36
5.1 Caracterizações .....	36
5.1.1 Difração de Raios X dos hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al .....	36
5.1.2 Análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho dos hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al e corantes.....	42
5.1.3 Análise Termogravimétrica dos hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al e corantes.....	47
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
5.2 Absorbância dos corantes em função do pH.....	55
5.3 Cinéticas de Remoção .....	57
5.4 Capacidades Adsorativas do HDL Zn/Al e Mg/Al .....	67
5.5 Isotermas de adsorção .....	69
5.6 Separação dos corantes.....	72
6 Considerações finais/ Próximas etapas-Perspectivas.....	73
7 Referências .....	74

8 Anexo A.....	82
9 Anexo B.....	83
10 Anexo C.....	86
11 Anexo D.....	88

# 1 Introdução

A produção industrial consome um grande volume de água que leva ao descarte de efluentes, que contribui para um problema ambiental. Nos efluentes industriais podem ser encontrados elementos tóxicos como metais pesados, pesticidas, corantes orgânicos, entre outros. Águas residuais contendo corantes são gerados pelas indústrias de papel, cosméticos, couro, farmacêutica, alimentícia e principalmente têxteis. O tratamento para estes resíduos muitas vezes não são eficientes e possuem alto custo (Li et al., 2014, PAHALAGEDARA et al., 2014).

O consumo mundial de corantes têxteis é estimado em cerca de 800 mil toneladas, e parte dos corantes utilizados são perdidos durante o processo de produção dos tecidos. Os corantes têxteis são classificados pelo modo de aplicação a fibra têxtil e pela estrutura química. Em uma dessas classes estão os corantes azo, presente na maioria dos corantes usados nas indústrias têxteis. Estudos mostram que esses corantes em sistemas aquáticos interferem no processo de fotossíntese e ainda podem formar subprodutos mutagênicos (GUPTA et al., 2015; CATANHO et al., 2006).

Vários métodos para o tratamento de efluentes têm sido desenvolvidos, incluindo tratamento biológico, filtração por membrana, troca iônica, degradação fotocatalítica, processos oxidativos, adsorção, entre outros. Muitos desses tratamentos apresentam algumas desvantagens como condições químicas, baixa eficiência e produção de resíduos que podem causar outros problemas ambientais (YANG et al., 2015).

Uma alternativa para processo é a adsorção, sendo considerada um método promissor para o tratamento de águas residuais devido a sua ampla aplicação e eficiência, versatilidade e viabilidade. Entre os materiais adsorventes encontram-se materiais derivados de casca e sementes ativadas, quitosana, óxidos de metais, óxidos incorporados com polímeros, zeólitas, carvão ativado, compostos lamelares, entre outros (AI, ZHANG e MENG, 2011; BHARALI e DEKA 2017; CARDOSO et al., 2011; CHATTERJEE et al., 2007; YANG et al., 2015).

Os HDL têm recebido atenção nos últimos anos em virtude de seu baixo custo, impacto ambiental mínimo, alta capacidade de adsorção, possibilidade de troca iônica, capacidade de incorporação outras moléculas na região interlamelar e a propriedade de reconstrução, fazendo do HDL um eficiente adsorvente de vários poluentes, como oxianions, íons metálicos, corantes orgânicos, entre outros (CHUBAR et al., 2016; YANG et al., 2015)

Encontra-se na literatura em inúmeros trabalhos do uso de HDL para remoção de contaminantes, sendo considerado um processo economicamente viável, com capacidade de reutilização do HDL e ainda a possibilidade de combinar técnicas, como oxidação e adsorção, fotodegradação-adsorção (KHAN et al., 2016; KUMAR et al., 2017; Li et al., 2016).

Alguns pesquisadores relatam a utilização do HDL para remoção contaminantes contendo corantes e íons inorgânicos como íons cloreto, sulfato, carbonato, fosfato, entretanto poucos trabalhos demonstram o uso do HDL para a remoção de uma misturas de corantes, que são considerados umas misturas complexa que dificulta o tratamento (ZUBAIR et al., 2017).

Na busca por sistemas eficientes para remoção de contaminantes, o uso de hidróxidos duplos lamelares se apresentam com um composto em potencial para tratamento de efluentes, em soluções individuais de corantes e também um uma mistura complexa de efluentes.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Investigar a remoção de azocorantes em solução aquosa com a utilização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) derivados de Zn/Al e Mg/Al.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar os HDL Zn/Al (2:1) e Mg/Al (2:1) para remoção de azocorantes alaranjado de metila, vermelho Congo e preto remazol em solução aquosa;
- Caracterizar os HDL por meio da difratometria de Raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.
- Verificar a capacidade adsortiva dos HDL na remoção de uma mistura de azo corantes com diferentes cargas e massas molares.
- Monitorar a remoção dos corantes por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível e cromatografia líquida de alta eficiência.

## 3 Revisão bibliográfica

### 3.1 Corantes têxteis

Há mais de 4.000 anos o homem faz uso de corantes. Existem relatos de que no Brasil, até o século XIX os corantes eram derivados de fontes naturais sendo elas folhas, frutos, cascas, raízes, flores de várias plantas. O primeiro corante sintético foi descoberto em 1856 na Inglaterra por W.H. Perkin, o “*mauve*”, também conhecido como anilina. Posteriormente em 1915, com o avanço tecnológico a Alemanha tinha o monopólio da produção dos corantes sintéticos, e após a Primeira Guerra Mundial iniciou-se a produção de corantes sintéticos em grandes quantidades. Já no Brasil, desde o início da sua história está relacionada a extração de corantes, como na madeira pau-brasil, que pode ser extraído um corante avermelhado (CARMEN e DANIELA 2012; TANG et al., 2018).

Os corantes sintéticos apresentam aplicações em diversas áreas como em indústrias de papel, cosmética, alimentícia, farmacêutica, têxtil, entre outras. As moléculas de corantes geralmente são divididas em duas partes, o grupo cromóforo e os auxocromos. O grupo cromóforo é a parte da molécula responsável pela cor e pela absorção na região visível. O cromóforo é formado por uma estrutura aromática conjugada a ligação dupla, como grupo azo (-N=N-), metileno, nitro, nitroso (-N=O, -N-OH), carbono-enxofre (-C=S). Outra parte da molécula de corante é a estrutura responsável pela fixação a fibra, em geral contendo os grupos amino (NH<sub>2</sub>), sulfonato (-SO<sub>3</sub>H), carboxílico (-COOH) (CARMEM e DANIELA, 2012; TANG et al., 2018)

Os corantes têxteis podem ser classificados pela sua estrutura química como os corantes tipo antraquinona e azo, mas também pelo modo de aplicação à fibra têxtil. Quanto ao modo de fixação dos corantes à fibra, estes compostos são classificados como corantes reativos, corantes ácidos, corantes dispersivos, corantes diretos, corantes à cuba, pré-metalizados, entre outros (GUARATINI e ZANONI 2000, KUNZ et al., 2014).

Segundo Chung (2016), os corantes do tipo azo são caracterizados por ligações  $-N=N-$  conjugadas a anéis aromáticos, são amplamente usados no comércio devido a sua versatilidade e representam cerca de 50% dos corantes produzidos mundialmente. A literatura relata que aproximadamente 800 mil toneladas de corantes são produzidos mundialmente, e cerca de 2.000 diferentes tipos de corante azo são consumidos por diversos setores incluindo a indústria têxtil. Azo corantes são compostos estáveis a luz e resistentes aos agentes de degradação, que dificulta a remoção desses contaminantes usando os métodos tradicionais de tratamentos de águas residuais.

Os corantes têxteis são considerados perigosos pois quando lançados ao meio ambiente podem formar uma camada na superfície que impedem a passagem de luz solar e oxigênio, provocando uma perturbação nos processos biológicos dos organismos. Já os efeitos da contaminação dos corantes têxteis a saúde humana podem causar problemas a pele, problemas respiratórios, danos ao material genético das células humanas, entre outros (FERNÁNDEZ et al., 2010, TANG, LO e KAN, 2018).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por fiscalizar e definir os parâmetros de lançamento dos efluentes em corpos de água. A Resolução CONAMA N° 430/2011 estabelece os parâmetros de lançamento de efluentes determina que o efluente de qualquer fonte poluidora somente poderá ser lançado nos corpos receptores após o devido tratamento e os efluentes lançados não podem alterar a cor natural do meio aquático.

Devido à natureza dos corantes, quantidades muito pequenas são capazes de colorir grandes volumes de água, e a literatura relata que vestígios de corantes são uma ameaça para o meio ambiente, animais, plantas e a saúde humana (CATANHO et al., 2006; KHAN et al., 2016).

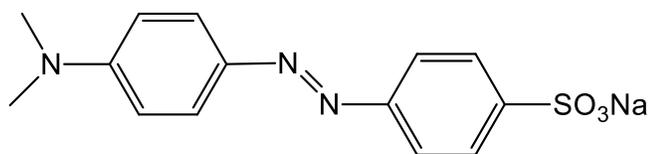
Entre os corantes mais utilizados encontra-se o alaranjado de metila (Figura 1) é um corante solúvel em água, possui o grupamento azo em sua estrutura, é comum seu uso como indicador ácido base e é amplamente usado pelas indústrias de fabricação de papel, indústrias alimentícias, têxteis, farmacêuticas entre outras (OBEID et al., 2013; FAN et al., 2009).

Outro corante bastante utilizado é o vermelho Congo (Figura 1) um corante aniônico, ácido, diazo, preparado a partir ácido naftiônico. A literatura relata que o vermelho Congo foi o primeiro corante sintético produzido capaz de colorir diretamente fibras de algodão. Os efluentes contendo este corante geralmente são originados de indústrias de impressão e pintura, indústrias de papel, borracha, indústrias de plástico, têxteis, filmes ópticos, entre outras. Pode ser usado para fins biológicos, por exemplo na identificação de bactérias, doenças neurodegenerativas, tratamentos dermatológicos, etc. (YANEVA e GEORGIEVA, 2012).

O corante vermelho Congo (VC) pode formar aminas cancerígenas, pela clivagem de um ou mais grupos azo formando a benzidina, por exemplo (Figura 1). Tratamentos de efluentes contendo o corante são complexos devido da sua estrutura aromática complexa, estrutura esta que promove ao corante uma estabilidade térmica, físico-química, óptica, resistente a biodegradação e fotodegradação (YANEVA e GEORGIEVA, 2012).

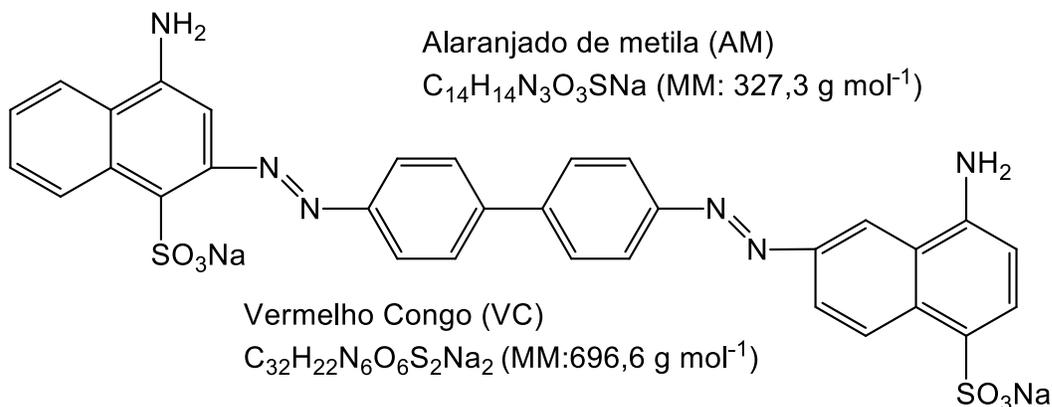
O corante preto remazol (PR) é um corante comercial diazo, e com vinil sulfona como grupo reativo (ASKU e AKIN, 2010). Os efeitos nocivos dos corantes azo aos seres humanos são vários, quando ingeridas as aminas aromáticas podem ser metabolizadas por enzimas ou microrganismos do intestino e levar ao câncer intestinal (MITTAL et al., 2007).

**Figura 1- Azocorantes usados neste trabalho**



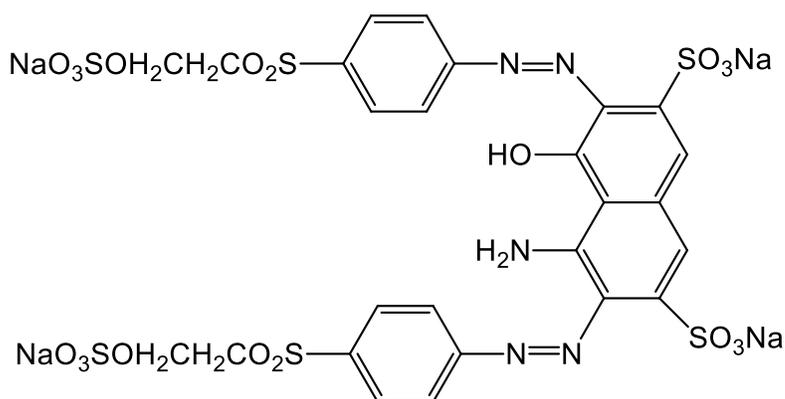
Alaranjado de metila (AM)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SNa (MM: 327,3 g mol<sup>-1</sup>)



Vermelho Congo (VC)

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> (MM:696,6 g mol<sup>-1</sup>)



Preto Remazol (PR)

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S<sub>6</sub>Na<sub>4</sub> (MM: 991,8 g mol<sup>-1</sup>)

Desde os tempos antigos o processo de tingimentos de tecidos era bastante utilizado e atualmente uma grande variedade de corantes e fibras têxteis estão disponíveis. Nos processos atuais, o tingimento é feito em várias etapas, sendo estas selecionadas de acordo com a natureza da fibra têxtil, as propriedades de fixação, resistência a luz e umidade (GURATINI e ZANONI, 2000).

De acordo com Carmem e Daniela (2012), o processamento têxtil mais comum consiste em desengomagem, limpeza, branqueamento, processo de mercerização e tingimento. A desengomagem é usada para remover a goma antes da tecelagem, já a limpeza remove as impurezas da fibras usando solução alcalina.

O branqueamento remove as colorações indesejáveis das fibras. A mercerização é um processo química usado para aumentar a capacidade de tingimento, dar brilho e melhor o aspecto da fibra. O tingimento é a etapa para adicionar a coloração as fibras. Essa etapa consome um grande volume de água no banho de corantes e também no enxágue. Nessa etapa pode ser adicionado outras substâncias como metais, sais, tensoativos, sulfetos, entre outros que melhoram a adsorção dos corantes as fibras têxteis. Muitos desses produtos químicos estão presentes nos efluentes gerados pelas indústrias têxteis.

A atividade de fabricação de tecidos é uma das mais poluidoras ao meio ambiente. Estimam-se que para fabricar uma tonelada de tecido, gasta-se cerca de 230 a 270 toneladas de água, com um efluente proporcional a esta quantidade (GUARATINI e ZANONI, 2000; MIRJALILI et al., 2011).

No processamento das indústrias têxteis, estima-se que cerca de 2% a 50% dos corantes usados são eventualmente lançados as recursos hídricos, parte não recebe o devido tratamento para remoção. Outros segmentos industriais, como produção de papel, indústria de cosméticos, plásticos e alimentos também consomem grandes quantidades de corantes e também geram resíduos que necessitam de atenção (KHAN et al., 2016).

### **3.2 Tratamentos de efluentes**

A preocupação com os poluentes descartados no meio ambiente sem o devido tratamento vem recebendo grande atenção nos últimos anos. Com o aumento crescente da população e das atividades industriais, houve a geração de uma quantidade considerável de resíduos ao meio ambiente (KUNZ e ZAMORA, 2002; CHEN et al., 2016).

Pesquisadores têm buscado novas tecnologias para degradação ou imobilização destes corantes em efluentes têxteis. Técnicas usadas no tratamento dos efluentes e/ou águas que envolvem processos de adsorção, degradação química, eletroquímica, filtração por membrana, biodegradação e outros, seguem sumariadas no Quadro 1.

**Quadro 1-** Tratamentos para a remoção de contaminantes

<b>Técnica</b>	<b>Método</b>	<b>Referência</b>
Processos Oxidativos Avançados (POA)	UV/Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> Foto-Fenton	Catanho, Malpass e Motheo, 2006 Zanella, Scharf e Vieira, 2010
Eletroquímico	Célula eletrolítica com cátodo de titânio	Chatzisyneon et al., 2006
Filtração	Nanofiltração por membrana de poliamida/polisulfona	Aouni et al., 2009
Fotocatálise	Fe-TiO <sub>2</sub>	Ramírez-Franco et al., 2014
Biodegradação	Fungo <i>A. terreus</i> Fungo <i>Ganoderma sp</i>	Almeida e Corso, 2014 Barreto, Bernardino e Afonso, 2011
Adsorção	Biomaterial Carvão ativado Goma guar/SiO <sub>2</sub> Quitossana modificada Nanopartícula de maghemita	Aljeboree Alshirifi e Alkaim, 2017 Gomez Larrechi e Callao, 2007 Patra et al., 2016 Wang e Wang, 2008 Afkhami e Moosavi 2009
	Hidróxidos Duplos Lamelares	Chen et al., 2016; Li et al., 2014 Santos et al., 2017

A literatura relata vários estudos para a remoção de um corante em solução, e poucos trabalhos demonstram um tratamento para a remoção de misturas de corantes. Em efluentes industriais geralmente estão presentes uma mistura de componentes e o tratamento desses resíduos são mais complexos e com custos elevados (YANG et al., 2014).

A técnica de adsorção de contaminantes é considerada promissora para com separação efetiva, devido ao baixo custo, técnica simples e pode ser usada para o tratamento de substâncias tóxicas, sendo muitas vezes considerado um processo superior aos demais (AYAWEI et al., 2015)

Entre os processos para tratamento dos efluentes, os adsorventes se apresentam como alternativas economicamente viáveis para substituição e também para a complementação ao uso de carvão ativado, destacando-se sílica, bauxita, materiais porosos funcionalizados e hidróxidos duplos lamelares (TEIXEIRA, 2009; TAHAR, CHOUBERT e COQUERY, 2013; SHAN et al., 2015).

### **3.3. Hidróxidos Duplos Lamelares**

Os hidróxidos duplos lamelares são um tipo de material inorgânico lamelar, funcional, com estrutura bem definida, que proporciona a estes compostos características que permite sua aplicação em diversas áreas como biocompostos para carreadores de fármacos, catálise, sensores, compostos antimicrobianos, fotodegradação, adsorção, entre outros. A maioria dos HDL sintéticos possuem estrutura semelhante ao mineral hidrotalcita, um hidróxido carbonato de magnésio-alumínio, encontrado na natureza (MISHRA, DASH e PANDEY, 2018).

Alguns trabalhos apontam que a descoberta do HDL foi em 1842, e o primeiro material lamelar sintético foi preparado em 1942 por Feitknecht. Já o estudo estruturais desses compostos foram realizados por volta de 1960 por Allmann, Taylor e colaboradores (MOHAPATRA e PARIDA, 2016; REICHLÉ 1986).

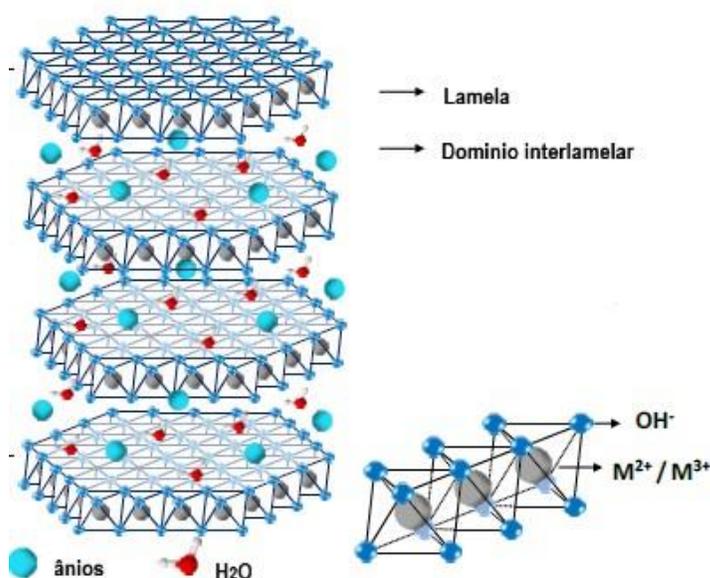
Atualmente, os HDL recebem destaque pela aplicação em processos como adsorção, fotocatalise, polimerização, catálise, processos eletroquímicos, suportes

para polímeros, aplicações ambientais, entre outros (MOHAPATRA e PARIDA, 2016).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita, são um tipo de material formado por lamelas contendo cátions divalentes e trivalentes coordenados com hidroxilas e moléculas de água e na região interlamelar (KHAN et al., 2002; MAHJOURI et al., 2017).

Os HDLs são compostos bidimensionais (Figura 2), em que os cátions metálicos se encontram no centro dos octaedros coordenados com ânions hidroxilas nos vértices. A região interlamelar é ocupada por ânions orgânicos ou inorgânicos e moléculas de água, que compensam as cargas entre as lamelas e promovem a estabilidade das cargas positivas (CUNHA et al., 2010; LAFI et al., 2016).

**Figura 2-** Representação esquemática da estrutura do hidróxido duplo lamelar



Fonte: Adaptado Santos et al., 2017.

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares pode ser representado pela fórmula geral  $[M^{2+(1-x)}M^{3+x}(OH)_2]^{x+m}A^{m-x/m} \cdot n H_2O$ , sendo o  $M^{2+}$  um cátion divalente,  $M^{3+}$  um cátion trivalente e  $A^{m-}$  um ânion.

Para a síntese do HDL uma variedade de combinações de cátions tem sido estudadas, os cátions divalentes podem ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  e os cátions trivalentes podem ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  ou  $\text{Ni}^{3+}$  (KHAN e O'HARE, 2002). Alguns estudos também apresentam a combinações de três cátions metálicos na formação dos compostos lamelares, sendo uma mistura de cátions divalentes de magnésio e zinco e com alumínio, o cátion trivalente.

Os ânions utilizados na síntese dos hidróxidos duplos lamelares são variados, como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , também podem conter compostos, como ânions orgânicos, alquil-sulfatos, carboxilatos, entre outros. Os ânions presentes no domínio interlamelar são importantes para a balancear as cargas positivas, quanto maior a capacidade do ânion em estabilizar a estrutura maior a facilidade de formação do HDL (YANG et al., 2016).

Na região interlamelar também estão presentes as moléculas de água, e a quantidade de água presente é determinada pela pressão, temperatura e a natureza dos ânions interlamelares (KHAN e O'HARE, 2002).

Trabalhos de Samuei et al. (2016) descrevem a síntese dos HDLs derivados de Mg/Fe, Mg/Al/Fe e Mg/Al/Zn/Fe. O estudo apontou que a presença do átomo de Al ou Fe aumentou a cristalinidade do material, observado por difração de raios-X. Quando estes compostos são usados para a remoção de corantes, observou-se que a presença do Al favorece a adsorção, exibindo maiores taxas de remoção de corantes.

Lei e colaboradores (2016) sintetizaram HDL Ni/Mg/Al para estudo da remoção do corante vermelho Congo e íons Cr (VI). O estudo relata que a presença de alguns ânions em solução, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , influenciam na capacidade de adsorção dos íons cromato devido a competitividade e preferência de adsorção por ânions na superfície do HDL. O trabalho indica que ânions divalentes formam ligações mais fortes com o adsorvente quando comparados aos ânions monovalentes.

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares se baseia no empilhamento de camadas positivas, formando a região interlamelar que aprisiona ânions por atração

eletrostática, podendo assim favorecer o processo de troca iônica. Para realizar a troca dos ânions interlamelares é importante conhecer a capacidade de determinado ânions oferece para a estabilização da lamela (CREPALDI e VALIM, 1998).

Mahjoubi et al. (2016) sintetizaram HDLs de Zn/Al usando diferentes ânions como carbonato, nitrato, cloreto e sulfato pelo método de coprecipitação em pH constante. Os HDLs sintetizados foram caracterizados e os resultados mostram que o HDL Zn/Al-SO<sub>4</sub> exibe o maior valor de espaçamento interlamelar, com a presença do grupamento sulfato, confirmado por espectroscopia no infravermelho. Os compostos sintetizados também foram usados para a remoção do corante alaranjado de metila, sendo que o HDL Zn/Al-SO<sub>4</sub> apresentou um maior valor de capacidade adsortiva quando comparado aos demais compostos pesquisados.

Vários métodos de síntese para os HDLs são descritos na literatura, destacando-se o método coprecipitação, troca iônica em solução, troca iônica do precursor calcinado, método sol-gel, método de microemulsão, síntese em atmosfera de gás nitrogênio, síntese em hidrólise ureia, etc. O método de coprecipitação é comumente descrito na literatura para a síntese dos compostos por ser um método de baixo custo e simples. Na síntese por coprecipitação, sais dos cátions divalentes e trivalentes em solução são adicionados a solução básica que contendo o ânion a ser intercalado (THEISS et al., 2016; YU et al., 2017).

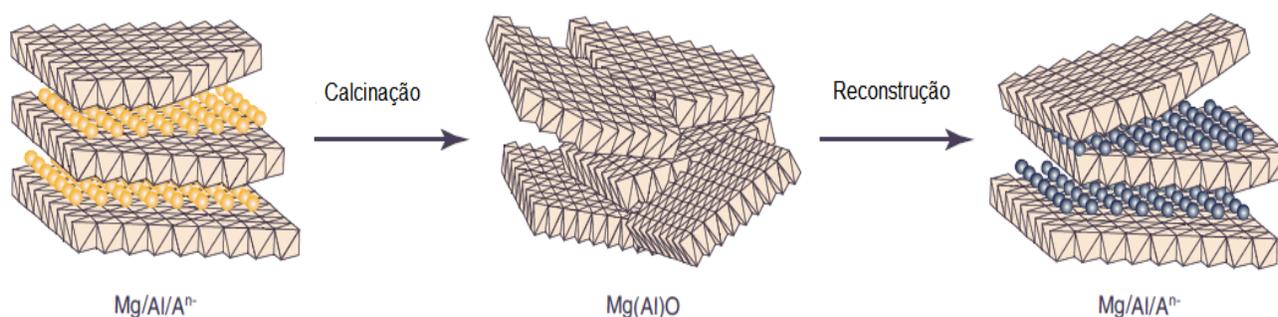
As diferenças nas rotas de síntese produzem compostos com diferentes propriedades, superfície, morfologia, como tamanho do poro, tamanho da partícula, entre outros, que conseqüentemente alteram na eficiência de remoção dos corantes (YAN et al., 2016; Li et al, 2014; CHUBAR et al., 2017).

### **3.4 Reconstrução “efeito memória”**

As argilas aniônicas e seus calcinados apresentam uma alta capacidade de incorporação de ânions orgânicos ou inorgânicos, usando um método conhecido como reconstrução ou reidratação (YANG et al., 2016).

Quando os hidróxidos duplos lamelares são calcinados a uma temperatura entre 450°- 500°C, conseqüentemente ocorre a eliminação das moléculas de água e os ânions da região interlamelar, e estes compostos são convertidos em óxidos mistos de metais. Os óxidos mistos são não estequiométricos, formam uma dispersão homogênea de cátions metálicos com área superficial elevada. Quando o material calcinado é colocado em meio aquoso e na presença de ânions de interesse a estrutura lamelar pode retomar a sua forma original (Figura 3), essa importante propriedade do HDL é conhecida como “efeito memória” (ZUBAIR et al., 2017, MISHRA, DASH e PANDEY, 2018).

**Figura 3-** Representação esquemática do “efeito memória”



Fonte: Adaptado TICHIT e COQ, 2003

Os HDL apresentam área superficial entre 60-120  $m^2 g^{-1}$ , possuem uma síntese simples, econômica, com possibilidades de combinações de sua composição e alta capacidade de troca iônica e reconstrução, entre outros, tornando-se um composto com grande potencial para o tratamento visando a remoção de contaminantes (LEI et al., 2017; YANG et al., 2016; ZUBAIR et al., 2017).

Meng et al. (2016) estudaram a remoção do alaranjado de metila simultaneamente com a síntese do HDL Zn/Al assim os sais de Zn e Al são adicionados a solução contendo o corante, com pH inicial 12. Segundo os autores o valor de capacidade adsortiva ( $q_e$ ) para o corante é 1,273  $g g^{-1}$ , o alto valor de  $q_e$  pode ser justificado pela maior interação entre as moléculas de corante e a superfície do HDL em formação.

Extremera et al. (2012) sintetizaram HDL Mg/Al-CO<sub>3</sub> calcinado a 500°C/3h para a remoção do corante alaranjado ácido. O estudo apontou que quando são usados os HDLs calcinados a remoção corante ocorre rapidamente, possivelmente devido ao mecanismo de reconstrução do HDL que facilita o processo de remoção. Os autores sugerem que durante o processo de remoção ocorre a intercalação de moléculas de corante na região interlamelar observado pela difração de raios X.

Zaghouane-Boudiaf, Boutahala e Arab (2012) realizaram a síntese do HDL Mg/Ni/Al-CO<sub>3</sub> usado como adsorvente para remoção do alaranjado de metila. Este estudo descreve as remoções a partir de HDL calcinados e não calcinados. Segundo os autores, o uso do HDL contendo três cátions metálicos apresentou boa capacidade de remoção, alcançando o equilíbrio de remoção em tempos inferiores a 30 minutos.

Yuan, Zhou e Fu (2017) sintetizaram um HDL contendo três cátions Zn/Mg/Al que foi usado para a remoção do corante alaranjado de metila. O composto sintetizado foi calcinado a 500°C/5h, que em seguida foi usado para a remoção do contaminante pelo processo de reconstrução da estrutura lamelar, e apresentou uma capacidade adsortiva de 140,5 mg g<sup>-1</sup> para o HDL calcinado utilizado. O estudo ainda avaliou o efeito de competitividade de íons (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e dodecil sulfato de sódio) na remoção do alaranjado de metila. Os testes indicaram que o ânion PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mostrou maior efeito na adsorção do corante, indicando que ânions com maior densidade de carga tem maior afinidade com a matriz inorgânica.

A literatura relata vários trabalhos com o uso de HDLs para remoção de corantes. Dados de trabalhos com a utilização de hidróxidos duplos lamelares para a remoção de corantes encontram-se copilados no Quadro 2.

**Quadro 2-**Trabalhos na literatura usando HDL para remoção de corantes

<b>Corante</b>	<b>HDL</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Amarelo ácido 25	Mg/Al	186	SANSUK et al., 2016
Amarelo remazol	Mg/Al-CO <sub>3</sub>	Entre 106 e 657	TEIXEIRA et al., 2012
Alaranjado ácido 10	Mg/Al-CO <sub>3</sub>	421,5	EXTREMERA et al., 2012
Alaranjado G	Mg/Fe	128,6	ABDELKADAR et al., 2011
Alaranjado de metila	Mg/Al-NO <sub>3</sub>	148,1	AI, ZHANG e MENG, 2011
Alaranjado de Metila	Ni/Al-NO <sub>3</sub>	210,0	CHEN et al., 2016
Alaranjado de metila	Ni/Al-CO <sub>3</sub>	500,6	HASSANI et al., 2017
Alaranjado de metila	Mg/Ni/Al	375	ZAGHOUANE-BOUDIAF, BOUTAHALA e ARAB, 2012
Alaranjado de metila	Zn/Al	181,9	NI et al., 2007
Alaranjado de metila	Zn/Al-CO <sub>3</sub> , Zn/Al-NO <sub>3</sub> , Zn/Al-Cl e Zn/Al-SO <sub>4</sub>	Entre 116 e 140	MAHJOUBI et al., 2017
Alaranjado de metila e vermelho Congo	Zn/Al-Cl e Zn/Al- Al(OH) <sub>3</sub>	Entre 1574 e 2348	GUO et al., 2017
Alaranjado de metila Verde malachite Azul de metileno	Mg/Fe Ni/Fe	Entre 55 e 140	ELMOUBARKI et al., 2017
Alaranjado II	Mg/Al	602	YAN et al., 2016
Azul ácido	Zn/Al-CO <sub>3</sub>	1587	SANTOS et al., 2017
Azul brilhante	Mg/Al	615	ZHU et al., 2005
Índigo de carmim	Mg/Al	0,466	GAINI et al., 2009
Vermelho Congo	Mg/Fe-CO <sub>3</sub>	104,6	AHMED e GASSER, 2012
Vermelho Congo	Ni/Fe	330	LEI et al., 2017
Vermelho Congo	Ni/Al	120,5	BHARALI e DEKA, 2017
Vermelho Congo	Mg/Al	Entre 129 e 143	LI et al., 2016
Vermelho Congo (VC) e Cr(VI)	Ni/Mg/Al	VC:1250 Cr: 103,4	LEI et al., 2016
Vermelho reativo 43	Mg/Fe, Mg/Al/Fe e Mg/Zn/Al/Fe	Entre 150 e 279	SAMUEI et al., 2017
Vermelho reativo Azul reativo	Mg/Al	348,6 e 389,6	BOUBAKRI et al., 2018
Violeta Brilhante remazol	Ni/Al	150	PAHALAGEDARA et al., 2014

### 3.5 Isotermas de adsorção

Os modelos isotérmicos são usados para descrever como ocorre a adsorção entre as moléculas da fase líquida e o sólida, no equilíbrio. Para os estudos das cinéticas de remoção dos corantes trabalhos na literatura utilizam os modelos isotérmicos mais comumente utilizados são de Langmuir e Freundlich, entre outros (ZHANG et al., 2014)

Zaghouane-Boudiaf e outros autores (2012), Yuan, Zhou e Fu (2017) entre outros, afirmam que os parâmetros obtidos nos modelos isotérmicos fornece informações importantes sobre os mecanismos de adsorção e afinidades de adsorção.

O modelo de Langmuir considera a adsorção máxima na superfície do composto lamelar fornecendo uma estimativa de adsorção máxima.

Para as remoções usou-se o modelo de isoterma de Langmuir descrito pela Equação 1:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo  $C_e$  a concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_e$  a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio,  $K_L$  a constante de adsorção e  $Q_m$  é o máximo de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (YUAN, ZHOU e FU, 2017).

Já o modelo isotérmico de Freundlich considera que a adsorção ocorre de maneira heterogênea durante o processo de adsorção. A isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 2 (ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2012).

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo  $Q_e$  a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio,  $K_f$ ,  $n$  e  $K_L$  são constantes empíricas dependentes do adsorvente e adsorbato (NI et al., 2007; YUAN, ZHOU e FU, 2017).

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares

As sínteses dos HDL-Zn/Al e HDL-Mg/Al foram realizadas através do método de coprecipitação (KHAN et al., 2009). Na síntese do HDL- Mg/Al (razão molar 2:1) uma solução aquosa contendo 0,17 mol de NaOH e 0,09 mol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 100 mL de água foi adicionada vagarosamente a uma solução contendo 0,08 mol de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e 0,04 mol de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 100 mL de água, e pH ajustado para 10. O meio reacional foi aquecido a 80°C por 18 horas, com agitação magnética. O produto obtido foi filtrado à pressão reduzida, lavado com água destilada (10 x 100 mL) e seco a 100°C por 2h. O sólido obtido foi calcinado a 500°C por 4 h.

Para a síntese do HDL- Zn/Al uma solução aquosa contendo 0,083 mol de NaOH e 0,045 mol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 100 mL de água foi adicionada vagarosamente em 0,028 mol de ZnCl<sub>2</sub> e 0,014 mol de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 100 mL de água, sob agitação constante. O meio reacional foi aquecido a 80°C por 18 horas, filtrado à pressão reduzida e lavado com água destilada (10 x 100 mL) e seco a 100°C por 2h. O sólido obtido foi calcinado a 500°C por 4 h.

### 4.2 Caracterização

Os hidróxidos duplos lamelares derivados de Mg/Al e Zn/Al foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.2.1 Difração de Raios X método de pó

A análise de difração de raios-X foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, usando um difratômetro Rigaku, modelo miniFlex, os raios X foram gerados por um ânodo de cobre, operando em 30Kv e 15mA. Utilizou-se uma faixa de varredura de 5-90°, com um passo de varredura de 0.03 graus/segundo e a velocidade de varredura de 2° por minuto.

Os HDLs sintetizados e retomados após as cinéticas de remoção foram analisados, posteriormente foram obtidos os espaçamentos lamelares dos compostos usando a Equação 3:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo  $d$  a distância entre as lamelas,  $n$  um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  ângulo de difração (ZAGAHOUANE-BOUDIAF et al., 2012)

#### **4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT IR) da marca Perkin Elmer modelo *Frontier FT IR Spectrometer* em ATR com varredura na região entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$  no Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas na Universidade Estadual de Goiás.

#### **4.2.3 Termogravimetria**

As análises termogravimétricas foram realizadas no CCET, no equipamento Perkin Elmer, modelo P1TGA na Universidade Estadual de Goiás. A variação de temperatura foi entre  $25$  e  $910^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e fluxo de gás nitrogênio de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### **4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura**

As topografias dos HDL foram observadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca *Hitcachi* modelo TM 3030 PLUS na Universidade Estadual de Goiás. A análise de espectrometria dispersiva de raios X também foram realizadas para verificar a composição química presente nos sólidos.

### **4.3 Cinéticas de remoção**

As remoções usando os HDLs derivados de Zn/Al e Mg/Al foram realizadas em solução aquosa dos corantes individuais e em misturas. Utilizou-se soluções

individuais dos corantes alaranjado de metila (AM), vermelho Congo (VC) e preto remazol (PR) nas concentrações 10, 20, 30, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup>. Já as soluções da mistura de corantes (AM, VC e PR) foram utilizadas nas concentrações 15, 30, 90, 150, 225 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Por exemplo, na mistura de corantes com concentração 30 mg L<sup>-1</sup> foram adicionadas 10 mg de alaranjado de metila, 10 mg de vermelho Congo e 10 mg de preto remazol para 1 L de solução.

As cinéticas foram realizadas à temperatura ambiente a partir de 100 mL de solução de corante na presença de 10 mg de HDL calcinado, com agitação constante. Também foram realizadas cinéticas com soluções de corantes individuais e em mistura com concentrações de 1 g L<sup>-1</sup> na presença de 100 mg de HDL calcinado para observar a capacidade máxima adsortiva dos HDLs nas remoções dos corantes.

Para cada alíquota dos sistemas monitorados, 5 mL de solução eram retirados do sistema, em intervalos definidos, posteriormente foram centrifugadas e em seguida 2 mL de sobrenadante foram armazenadas para as leituras. Ao volume restante de amostra, adicionou-se 2 mL de água e retornou o volume ao sistema.

Nas cinéticas com concentrações mais elevadas, foi necessário diluir as amostras para as leituras. O fator de diluição variou entre 1:2; 1:3, em que 1 mL de solução eram diluídos em 2 mL ou 3 mL de água destilada. As cinéticas foram acompanhadas pela técnica de espectrofotometria eletrônica na região do UV-Vis no espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 25 no CCET, Universidade Estadual de Goiás, no Laboratório de Análise Instrumental.

#### **4.4 Absorbância dos corantes em função do pH**

Para entender a variação da absorbância dos corantes em função do pH, variou-se o pH das soluções dos corantes alaranjado de metila, vermelho Congo e preto remazol usando soluções de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 0,005 mol.L<sup>-1</sup>, 3 mol.L<sup>-1</sup> e solução de NaOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e 3 mol.L<sup>-1</sup>, as leituras foram feitas no pHmetro de bancada QUIMIS (Q400MT) com eletrodo combinado de vidro e as absorbâncias

analisadas pela técnica de espectrofotometria eletrônica na região do UV-Vis no espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 25 no CCET, na Universidade Estadual de Goiás.

#### 4.5 Capacidade Adsorptiva

Para as cinéticas realizadas com os corantes em soluções individuais e também para a mistura dos corantes, usando os HDLs Zn/AL e Mg/Al, as capacidades adsorptivas ( $q_e$ ) foram calculadas, a partir da Equação 4.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Eq. 4}$$

sendo  $C_0$  é a concentração inicial da solução,  $C_f$  é a concentração da solução em determinado tempo,  $V$  o volume e  $m$  a massa do HDL usado (ELMOUBARKI et al., 2017).

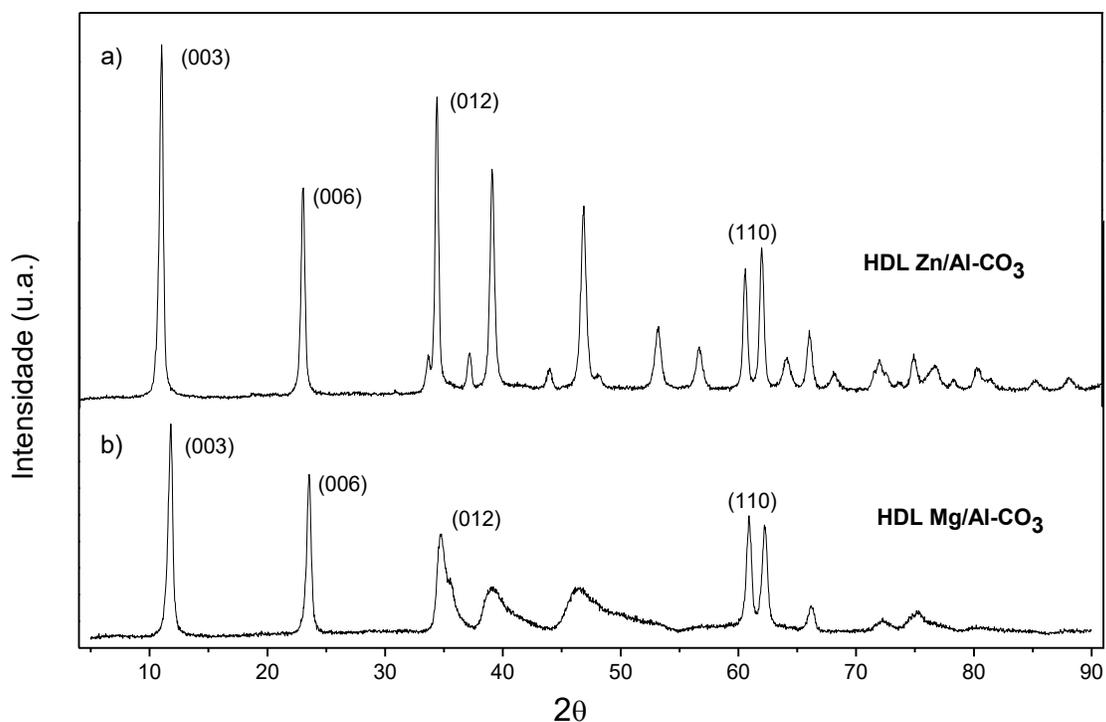
## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterizações

#### 5.1.1 Difração de Raios X do HDL Zn/Al e Mg/Al

Os difratogramas de raios X dos HDLs derivado de Zn/Al e Mg/Al são apresentados na Figura 4. Trabalhos na literatura descrevem que o perfil dos picos de difração finos são característicos cristalinidade dos compostos lamelares (HORA, 2014).

**Figura 4-** Difratograma de raios X: (a) HDL Zn/Al-CO<sub>3</sub> e (b) HDL Mg/Al-CO<sub>3</sub>



As análises de difração de raios-X de pó apresentaram picos característicos de materiais lamelares. Os picos simétricos do tipo (00 $l$ ): (003) e (006) encontrados em baixo ângulo, entre aproximadamente  $2\theta$  11°- 23° e o plano (110) em aproximadamente  $2\theta$  60° foram observados. A literatura relata que o pico de difração (003) indica a reflexão basal do ânion da região interlamelar (CREPALDI e VALIM, 1998; LI et al., 2014).

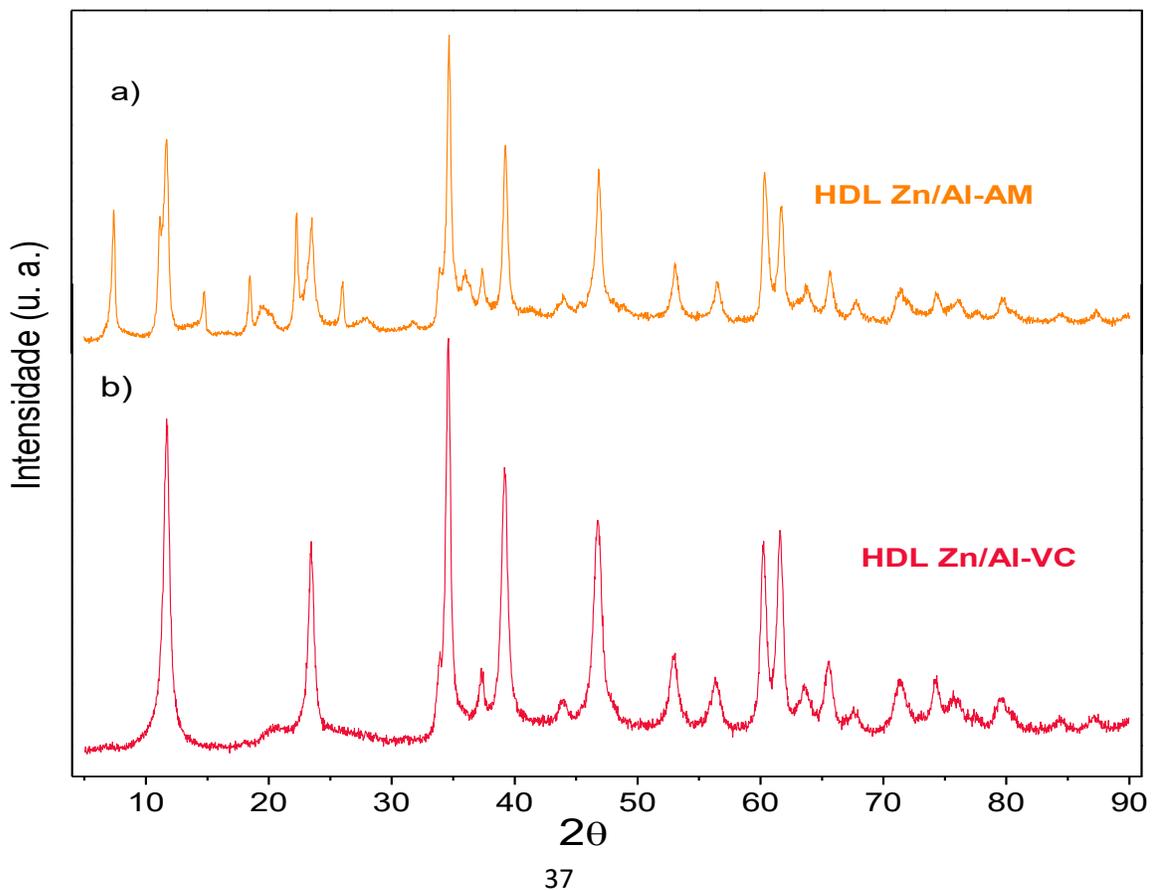
Como auxílio da equação de Bragg, calculou-se a distância interlamelar dos compostos sintetizados, calculada diretamente pelo pico (003)

(MORIMOTO et al., 2001). Para os HDL preparados, as distâncias interlamelares ( $d_{003}$ ) calculadas foram 7,58 Å e 7,53 Å para o HDL Zn/Al- $\text{CO}_3$  e HDL Mg/Al- $\text{CO}_3$ , respectivamente.

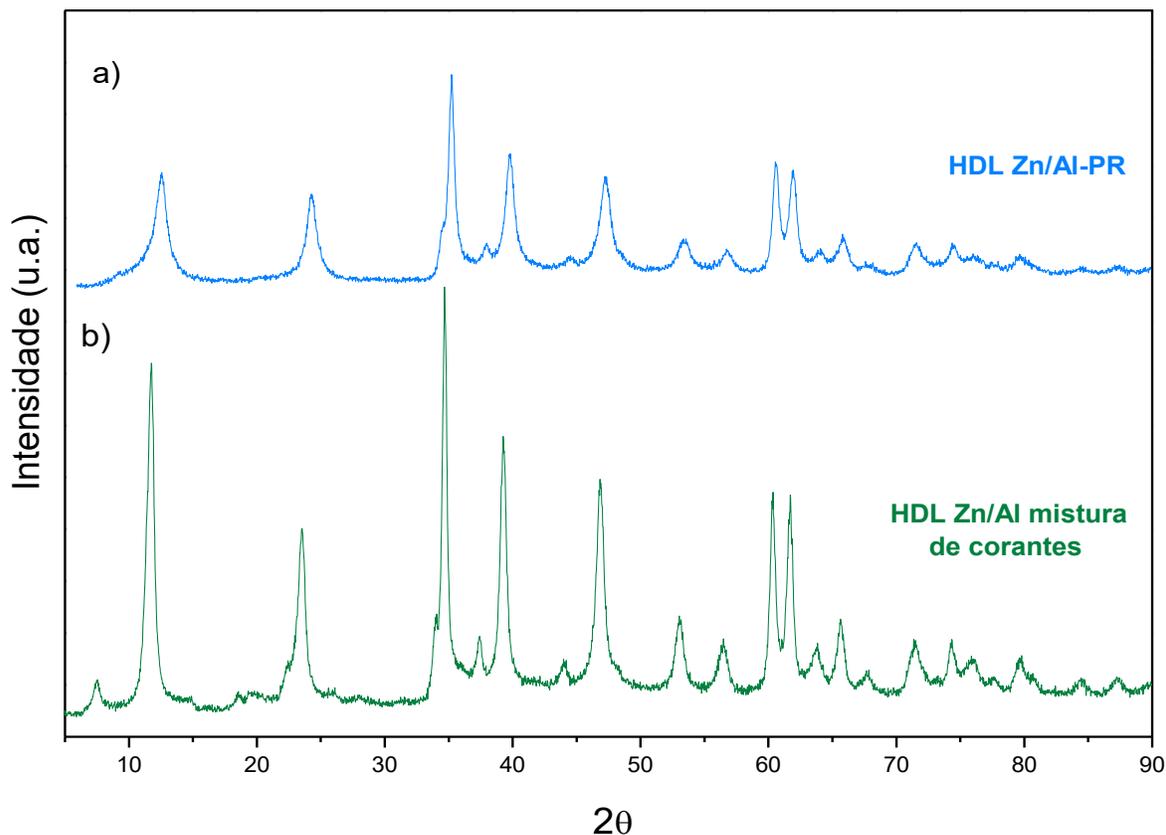
Os valores de espaçamento lamelar calculados para os HDLs sintetizados estão próximos aos reportados na literatura, valores entre  $d_{003}=7,57\text{Å}$  e  $7,78\text{Å}$  para o HDL Zn/Al- $\text{CO}_3$  enquanto para o HDL Mg/Al valores entre  $7,43\text{Å}$  e  $7,60\text{Å}$ , indicando que as sínteses realizadas apontam que o material foi facilmente obtido, com alta cristalinidade (NI et al., 2007; SHAN et al., 2015; ZU et al., 2005).

Os HDLs usados nas cinéticas de remoções dos corantes alaranjado de metila (AM), vermelho Congo (VC), preto remazol (PR) e mistura de corantes foram recuperados após as cinéticas, e analisados por difração de raios X. Os difratogramas dos HDL Zn/Al recuperado após a remoção dos corantes são apresentados na Figura 5 e 6.

**Figura 5-** Difratogramas de raios X (a) HDL Zn/Al-AM, (b) HDL Zn/Al-VC



**Figura 6-** Difratomogramas de raios X (a) HDL Zn/Al-PR e (b) HDL Zn/Al-mistura de corantes



Os difratogramas do HDL Zn/Al recuperados após a remoção dos corantes amostram um perfil de difração com picos intensos e bem definidos indicando que a estrutura lamelar foi reconstruída. Com o auxílio da equação de Bragg encontrou-se o espaçamento lamelar, referente ao plano (003) para cada HDL analisado. Os valores encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1-** Espaçamentos lamelares dos HDL Zn/Al

HDL	Espaçamento lamelar
Zn/Al - CO <sub>3</sub>	7,58 Å
Zn/Al - AM	11,95 Å
Zn/Al - VC	7,60 Å
Zn/Al - PR	7,56 Å
Zn/Al – mistura de corantes	11,82 Å

O difratograma do HDL Zn/Al-AM apresentou um espaçamento lamelar referente ao pico em  $7,40^\circ$  em  $2\theta$ , de  $11,95 \text{ \AA}$  no plano (003). As reflexões dos planos 003 e 006 podem sofrer alterações nas posições dependendo o tamanho do ânion intercalado (Boubakri et al., 2018).

Morimoto e colaboradores (2011) realizaram a síntese dos HDL Zn/Al e HDL Mg/Al para remoção de corante alaranjado de metila. No estudo, a análise de DRX do HDL Zn/Al recuperado após a remoção do corante apresentou um pico em aproximadamente  $7,5^\circ$  associado à presença de corante nas lamelas, pois houve um aumento do espaçamento basal do HDL recuperado após a remoção do corante, se comparado ao espaçamento do HDL Zn/Al sintetizado.

O HDL Zn/Al-VC apresentou um espaçamento de  $7,60 \text{ \AA}$  (Tabela 1), para o HDL Zn/Al-PR o espaçamento referente ao pico em  $11,58^\circ$  em  $2\theta$  de  $7,56 \text{ \AA}$ . A pequena variação do espaçamento lamelar dos compostos usado para remoção dos corantes quando comparado ao HDL Zn/Al sintetizado sugere que não houve intercalação das moléculas dos corantes VC e PR nas lamelas dos HDLs, indicando que o processo de remoção, neste caso, poderá ser majoritariamente por adsorção superficial.

Guo, Yin e Yang (2017) sintetizaram HDL Zn/Al-Cl e HDL Zn/Al-Al(OH)<sub>3</sub> para a adsorção dos corantes alaranjado de metila e vermelho Congo. Os autores usaram os compostos calcinados para a remoção dos corantes e apresentam a análise de difração de raios-X. Para o HDL Zn/Al usado para a remoção do corante vermelho Congo os resultados de difração mostram um aumento do espaçamento lamelar de  $7,65 \text{ \AA}$  para  $10,68 \text{ \AA}$ . Segundo os autores esses dados confirmam que ânions do corante vermelho Congo estão intercalados na estrutura lamelar, um dado que difere ao observado para as remoções do vermelho Congo usando HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados neste trabalho. Os autores descrevem que o HDL Zn/Al calcinado usado para a remoção o vermelho Congo apresentou somente um pico no plano (003), indicando que a estrutura lamelar do HDL usado para a remoção foi danificada durante a calcinação.

Já a análise de difração de raios X do HDL Zn/Al-mistura de corantes apresentou um pico de baixa intensidade em  $7,51^\circ$  em  $2\theta$ , e o espaçamento referente a este pico foi de  $11,82 \text{ \AA}$ , um dado que sugere a presença de moléculas de corante nas lamelas. Este pico observado em  $7,51^\circ$  em  $2\theta$  apresenta uma intensidade menor quando comparado ao pico observado para o HDL Zn/Al-AM. Sugere-se que as moléculas do corante AM presente a solução da mistura de corantes estão presentes na lamela do composto, visto que este pico também foi observado nas remoções do alaranjado de metila e HDLs Zn/Al.

Os espaçamentos lamelares dos HDL Mg/Al usado para a remoção dos corantes em soluções individuais e em mistura de corantes também foram, calculados e os valores encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2-** Espaçamento lamelar do HDL Mg/Al

HDL	Espaçamento lamelar
Mg/Al - $\text{CO}_3$	$7,53 \text{ \AA}$
Mg/Al - AM	$11,82 \text{ \AA}$
Mg/Al - VC	$7,56 \text{ \AA}$
Mg/Al - PR	$7,67 \text{ \AA}$
Mg/Al – mistura de corantes	$7,85 \text{ \AA}$

O difratograma do HDL Mg/Al-AM apresentou um pico em  $7,49^\circ$  em  $2\theta$  referente ao plano (003), com espaçamento lamelar de  $11,82 \text{ \AA}$ , indica a intercalação de moléculas do corante, como também é observado no difratograma do HDL Zn/Al-AM, que sugere a intercalação de moléculas de corante no domínio interlamelar. Os difratogramas dos HDL Mg/Al com os respectivos corantes saturados encontram-se dispostos no anexo A.

Huang et al. (2017) investigaram a remoção dos corantes alaranjado de metila, azul brilhante, vermelho Congo, corantes aniônicos e os corantes catiônicos conhecido com *Eosin B* e rodamina usando um HDL derivado de Co/Al. Os autores analisaram as remoções dos corantes e em seus resultados exploram uma possível intercalação de moléculas de alaranjado de metila na região interlamelar. Os resultados mostram que o HDL Co/Al exibe um alto potencial para a remoção do

alaranjado de metila ( $816 \text{ mg g}^{-1}$ ) quando comparado aos corantes Eosin B ( $95,1 \text{ mg g}^{-1}$ ) e vermelho Congo ( $178 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Os autores especularam as diferenças das capacidades adsorptivas devido ao menor tamanho das moléculas de alaranjado de metila, quando comparado a outro corante estudado. Os compostos saturados foram analisados por difração de raios X e os resultados apontam que o HDL saturado com AM apresentou uma variação pico (003), para  $3,7^\circ$  em  $2\theta$ , enquanto as amostras de HDL saturadas com azul brilhante, vermelho Congo e o *Eosin B* não apresentaram variação no plano de difração, indicando que a intercalação ocorre somente para o HDL saturado com alaranjado de metila.

Os difratogramas do HDL Mg/Al- $\text{CO}_3$  após a remoção dos corantes estão dispostos no Anexo A. O HDL Mg/Al usado para a remoção do corante vermelho Congo apresentou um espaçamento lamelar com valor bem próximo ao HDL Mg/Al sintetizado. Este resultado sugere que para este sistema as moléculas de corante não foram intercaladas na estrutura do HDL. O mesmo processo foi observado por Lafi e colaboradores (2014). Os autores apresentam um estudo do HDL Mg/Al para a remoção do corante vermelho Congo e seu trabalho mostrou que não foi possível observar a presença de moléculas dos corantes na região interlamelar.

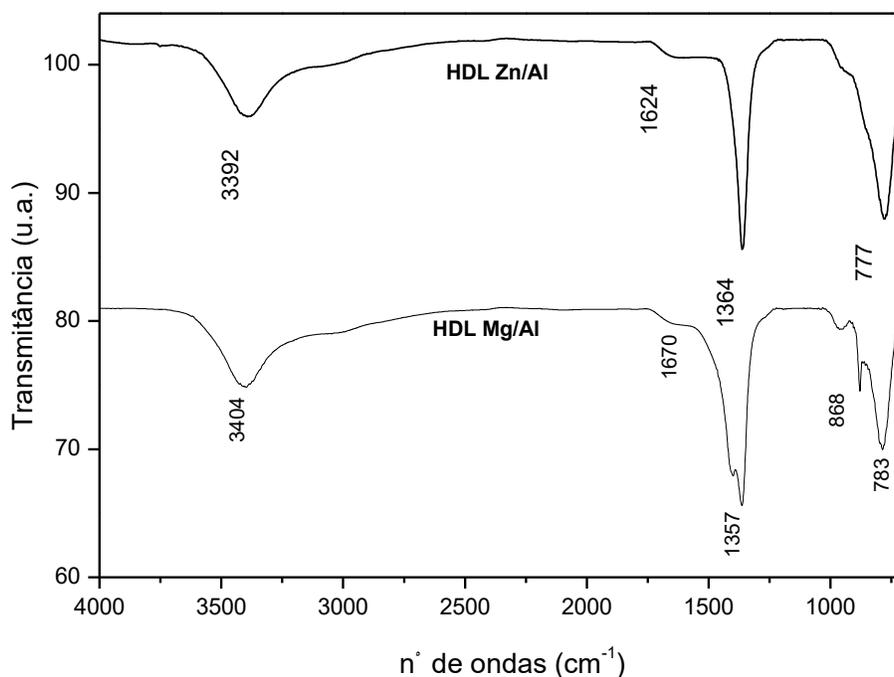
Já o HDL Mg/Al-mistura de corantes apresentou um perfil de difração diferente, se comparado ao HDL Zn/Al-mistura de corantes. O difratograma exibe um pico em  $11,32^\circ$  em  $2\theta$ , plano (003), com espaçamento lamelar de  $7,85 \text{ \AA}$ , o valor observado sugere que não houve a intercalação de moléculas de corantes na remoção da mistura de corantes (Vide em anexo A).

Os picos de difração que indicam a estrutura lamelar do HDL apresentaram picos com menor intensidade e mais largos, que pode sugerir a presença de um material de baixa cristalinidade. A análise de difração de raios-X da amostra saturada apresentou uma diminuição da intensidade dos picos de difração. O mesmo perfil foi observado por Boubakri et al, (2018), em que o HDL Mg/Al foi sintetizado para a remoção de dois corantes aniônicos.

### 5.1.2 Análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho dos hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al e corantes

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos HDLs Zn/Al e Mg/Al são apresentadas na Figura 7.

**Figura 7-** Espectro vibracional na região do IV do HDL Zn/Al e HDL Mg/Al



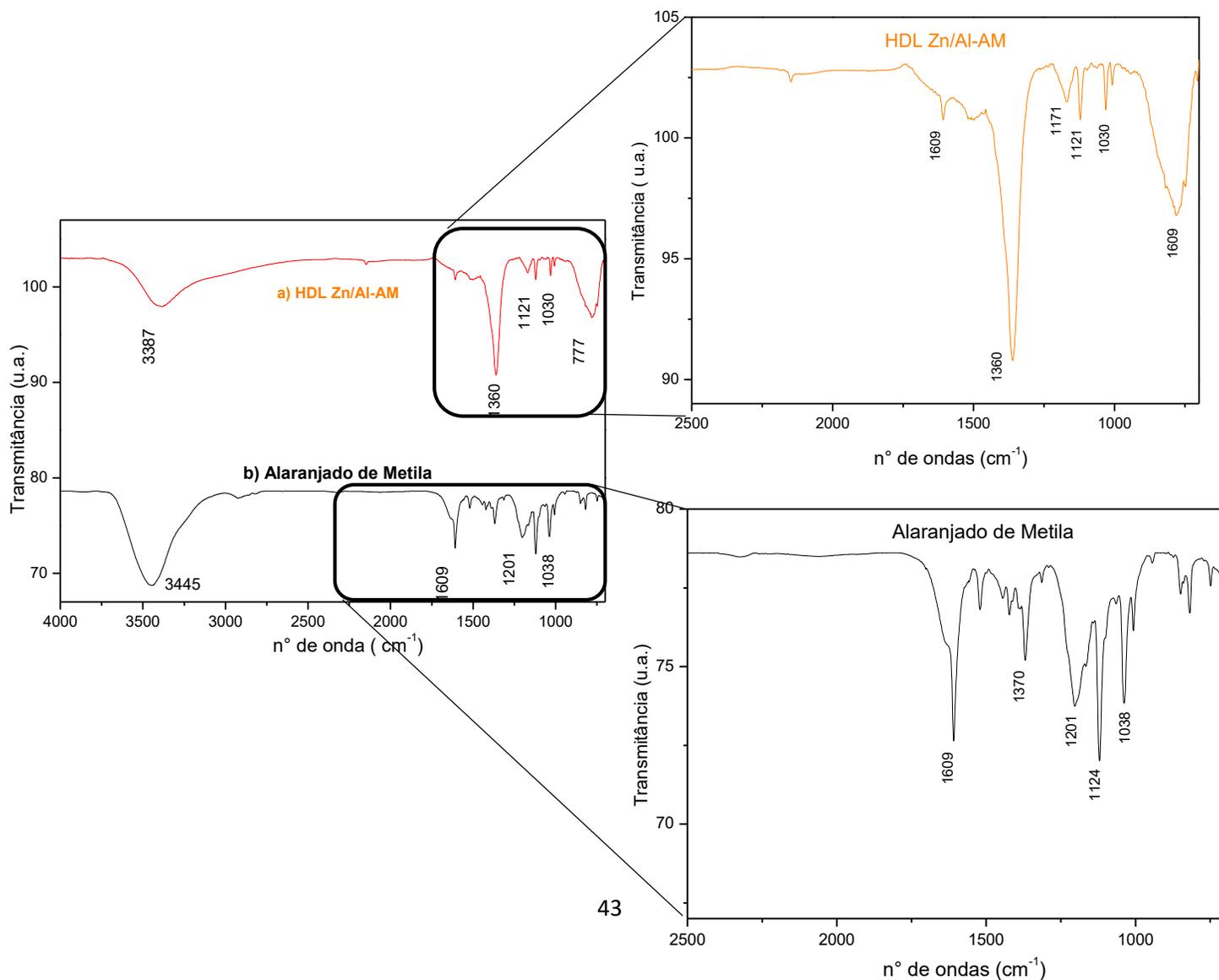
Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho apresentam características de compostos do tipo hidrotalcitas de acordo com Mahjoubi et al. (2016), sendo a banda forte em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as hidroxilas e águas de hidratação, neste trabalho observado em  $3392\text{ cm}^{-1}$  e  $3404\text{ cm}^{-1}$  para os HDLs Zn/Al e Mg/Al respectivamente. Já banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada a vibração das moléculas de água intercalada, os compostos sintetizados neste trabalho apresentaram banda fraca em  $1624\text{ cm}^{-1}$  e  $1670\text{ cm}^{-1}$  é atribuída as deformações das moléculas de água que ocupam a região interlamelar.

Para os HDL Zn/Al e Mg/Al foram observadas as frequências características do estiramento de carbonato em  $1364\text{ cm}^{-1}$  para o HDL Zn/Al e  $1357\text{ cm}^{-1}$  para o HDL Mg/Al, valores próximos ao encontrado na literatura.

De acordo com Chagas e colaboradores (2012) bandas em aproximadamente  $1360\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento assimétrico do carbonato, na interação do ânion com moléculas de água interlamelares e grupos hidroxila. Li et al. (2016) sintetizaram o HDL Mg/Al- $\text{CO}_3$  e os espectros no infravermelho observa-se a banda em  $1354\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do  $\text{CO}_3^{2-}$  interlamelar.

O espectro vibracional na região do IV para o AM e HDL Zn/Al-AM, saturado, são apresentados na Figura 8.

**Figura 8-** Espectro vibracional na região do IV do a) HDL Zn/Al-AM e b) AM

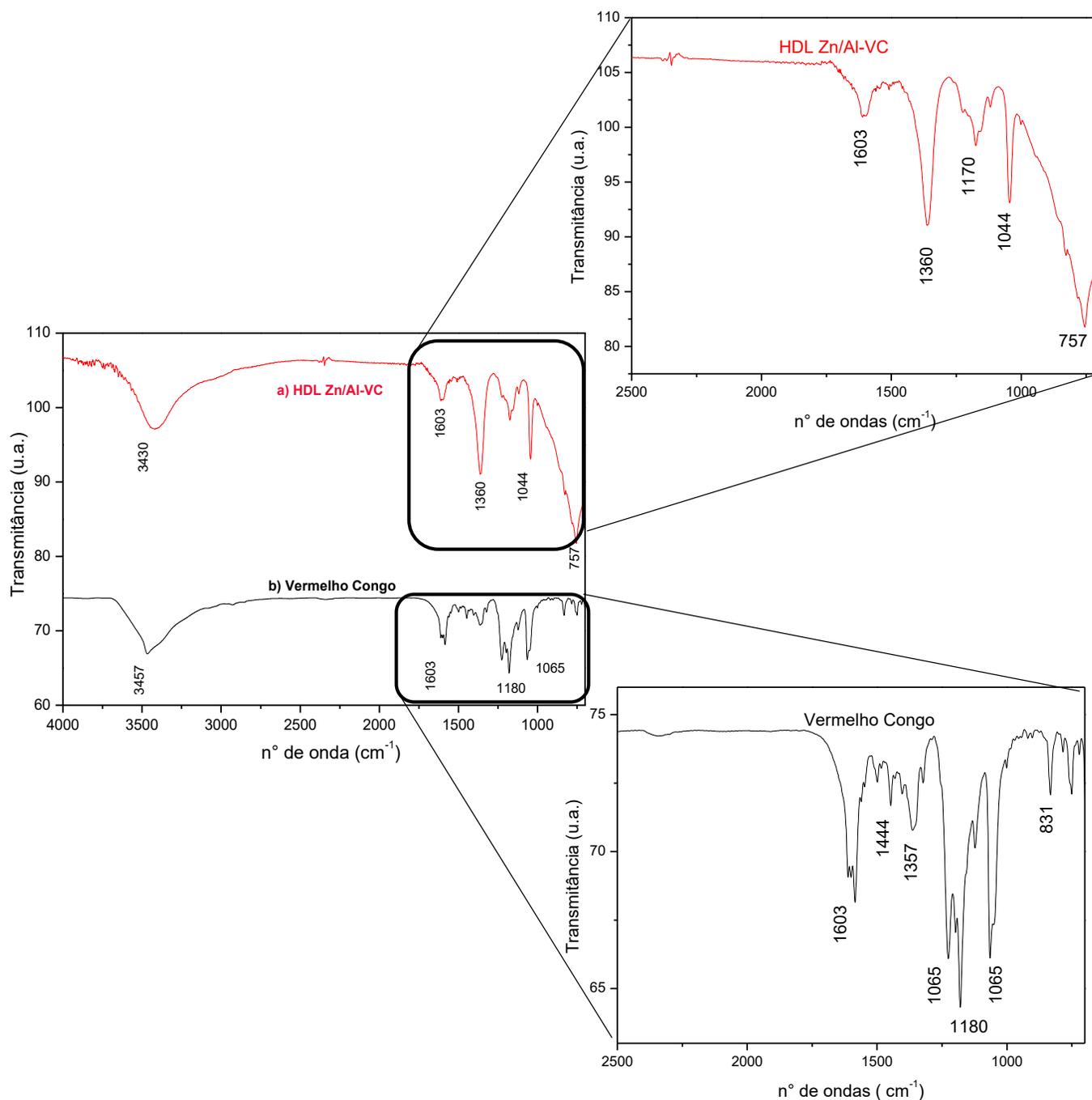


Os espectros vibracionais na região do IV mostram banda em  $1609\text{ cm}^{-1}$  atribuída a ligação C=C do aromático, que também é apresentada no HDL adsorvido com corante, em  $1606\text{ cm}^{-1}$ . No espectro na região do IV do HDL-AM observou-se as bandas atribuídas aos grupamento S-O e S=O em  $1030$  e  $1121\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que para o AM  $1038\text{ cm}^{-1}$ , próximos aos valores encontrados na literatura, indicando que a interação com o HDL pode alterar a frequência de bandas característica do corante.

Os resultados são próximos ao observado por Yuan et al. 2017, onde foi observada a remoção do corante alaranjado de metila usando o HDL Zn/Mg/Al. O trabalho apresenta o espectro na região do IV o HDL saturado com corante e segundo os autores a banda em  $1615\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração da ligação C=C do anel aromático. Estudos realizados por Gou e colaboradores (2017) indicam que as bandas observadas em aproximadamente  $1033$ ,  $1125$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações das ligações S-O e S=O e evidenciam a interação do grupo sulfônico com o HDL.

O HDL Zn/Al-VC saturado e corante vermelho Congo, foram analisados por IV, e são apresentado na Figura 9.

Figura 9- Espectros vibracionais da região do IV do a) HDL Zn/Al-VC e b) VC

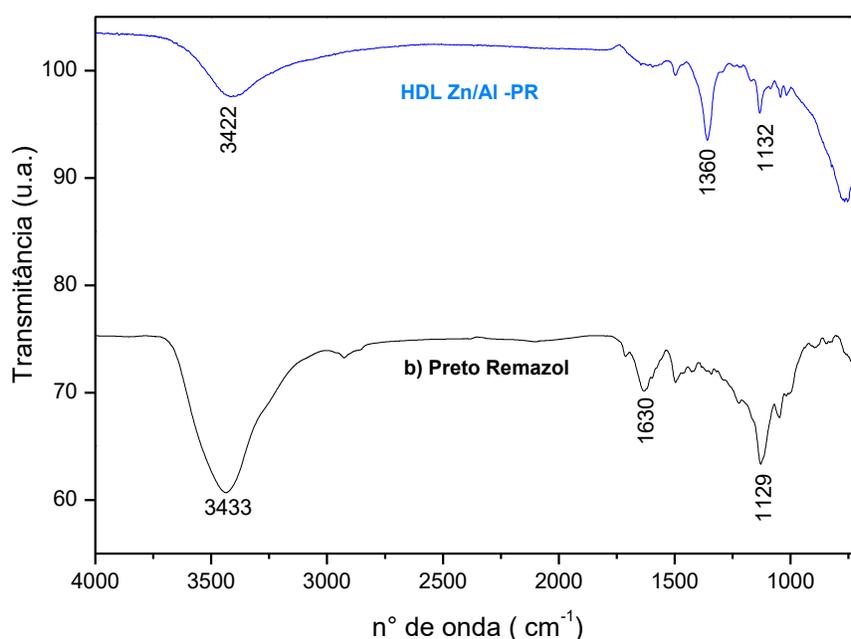


Os espectros vibracionais na região do IV mostram bandas características do azo corante em 1603 cm<sup>-1</sup> atribuída a vibração do -C=C-, observada também após a adsorção. No espectro HDL Zn/Al-VC, o pico intenso em 1360 cm<sup>-1</sup> é característico do estiramento simétrico do carbonato interlamelar. O espectro vibracional na região do IV do HDL Zn/Al-VC mostra frequências características do grupo sulfonato em 1170 e 1044 cm<sup>-1</sup>, valores de frequência próximos aos descritos na literatura.

Ahmed e Gasser (2012) utilizaram o HDL Mg/Fe-CO<sub>3</sub> para a remoção do corante vermelho Congo, onde os espectros vibracionais na região do IV indicaram que as bandas em 1180, 1120 e 1070 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos do grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub>). O estudo relata que a redução das intensidades das bandas próximas a 1070 e 1180 cm<sup>-1</sup> associadas ao -SO<sub>3</sub> podem estar associadas ao processo de adsorção do corante ao HDL, característica observada nos espectros na região do IV do VC e HDL Zn/Al-VC.

O HDL Zn/Al usado para a remoção do corante preto remazol também foi analisado por espectroscopia no infravermelho, conforme mostra a Figura 10.

**Figura 10-** Espectros vibracionais na região do IV do a) HDL Zn/Al-PR e b) PR



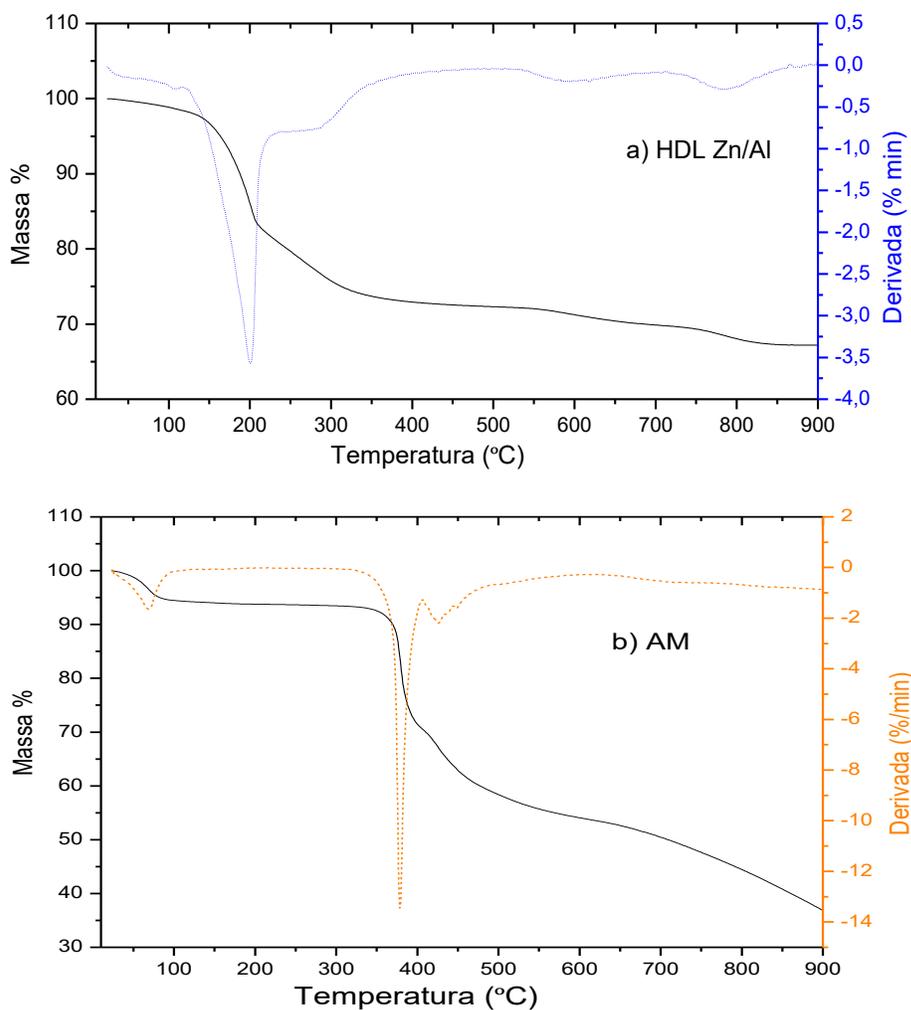
Semelhante aos espectros anteriores, os espectros na região do IV do HDL Zn/Al-PR apresenta banda em 1630 cm<sup>-1</sup> atribuída a ligação C=C. A banda em 1360 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento do grupo carbonato, e as bandas em aproximadamente 1132 e 1043 cm<sup>-1</sup> são atribuídas a estiramento -S=O. Trabalhos realizados por Kim e outros autores (2015), para a remoção de preto remazol em quitosana mostraram que a redução da intensidade das bandas aumenta com a adsorção do corantes, fato este também observado neste trabalho. Os espectros infravermelho do HDL Mg/Al saturados com os respectivos corantes são apresentados no Anexo B e estes exibem o mesmo perfil, com pequenas variações

nas frequências entre o espectro no IV do corante e dos compostos saturados com corantes.

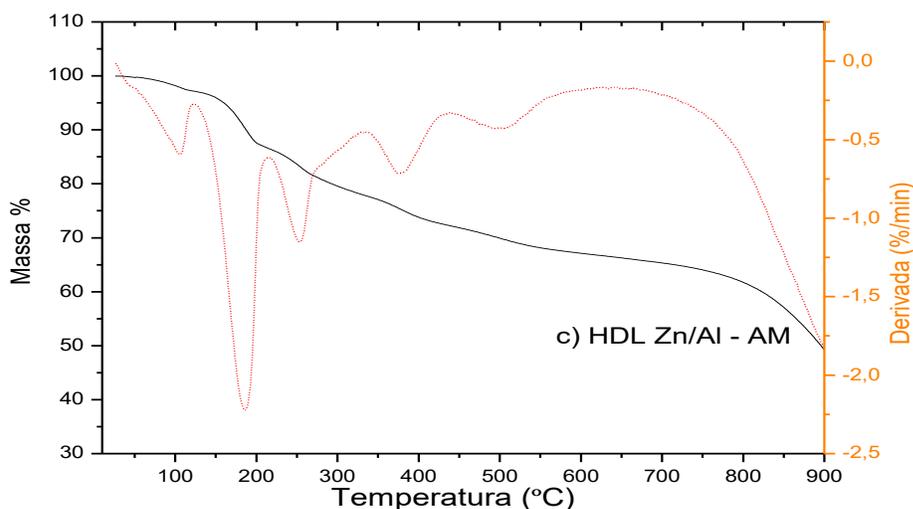
### 5.1.3 Análise Termogravimétrica dos hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al e corantes

Para obter informações sobre a estabilidade térmica e composição dos corantes presentes nos hidróxidos duplos lamelares sintetizados, realizou-se as análises termogravimétricas. Os ensaios termogravimétricos para o HDL Zn/Al-CO<sub>3</sub>, AM e HDL Zn/Al-AM estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11-** Termogramas do (a) HDL Zn/Al, (b) AM e (c) HDL Zn/Al - AM



**Continuação. Figura 11-** Termogramas do (a) HDL Zn/Al, (b) AM e (c) HDL Zn/Al-AM



O HDL Zn/Al apresentou duas principais etapas com perda de massa (Figura 11 a). A primeira perda ocorreu na faixa de 110 a 200°C, com perda de 18,8%, sendo esta perda relacionada a remoção de água adsorvida na superfície do HDL e também moléculas de água presente na região interlamelar. A segunda etapa entre 517 e 708°C, com uma perda de 3%, é atribuída a decomposição do ânions carbonato e desidroxilação, restando assim uma mistura de óxidos mistos, com perda de massa total por volta de 23%. Estes valores estão próximos aos reportados na literatura, por exemplo Zhang e colaboradores (2014), que demonstram em seus estudos com HDL Zn/Al uma perda total de 19,3%.

Já a análise termogravimétrica do corante alaranjado de metila, Figura 11 (b), apresentou uma perda de massa entre 23 a 65°C, que corresponde a 5,6%, atribuída a água no composto. A segunda faixa é observada entre 313 e 408°C, com perda de massa de 23% e uma terceira faixa entre 408 e 456°C, com perda de 12,3%, referente à decomposição do corante.

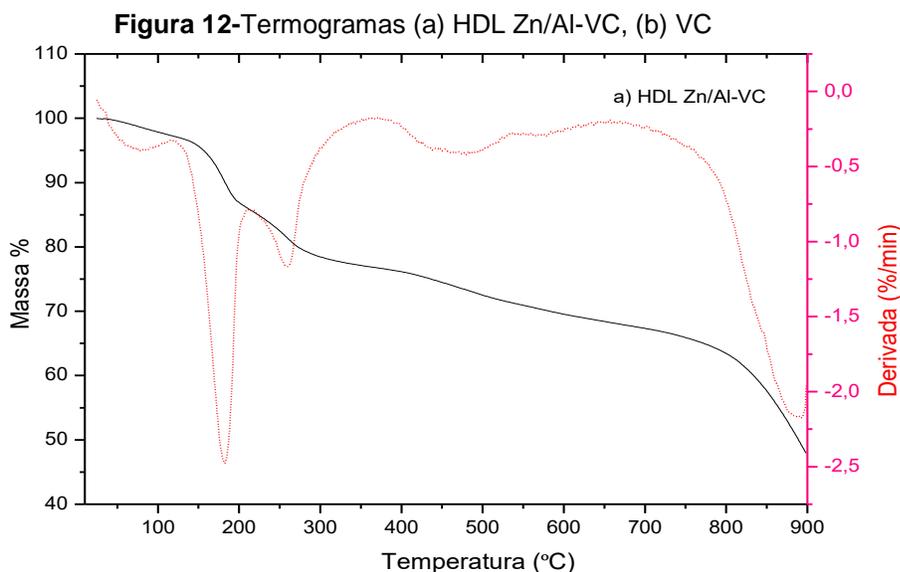
A Figura 11 (c) apresenta a decomposição térmica do HDL Zn/Al-AM, que apresenta quatro etapas de perda. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 25 e 123°C, com perda de aproximadamente 2,8% que corresponde a perca da água presente na superfície e na região interlamelar do HDL e a segunda etapa ocorreu entre 123 e 215°C, com perda de 10,61%. A terceira

etapa ocorreu entre 215 a 333°C, com perda de 8,6%, e as etapas seguintes ocorrem em 333 a 643°C, com perdas de massa de aproximadamente 11,4 %, que correspondem a decomposição do azocorantes e a perda de carbonato e desidroxilação.

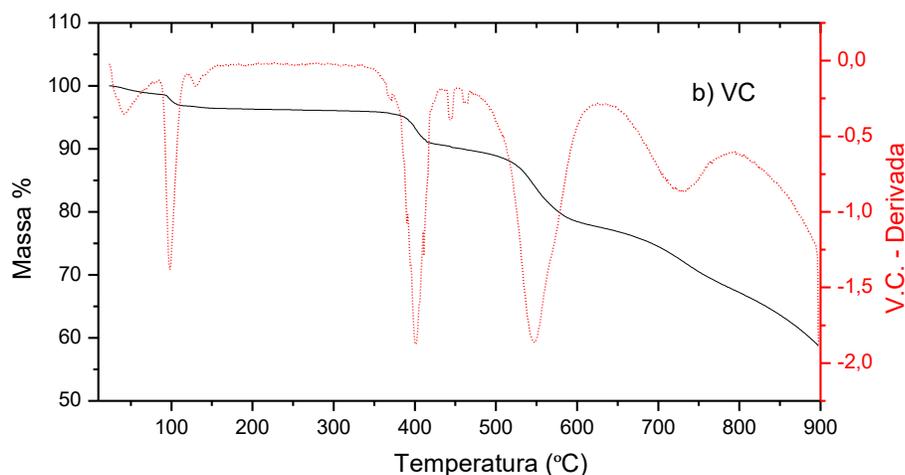
Mandal e colaboradores (2009) realizaram estudos de intercalação de alaranjado de metila em HDLs Mg/Al e Ni/Al. As análises termogravimétricas indicaram uma aumento na estabilidade térmica do corante após a intercalação. A decomposição térmica do AM exibiu 5 etapas de perda de massa, nas temperaturas entre 180 e 600°C, enquanto o HDL saturado com o corante apresentou a última perda próximo a 675°C. Os autores concluíram que a decomposição térmica do corante foi melhorada após a intercalação no HDL Mg/Al.

Os resultados sugerem que a perda de massa do corante e dos íons voláteis do HDL ocorrem simultaneamente, observa-se um aumento no número de as etapas de perdas de massa e também uma perda menor em porcentagem de massa quando comparada aos termogramas do HDL Zn/Al e HDL Zn/Al-AM. Os resultados indicam que o HDL Zn/Al pode promover uma estabilidade térmica ao AM, pois suas perdas ocorrem em faixas de temperatura maiores e em maior porcentagem de perda de massa.

As análises de decomposição térmica do corante VC e do HDL Zn/Al são apresentadas na Figura 12.



Continuação Figura 12 -Termogramas (a) HDL Zn/Al-VC, (b) VC

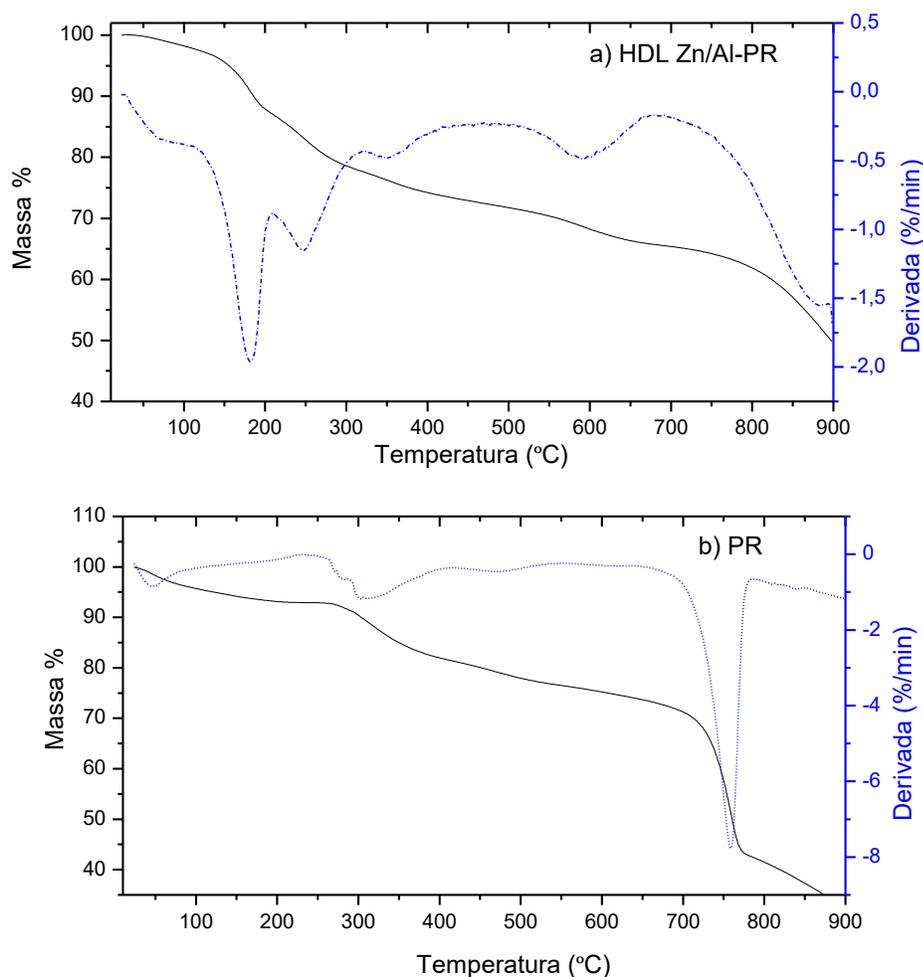


A composição térmica do HDL Zn/Al-VC é apresentada na Figura 12 (a), que exibe uma perda entre 24 e 211°C, com perda de massa de 14%, associada a perda de água presente na superfície e também água nas lamelas. Posteriormente, perdas sucessivas entre 211 e 433°C, com perda de massa de 14,7%.

Já a decomposição do corante VC Figura 12 (b) indica que pequenas porcentagens de perda de massa, valores aproximados entre 0,4% e 1,9 %, entre 23 e 165°C, seguida de perdas sucessivas entre 331 e 793°C, com uma perda de massa de 27,6%. Os resultados indicam que o HDL Zn/Al-VC apresenta menores perdas de massa em temperaturas menores se comparada as perdas do VC, sugerindo que a estabilidade térmica do VC incorporada ao HDL é inferior ao se comparar com o corante livre.

As análises da decomposição térmica do HDL Zn/Al-PR e do corante PR são apresentada na Figura 13.

Figura 13-Termogramas (a) HDL Zn/Al-PR e (b) PR

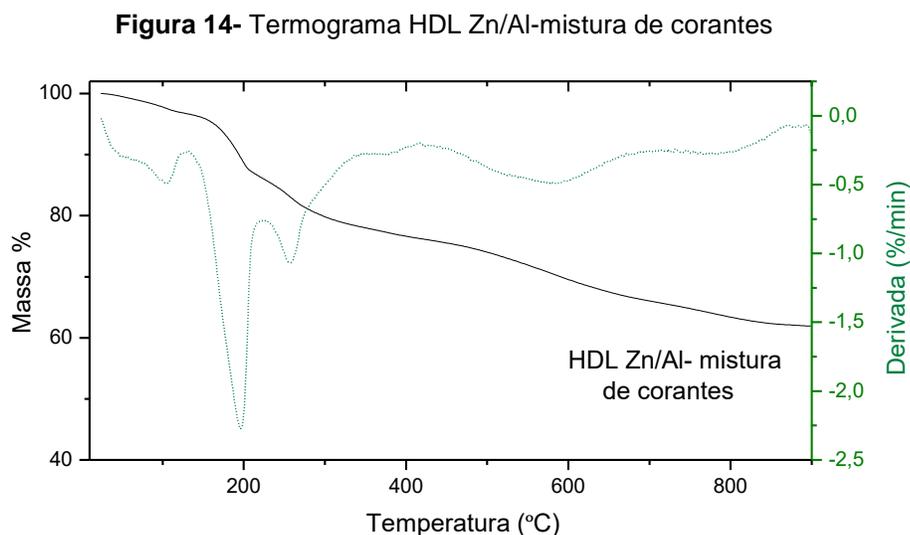


A decomposição do HDL Zn/Al-PR Figura 13 (a) apresenta perdas entre 23 e 100°C, com perda de massa de aproximadamente 3%, que correspondem a perda de água adsorvida na superfície do HDL e entre 210 e 322°C com perda de massa de 9,4% que corresponde a perda dos ânions intercalados. Posteriormente, perdas sucessivas entre 322 e 480°C, e entre 480 e 680°C, com perda de massa de 2,3% e 6,7% sucessivamente, que correspondem a decomposição dos íons voláteis.

Já a análise térmica do corante PR mostra que houve uma perda de 11,6% entre 235 e 419°C e uma outra perda de 31,6% em massa, na temperatura entre 640°C e 788°C. Os resultados indicam que o início da decomposição do corante PR presente no HDL Zn/Al-PR possivelmente ocorre em temperaturas menores, ou seja, a perda do corante ocorre simultaneamente com a decomposição dos íons

voláteis presentes no HDL Zn/Al, levando assim a uma menor estabilidade do corante quando presente no HDL Zn/Al.

A análise termogravimétrica do HDL Zn/Al-mistura de corantes é apresentada na Figura 14.



A decomposição térmica do HDL Zn/Al-mistura de corantes Figura 14 apresenta uma perda de 10,5% na faixa de temperatura entre 132 e 224°C, que corresponde a perda de moléculas de água e possivelmente de íons voláteis. Posteriormente, na temperatura entre 223 e 360°C, com perda de massa de 8,3%, seguida de uma perda entre 423 e 714°C, com perda de massa 10,4%.

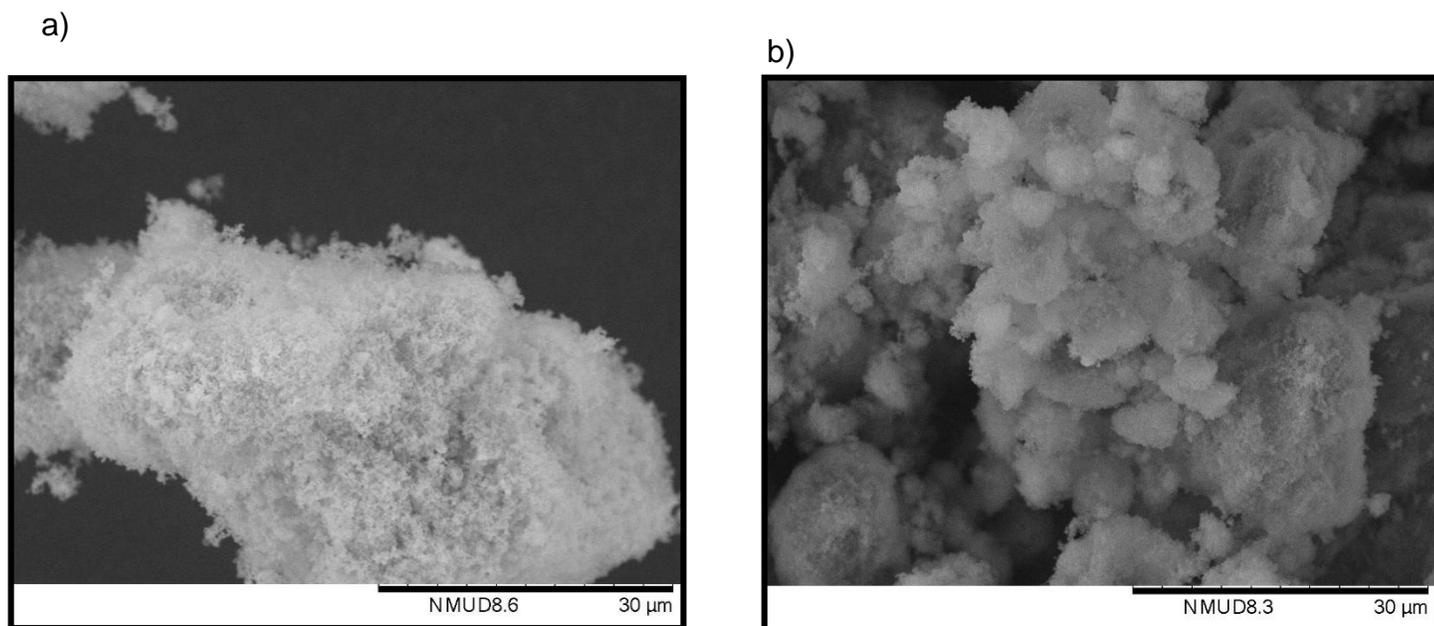
Os resultados indicam que o HDL Zn/Al-mistura de corantes apresenta perdas de 8,4% e 10,4 % em temperaturas entre 220 e 360°C e 420 e 714°C, respectivamente. Os dados de decomposição térmica mostram que o HDL Zn/Al usado para a remoção da mistura de corantes pode favorecer a estabilidade térmica para os compostos adsorvidos, com perdas de massa em temperaturas próximas a 710°C. Os dados observados nas análises termogravimétricas corroboram com os dados das análises de difração de raios-X, em que os HDLs usados para as remoções do AM e mistura de corantes apresentam picos que podem indicar a presença de moléculas de corante na região interlamelar e estes por sua vez promovem maior estabilidade térmica dos corantes.

Para os corantes VC e PR, as análises indicam a possibilidade de uma menor interação superficial com a matriz, com perdas em regiões de menores temperaturas, que indicam uma menor estabilidade térmica dos corantes VC/PR no HDL. As análises termogravimétricas do HDL Mg/Al recuperados após a remoção dos corantes encontram-se no Anexo C.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é usada para observar as mudanças na forma, superfície e tamanho característicos dos compostos. As imagens da microscopia eletrônica de varredura para os HDL Zn/Al e Mg/Al calcinados são apresentadas na Figura 15.

**Figura 15**-Imagens de microscopia HDL calcinados magnificação 2.500 a) Zn/Al e b) Mg/Al, magnificação 2.500.

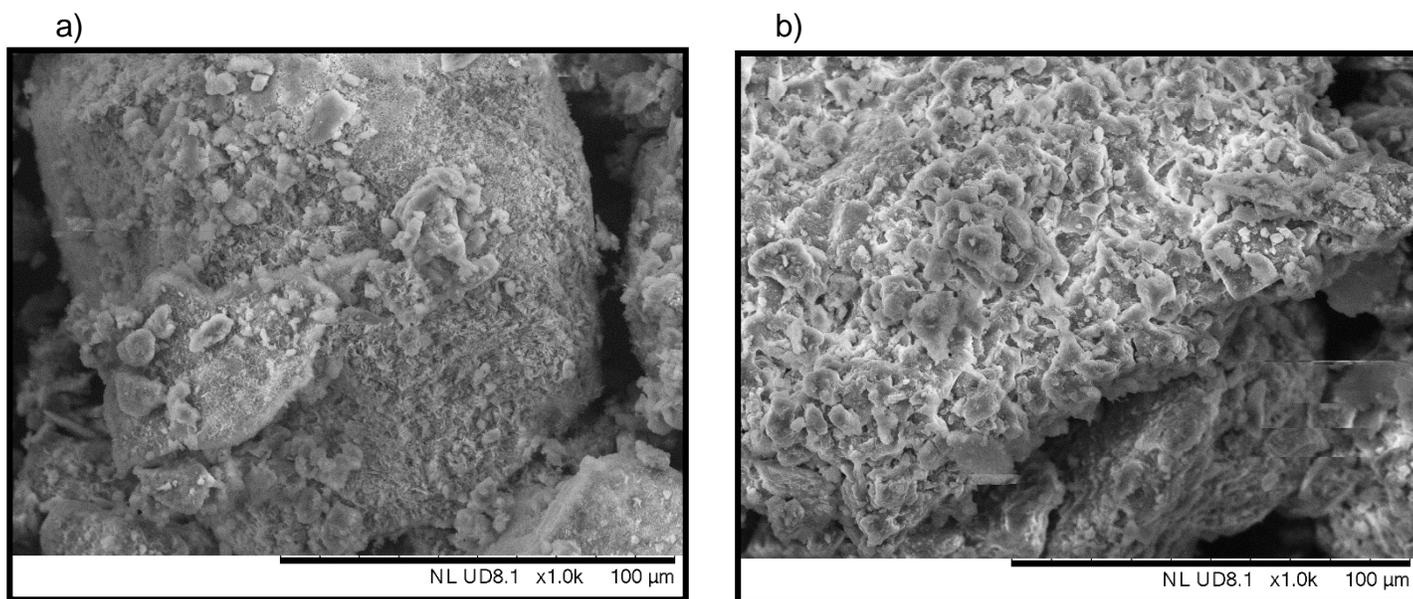


As imagens de microscopia mostram a morfologia dos HDL Mg/Al e Zn/Al calcinados com superfície irregular e porosa, característico dos compostos lamelares após a calcinação. Auxílio e colaboradores (2009) sintetizaram o HDL Mg/Al de diferentes proporções de metais e usaram os compostos calcinados para

investigar a adsorção do corante azul ácido. O estudo mostrou imagens de microscopia dos compostos calcinado e, segundo os autores, os compostos quando calcinados formam pequenos poros nas camadas do composto lamelar e levam ao aumento da área superficial de 60 para 120 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Os HDL Mg/Al e Zn/Al saturados, recuperados após as cinéticas da mistura de corantes, também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Os compostos usados para a remoção da mistura de corantes são apresentados na Figura 16.

**Figura 16**-Imagens de microscopia a) HDL Zn/Al-mistura de corantes magnificação 1.000 e b) HDL Mg/Al-mistura de corantes, magnificação 1.000



As imagens de microscopia dos HDL saturados, após as remoções da mistura de corantes apresentam na Figura 16 a) o HDL Mg/Al uma cobertura mais homogênea, com presença de aglomerados por toda a superfície observada, enquanto o HDL Zn/Al (Figura 16 b), que possui uma cobertura heterogênea, com menor quantidade de aglomerados, se comparado ao HDL Mg/Al-mistura de corantes.

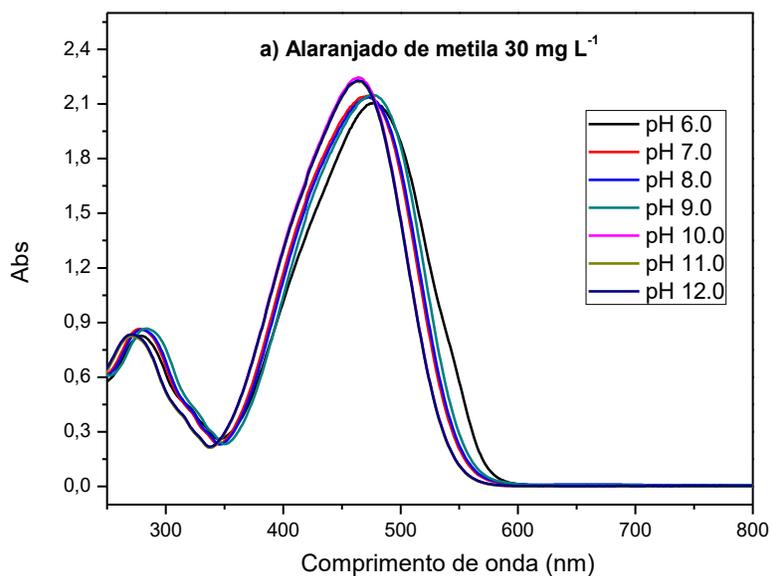
Boubakri et al. (2018) sintetizaram o HDL Mg/Al-NO<sub>3</sub> para a remoção dos corantes vermelho e azul reativo e analisaram os compostos recuperados após a remoção dos corantes por microscopia eletrônica de varredura. Os autores

observaram uma mudança na superfície do HDL após a remoção dos corantes, aglomerados que influenciam na cristalinidade do composto. O mesmo foi observado nos HDL usados para a remoção de corantes neste trabalho, as imagens de microscopia mostram a presença de aglomerados na superfície do HDL.

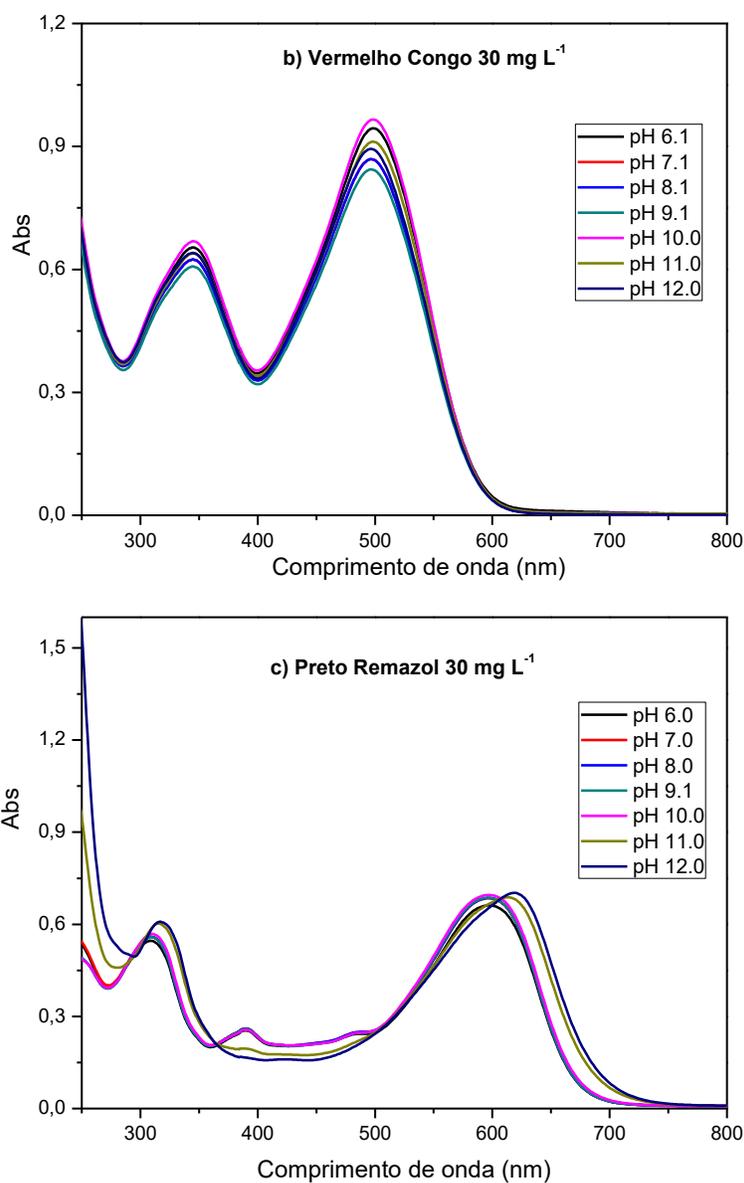
## 5.2 Absorbância dos corantes em função do pH

Para compreender os fatores que podem influenciar o processo de remoção dos corantes, é necessário conhecer a influência do pH nos espectros eletrônicos no UV-vis dos corantes alaranjado de metila, vermelho Congo e preto remazol e os máximos de absorção (Figura 17 e 18), evitando falsas interpretações, como por exemplo a atenuação das absorbâncias dos corantes devido a variação do pH e não devido a remoção dos corantes durante a cinética.

**Figura 17-**Máximos de absorção em função pH das soluções de corantes



**Figura 18-** Máximos de absorção em função pH das soluções de corantes b) vermelho Congo 30 mg.L<sup>-1</sup> c) preto remazol 30 mg.L<sup>-1</sup>

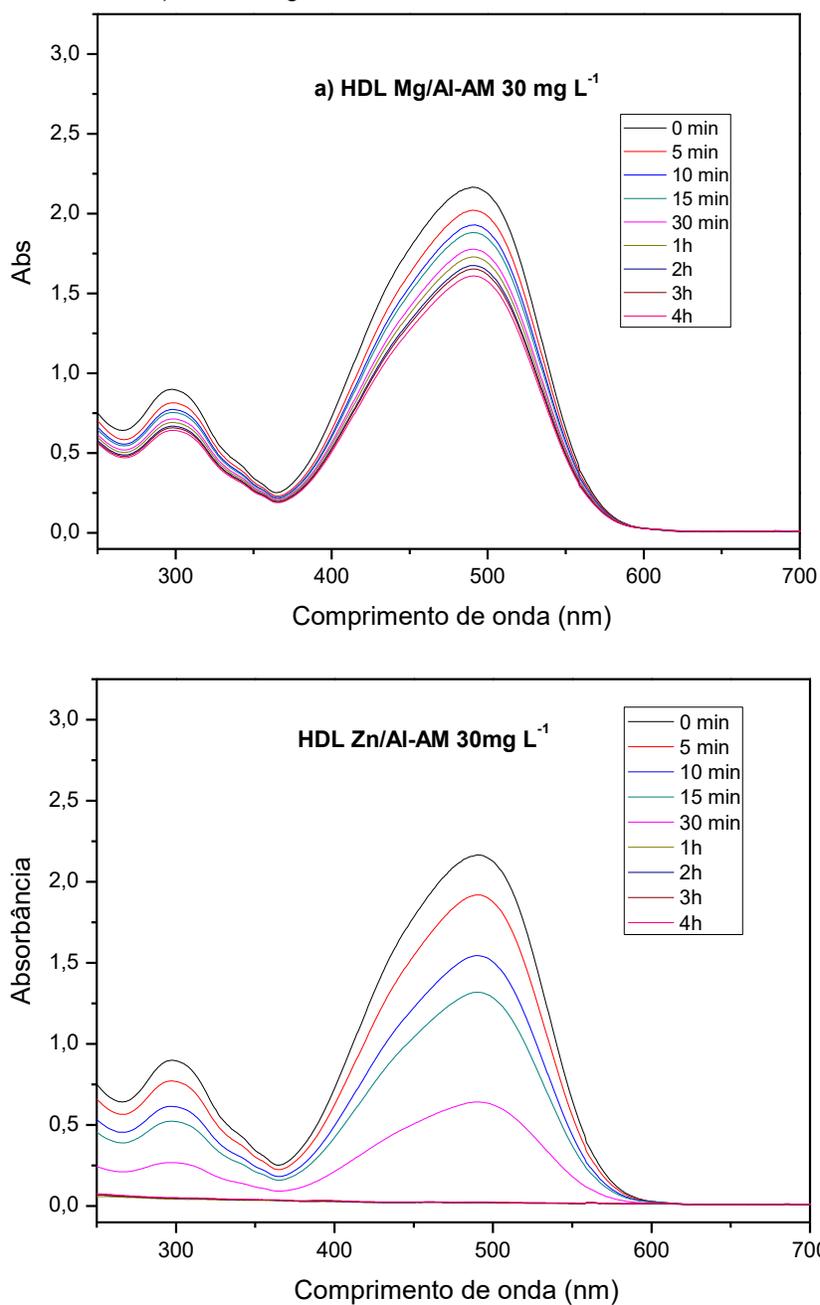


Os espectros da variação do pH entre 6 e 12 para os corantes alaranjado de metila, vermelho Congo e preto remazol (concentração de 30 mgL<sup>-1</sup>) indicam que a mudança do pH apresenta variações pouco significativas em suas absorções em UV-vis, assim as variações de pH ocorrem durante as remoções dos corantes usando HDLs calcinados tem pouca influência nas análises, inferiores a 5%, enquanto o VC apresentou uma variação de aproximadamente 12% na absorbância com a variação do pH.

### 5.3 Cinéticas de Remoção

As cinéticas de remoção foram realizadas com os HDLs Zn/Al e Mg/Al com as soluções individuais dos corantes alaranjado de metila (AM), vermelho Congo (VC) e preto remazol (PR) e também da solução contendo a mistura desses corantes, em diferentes concentrações em pH próximos a 6,8. A Figura 19 apresenta dados em UV-vis das cinéticas com AM.

**Figura 19-** Espectro eletrônico na região UV-vis da remoção do a) AM 30 mg L<sup>-1</sup> com HDL Mg/Al e b) AM 30 mg.L<sup>-1</sup> com HDL Zn/Al em 465 nm.



Os resultados das cinéticas de remoção dos corantes em soluções individuais de AM, VC e PR na concentração inicial de 30 mg L<sup>-1</sup> usando os HDLs calcinados, acompanhadas por espectroscopia eletrônica no UV-vis estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Ensaio de remoção dos corantes (30 mg L<sup>-1</sup>) na presença de HDL calcinado

Tempo	Absorbância / (% Remoção)					
	Alaranjado de Metila*		Vermelho Congo**		Preto Remazol***	
	Zn/Al	Mg/Al	Zn/Al	Mg/Al	Zn/Al	Mg/Al
0	2,16	2,16	0,93	0,93	0,62	0,62
	-	-	-	-	-	-
15	1,31 (39%)	1,88 (13%)	0,86 (8%)	0,81 (14%)	0,52 (16%)	0,59 (5,7%)
30	0,62 (70%)	1,77 (18%)	0,82 (12%)	0,73 (22%)	0,45 (28%)	0,57 (8,9%)
2h	0,02 (99%)	1,67 (22%)	0,72 (23%)	0,48 (48%)	0,07 87%	0,45 (28%)
4h	0,02 (99%)	1,69 (25%)	0,58 (37%)	0,36 (61%)	0,03 (95%)	0,42 (31%)

Leituras em \* 465 nm; \*\* 520 nm e \*\*\* 620 nm.

As cinéticas de remoção do corante alaranjado de metila mostram que o HDL Zn/Al apresentou uma maior remoção se comparado ao HDL Mg/Al. No tempo de 2h de remoção, o HDL Zn/Al apresentou a porcentagem de remoção de 99% enquanto o HDL Mg/Al apresentou uma remoção de 22% (Tabela 3)

Ni e colaboradores (2007) realizaram estudos de cinética de adsorção do alaranjado de metila (50 mg L<sup>-1</sup>) usando 50 mg do HDL Zn/Al calcinado. Seus resultados mostraram uma porcentagem de remoção de 96 % do corante após 2 horas. Ai, Zhang e Meng (2011) apresentaram estudos de remoção do alaranjado de metila (20 mg L<sup>-1</sup>) usando HDL Mg/Al-NO<sub>3</sub> e seus resultados indicam valores de remoção superiores a 98%, em 2 horas.

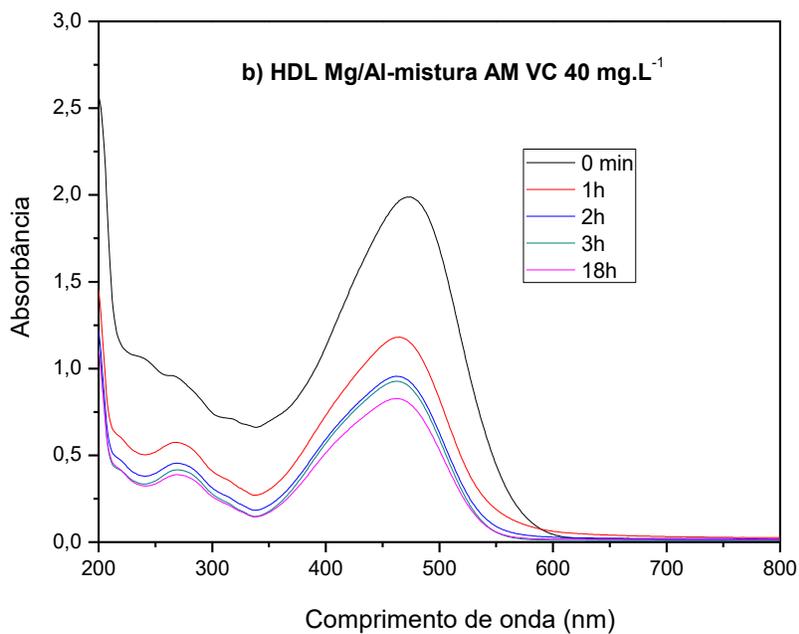
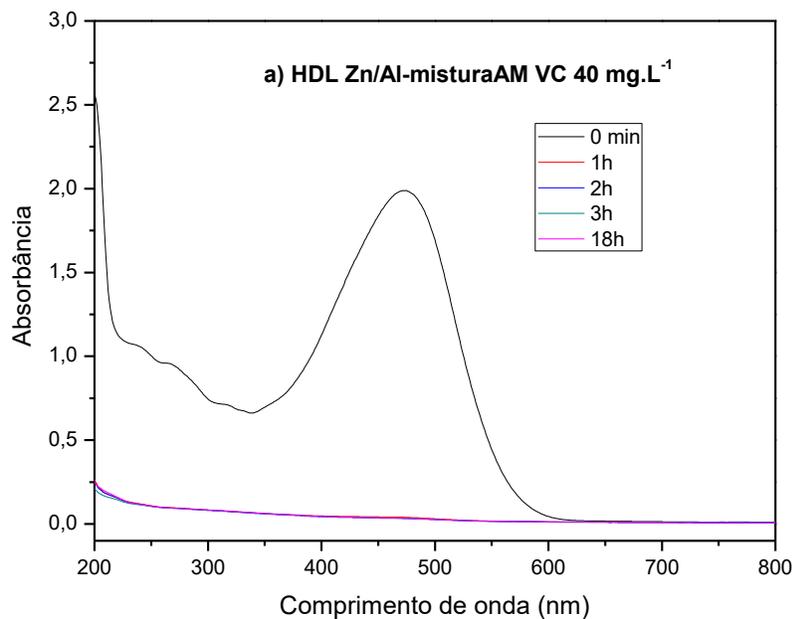
As remoções do corante vermelho Congo mostram que o HDL Zn/Al apresentou uma menor remoção (22%) se comparada com HDL Mg/Al (48%), em duas horas de cinética, na presença de 10 mg de HDL (Tabela 3).

Shan et al. (2014) sintetizaram o HDL Mg/Al-CO<sub>3</sub> utilizado para a remoção de três corantes, vermelho ácido, vermelho reativo e vermelho Congo. Segundo os autores, o HDL Mg/Al usado para a remoção do vermelho Congo adsorveu aproximadamente 95% em 1h de cinética, na presença de 100 mg de HDL, com uma capacidade adsorptiva ( $q_e$ ) de 20,3 mg g<sup>-1</sup> de HDL. Segundo os autores, a quimiosorção controla o mecanismo de adsorção dos corantes, em que a adsorção ocorre em duas etapas. Na primeira etapa as forças eletrostáticas atraem os ânions de VC para a superfície do HDL e em seguida o ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> intercalado no HDL é trocado pelos ânions SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dos corantes, via troca iônica.

Já para as cinéticas de remoção do corante preto remazol, o HDL Zn/Al apresentou maiores valores de remoção se comparado ao HDL Mg/Al. Cardoso e colaboradores (2011) realizaram estudos de remoção do corante preto remazol usando cascas de pinho e a remoção do corante usando carvão ativado derivado de pinha, em pH 7, que apresenta valores próximos a 70% de remoção. Segundo os autores, o aumento do valor de  $q_e$  para o adsorvente com tratamento térmico pode ser justificado pelas características na superfície do material, como área superficial, diâmetro do poro, enquanto a casca natural apresenta estrutura compacta, com pequena área superficial e diâmetro e volume dos poros menor.

Ensaio de remoção contendo uma mistura de dois corantes, alaranjado de metila e vermelho Congo 40 mg L<sup>-1</sup> (20 mg L<sup>-1</sup> cada corante) foram acompanhados por UV-Vis e os espectros são apresentados na Figura 20. O máximo de absorvância está centrado em 473 nm.

**Figura 20**-Espectro da região UV-vis a) HDL Zn/Al-mistura AM e VC 40 mg L<sup>-1</sup> e b) HDL Mg/Al-mistura AM e VC 40 mg L<sup>-1</sup>



Os resultados das cinéticas de remoção da mistura de corantes AM e VC 40 mg L<sup>-1</sup> usando os HDL Zn/Al e Mg/Al acompanhados por espectroscopia eletrônica na região do UV-vis são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Ensaio de remoção com a mistura de corantes AM e VC (40 mg L<sup>-1</sup>) na presença de HDL calcinado

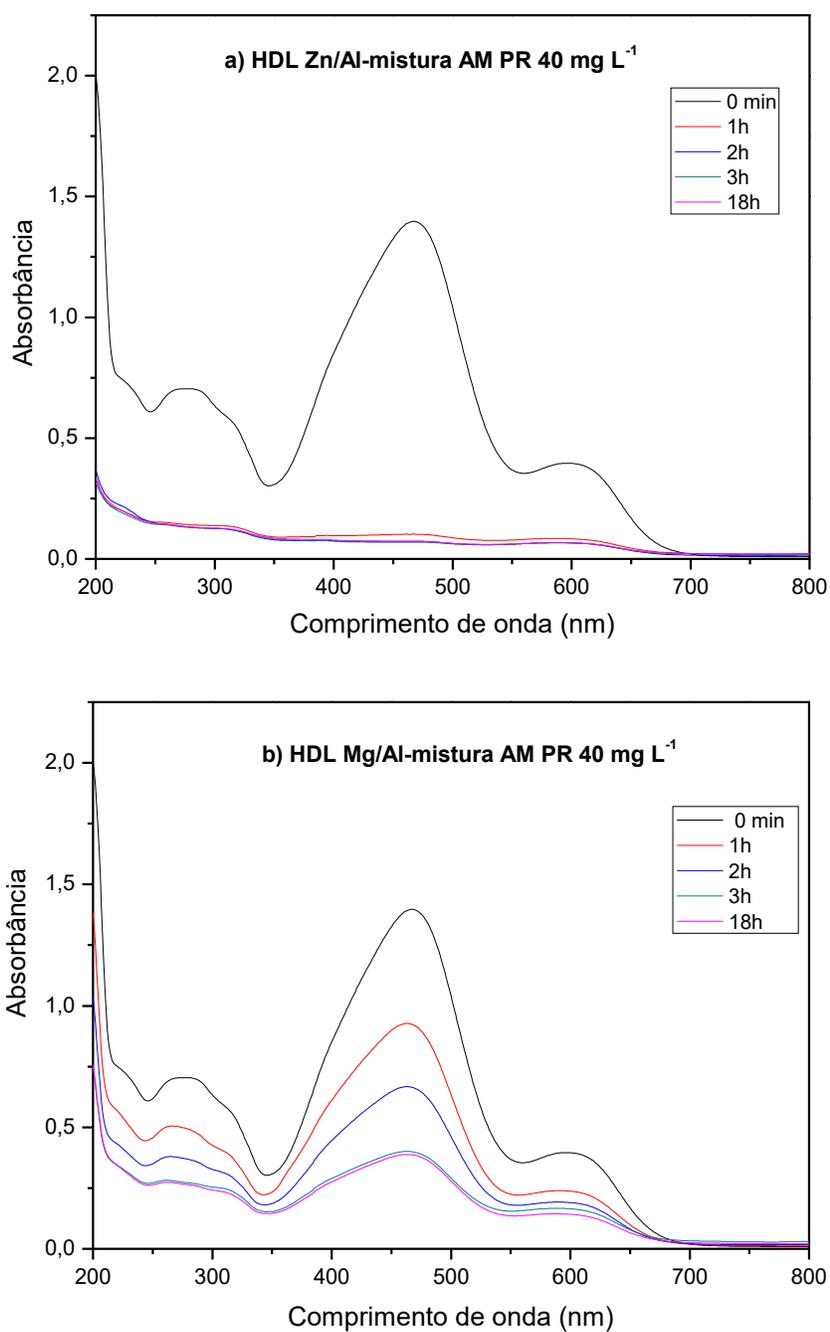
Tempo	Absorbância (% Remoção)	
	HDL	
	Zn/Al	Mg/Al
<b>0</b>	1,98 -	1,98 -
<b>1h</b>	0,04 (98%)	1,15 (42%)
<b>2 h</b>	0,03 (98%)	0,93 (53%)
<b>3 h</b>	0,03 (98%)	0,89 (55%)
<b>18 h</b>	0,03 (98%)	0,80 (60%)

As cinéticas de remoção da mistura de dois corantes alaranjado de metila e vermelho Congo 40 mg L<sup>-1</sup> (20 mg L<sup>-1</sup> cada corantes) apresentaram valores de remoção cerca de duas vezes maior para HDL Zn/Al (98%) em 1 hora, enquanto o HDL Mg/Al removeu 42%.

A literatura apresenta inúmeros trabalhos de remoção de corantes usando os hidróxidos duplos lamelares, em soluções individuais, porém um número menor de trabalhos abordam a remoção de mistura de corantes. Estudos de Li e colaboradores (2016) apresentaram o uso do óxido de grafeno funcionalizado com polímero (N, N-dimetil amino etilmetacrilato) usado como adsorvente da mistura de corantes azul de metileno e vermelho Congo. O estudo indicou que a remoção dos corantes ocorre por interação eletrostática entre ânion do corante e a superfície positiva do adsorvente, sendo este processo responsável pela seletividade de adsorção dos corantes aniônicos em misturas.

As remoções da mistura AM e PR  $40 \text{ mg L}^{-1}$  utilizando os HDL Mg/Al e Zn/Al foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-vis e são apresentadas na Figura 21. O máximo de absorbância está centrado em  $467 \text{ nm}$ .

**Figura 21**-Espectro da região do UV-vis a) HDL Zn/Al-mistura de corantes AM PR  $40 \text{ mg L}^{-1}$  e b) HDL Mg/Al-mistura de corantes AM PR  $40 \text{ mg L}^{-1}$



As porcentagens de remoção da cinética da mistura AM e PR 40 mg L<sup>-1</sup> usando os HDLs Zn/Al e Mg/Al são apresentadas na Tabela 5.

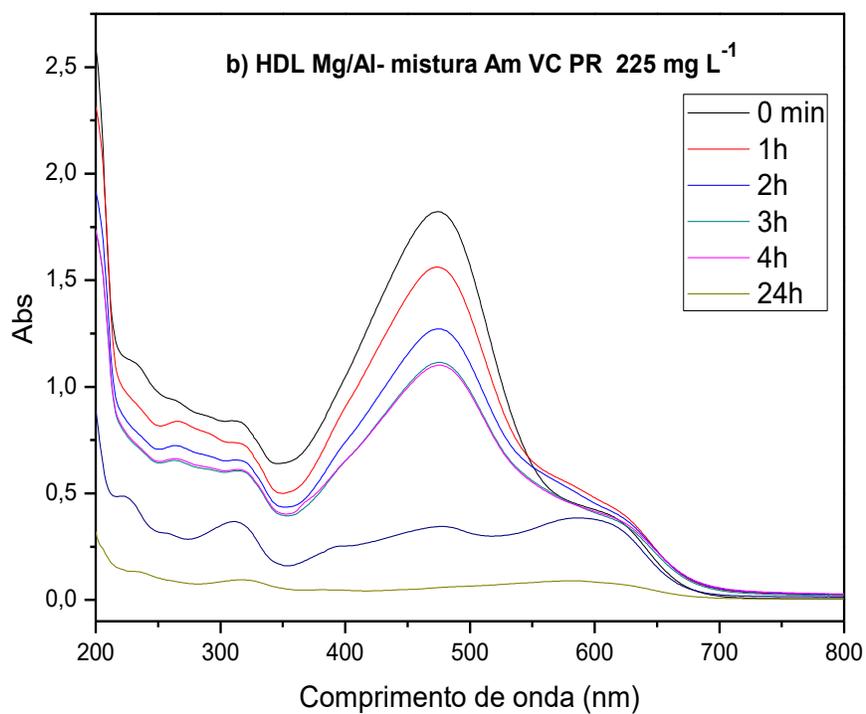
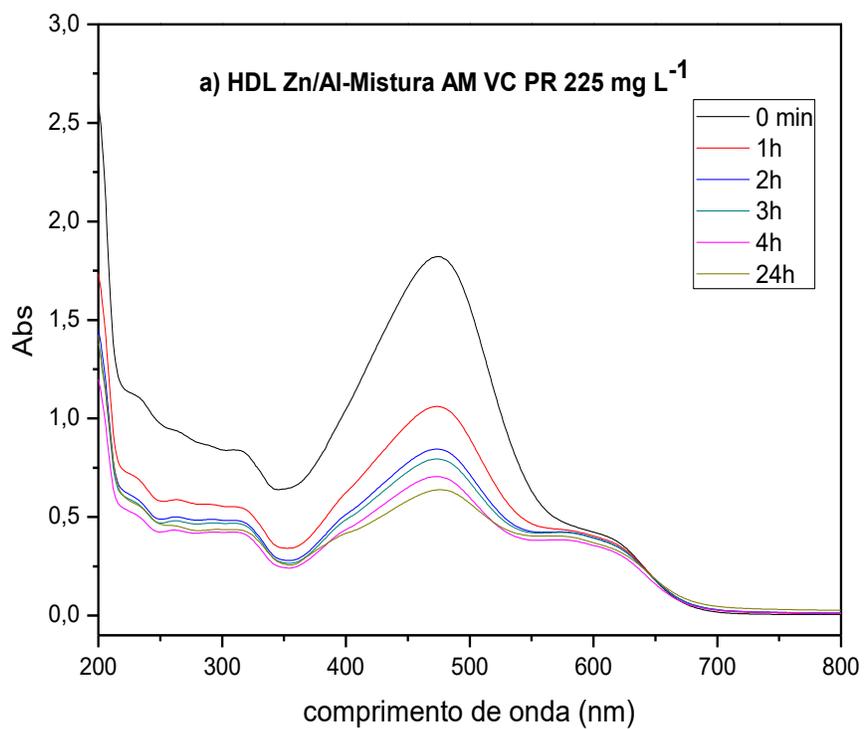
**Tabela 5** - Ensaio de remoção com a mistura de corantes AM PR (40 mg L<sup>-1</sup>) na presença de HDL calcinado

Tempo	Absorbância/ % Remoção	
	HDL	
	Zn/Al	Mg/Al
<b>0</b>	1,39 -	1,39 -
<b>1h</b>	0,10 (93%)	0,92 (34%)
<b>2 h</b>	0,07 (95%)	0,66 (52%)
<b>3 h</b>	0,06 (95%)	0,39 (71%)
<b>18 h</b>	0,07 (95%)	0,38 (72%)

Os valores de remoção, acompanhados por espectroscopia na região do UV-vis, indicam que o HDL Zn/Al apresenta uma capacidade de remoção de 93%, enquanto o HDL Mg/Al adsorveu 34% dos corantes em solução durante 1 hora de cinética de remoção. Os dados indicam que o HDL Zn/Al possui maior capacidade de remoção da mistura contendo dois corantes se comparado ao HDL Mg/Al, nos mesmos tempos de remoção.

Para compreender os processos de remoção dos corantes, realizou-se cinéticas de remoções da mistura dos três corantes, alaranjado de metila (AM), vermelho Congo (VC) e preto remazol (PR), em diferentes concentrações usando os HDLs calcinados sintetizados. As cinéticas de remoção contendo a mistura de três corantes 225 mg L<sup>-1</sup> (75 mg L<sup>-1</sup> para cada corante) usando os HDL Zn/Al e Mg/Al calcinado foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica no UV-vis e são apresentadas na Figura 22. O máximo de absorbância está centrado em 474 nm.

**Figura 22**-Espectros eletrônicos na região do UV-vis: Remoções da mistura de corantes na presença de HDL a) Zn/Al e b) Mg/Al



Os resultados das cinéticas de remoção contendo a mistura de três corantes acompanhadas por espectroscopia eletrônica no UV-vis são apresentados na Tabela 6 a seguir.

**Tabela 6** - Cinéticas contendo a mistura dos corantes AM VC e PR 225 mg L<sup>-1</sup>

Tempo	Absorbância*/ (%Remoção)	
	HDL	
	Zn/Al	Mg/Al
<b>0</b>	1,82 -	1,82 -
<b>1h</b>	1,06 (41,7%)	1,56 (14,5%)
<b>2 h</b>	0,84 (53,7%)	1,27 (30,2%)
<b>3 h</b>	0,79 (56,4%)	1,1 (38,8%)
<b>4 h</b>	0,70 (61,3%)	1,10 (39,5%)
<b>24h</b>	0,63 (65%)	0,05 (96,8%)
<b>48h</b>	0,53 (70%)	0,08 (95,2%)

\*Fator de diluição 1:3

As cinéticas de remoção da mistura dos corantes AM, VC e PR usando os HDLs sintetizados mostraram diferentes comportamentos para cada HDL. A cinética usando o HDL Zn/Al apresenta maiores porcentagens de remoção nos tempos iniciais, se comparado a remoção usando o HDL Mg/Al. Já com 24h de cinética de remoção, os resultados indicam que o HDL Mg/Al exibe uma maior capacidade de remover os corantes em solução, com valores na faixa de 96% de remoção, enquanto o HDL Zn/Al removeu cerca de 65%.

Estudos realizados por Boubakri e colaboradores (2018) utilizando o HDL Mg/Al para a remoção de uma mistura de dois corantes aniônicos, conhecidos como vermelho reativo e azul reativo mostraram uma diminuição da porcentagem de

remoção dos corantes em uma mistura, se comparados as remoções individuais, usando o HDL Mg/Al. Já as remoções da mistura de corantes AM, VC e PR com o HDL Mg/Al sintetizado neste trabalho apresentam porcentagens de remoção acima de 90%, mesmo em concentrações elevadas.

A literatura apresenta vários trabalhos com o uso de hidróxidos duplos lamelares para a remoção de corantes em soluções individuais, mas para o nosso conhecimento poucos trabalhos relatam a mistura de corantes para a remoção com HDLs. Nas condições em que foram realizadas as cinéticas, o HDL Mg/Al sintetizado apresentou uma melhor capacidade de remoção da mistura de três corantes se comparado as remoções usando o HDL Zn/Al, assim, nas condições estudadas o HDL Mg/Al se apresenta com um excelente adsorvente de corantes em misturas, mesmo com uma concentração elevada de corantes.

## 5.4 Capacidades Adsorptivas dos hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al

Os valores para a capacidade máxima adsorptiva para cada cinética de remoção são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Capacidades adsorptivas dos HDLs em diferentes concentrações dos corantes

Concentração dos corantes (mg L <sup>-1</sup> )	Capacidades Adsorptivas (q <sub>e</sub> ) (mg g <sup>-1</sup> )					
	AM		VC		PR	
	Zn/Al	Mg/Al	Zn/Al	Mg/Al	Zn/Al	Mg/Al
10	96,8	73,2	88,5	86,1	102,1	96,2
30	277,2	290,1	319,8	321,2	288,6	183,1
50	525,2	520,5	478,0	555,6	521,3	177,2
75	677,5	542,0	-	740,7	684,3	309,7
100	685,5	575,6	621,4	418,5	303,4	184,1

Os valores de capacidade adsorptiva para a remoção dos corantes em soluções individuais usando os HDL Zn/Al e Mg/Al calcinados são próximos e muitas vezes superior aos valores encontrados na literatura, mesmo frente as concentrações iniciais elevadas dos corantes.

Trabalhos de Li e colaboradores (2016) para a remoção do corante vermelho Congo usando HDL Mg/Al calcinado apresentaram valores de capacidade adsorptiva 143,3 mg g<sup>-1</sup>, no equilíbrio em 24 horas. Zhang e pesquisadores (2014) realizaram estudos de remoção do corante alaranjado de metila usando o HDL Zn/Al modificado com óxido de manganês. Nas remoções usando solução de alaranjado de metila 80 mg L<sup>-1</sup> apresentaram um q<sub>e</sub> de 399,96 mg g<sup>-1</sup> após 24 horas de cinética.

Estudos realizados por Ni e colaboradores (2007) mostraram uso do HDL Zn/Al na proporção (3:1) para a remoção do alaranjado de metila em várias temperaturas e pH 6. Os resultados obtidos apresentaram um q<sub>e</sub> de 181,9 mg g<sup>-1</sup> para as remoções com a concentração inicial de AM 100 mg L<sup>-1</sup>.

Para o corante preto remazol, os tratamentos a de adsorção reportados na literatura usam como adsorventes biomateriais, como o trabalho realizado por Cardoso e colaboradores (2011) que utilizaram um carvão ativado derivado de pinha como adsorvente para remoção do corante preto remazol. A capacidade de remoção ( $q_e$ ) apresentada foi de 446,2 mg g<sup>-1</sup> usando o carvão ativado de pinha preparado a 850°C. Até o momento, para o nosso conhecimento, trabalhos de remoção do preto remazol usando hidróxidos duplos lamelares não foram reportados na literatura.

As capacidades máximas adsorptivas para as remoções da mistura de corantes foram calculadas a partir da Equação 1. Os dados das capacidades máximas adsorptivas são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8** - Capacidades adsorptivas dos HDLs para as remoções da mistura de corantes

HDL	$q_e^*$ (mg g <sup>-1</sup> )					
	Concentração da mistura de corantes** (mg L <sup>-1</sup> )					
	15**	30**	90**	150**	225**	300**
Zn/Al	137,8	294,4	832,7	1257,3	1461,7	1465,4
Mg/Al	143,2	278,6	868,6	1464,5	2179,6	2211,3

\*  $q_e = (C_i - C_f) \cdot V / m$ , sendo  $C_i$  concentração inicial,  $C_f$  concentração final,  $V$  volume e  $m$  massa de HDL

\*\* Ex. 15 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg do AM, 5 mg do VC e 5 mg do PR em 1 litro de solução.

Aos analisar as capacidades adsorptivas em soluções menos concentradas, os HDLs Zn/Al e Mg/Al apresentam capacidades adsorptivas máximas próximas. Observa-se que para os sistemas com as concentrações dos corantes mais elevadas o HDL Mg/Al exibe valores de capacidade adsorptiva superiores se comparado ao HDL Zn/Al. Os dados de remoção da mistura com o HDL Mg/Al sugere que este apresenta uma melhor interação com a mistura de corantes, que favorece a remoção dos corantes em uma mistura.

Estudos de Michels e colaboradores (2013) apresentaram estudos sobre a formação de agregados de corantes azo. Segundo os autores as soluções de corantes em estequiometrias definidas são extremamente sensíveis a adição de íons de magnésio, formando agregados de corantes. Estudos nessa direção precisam ser investigados a fim de compreender o processo de formação dos

agregados em solução e/ou durante o processo de adsorção nos hidróxidos duplos lamelares

Os altos valores de capacidade adsortiva encontrados, como 2179,6 mg.g<sup>-1</sup> para a remoção da mistura de corantes usando o HDL Mg/Al, sugere a formação de agregados de corantes na presença de íons de magnésio e em hipótese poderiam favorecer o processo de remoção das moléculas de corante.

Muitos mecanismos de remoção de contaminantes usando hidróxidos duplos lamelares são apresentados na literatura. Zubair et al. (2017) sintetizaram os HDL Mg/Al, Co/Fe e Ni/Fe para a remoção do corante preto *Eriochrome*. Os autores descrevem que o mecanismo de adsorção do corante nos HDL calcinado por atração eletrostática seguida de ligação química entre os grupos funcionais do corante e a superfície do HDL calcinado

## 5.5 Isotermas de adsorção

Para as cinéticas realizadas com os corantes e os HDL derivados de Zn/Al e Mg/Al, calculou-se as isotermas descritas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, que são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9** - Valores calculados das isotermas de Langmuir e Freundlich para as remoções de corantes

HDL		Modelo da Langmuir				Modelo de Freundlich		
		q <sub>exp</sub>	q <sub>máx</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
Zn/Al	AM	685,5	714,28	1,166	0,982	3,598	0,404	0,423
	VC	612,4	416,66	1,846	0,818	4,518	0,369	0,552
	PR	303,4	303,03	1,1	0,994	7,616	0,380	0,11
Mg/Al	AM	575,6	666,6	0,161	0,642	11,415	0,392	0,100
	VC	418,5	416,66	12	0,999	11,273	0,395	0,048
	PR	184,1	196,07	17	0,920	7,616	0,323	0,557

Os valores calculados das isotermas indicam que nas condições estudadas os dados de correlação linear do modelo de Langmuir é o modelo que melhor descreve o processo de adsorção dos corantes, se comparado aos valores de correlação linear do modelo de Freundlich. Entretanto, observa-se que a cinética

Mg/Al-AM apresentou um menor valor de correção linear, indicando que nas condições estudadas o modelo de Langmuir não é considerado adequado para descrever o processo de adsorção do corante alaranjado de metila.

A Tabela 10 e 11 apresenta os valores calculados do modelo de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de dois corantes com os HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados.

**Tabela 10**-Valores calculados para das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes AM e VC

HDL	Modelo da Langmuir				Modelo de Freundlich		
	$q_{exp}$	$q_{m\acute{a}x}$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
Zn/Al	393,1	370	27	1	-27,10	0,413	0,995
Mg/Al	238,5	50	0,069	0,938	-0,645	0,632	0,945

**Tabela 11**-Valores calculados para a isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes AM e PR

HDL	Modelo da Langmuir				Modelo de Freundlich		
	$q_{exp}$	$q_{m\acute{a}x}$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
Zn/Al	379,1	333,3	0,002	1	-15,33	0,414	0,998
Mg/Al	289,2	243,9	0,003	0,779	-0,617	0,629	0,803

A Tabela 10 e 11 apresentam dos dados dos modelos de isoterma para a remoção da mistura de corantes AM e VC, AM e PR com os HDL sintetizados. Para a remoção da mistura de corantes usando os HDLs Zn/Al e Mg/Al o modelo de Langmuir é o que descreve melhor o sistema de remoção dos corantes, com valores de correlação linear encontrados de 0,938 e 1. Para a remoção do AM e PR (Tabela 11) usando o HDL Mg/Al, o modelo de Freundlich apresentou valores de correlação linear maiores, indicando que a adsorção heterogênea descreve melhor o processo de remoção nas condições estudadas.

A Tabela 12 apresenta os valores calculados dos modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes com os HDL Mg/Al e Zn/Al.

**Tabela 12**-Valores calculados para das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção da mistura de corantes

HDL	Modelo da Langmuir				Modelo de Freundlich		
	$q_{exp}$	$q_{máx}$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
<b>Zn/Al</b>	1465,41	1428	0,269	0,999	2,702	0,394	0,858
<b>Mg/Al</b>	2211,32	2500	0,137	0,965	1,824	0,406	0,606

Os valores calculados são próximos aos valores observados experimentalmente, sendo  $q_{exp}$  2211,3 mg g<sup>-1</sup> para o HDL Mg/Al e 1465 mg g<sup>-1</sup> para o HDL Zn/Al. Com base nos dados observados, o processo de adsorção da mistura de corantes usando os HDLs Mg/Al e Zn/Al pode ser descritos pelo modelo de isoterma de Langmuir, os valores de correção linear encontrados são  $R^2$  igual a 0,965 para o HDL Mg/Al e  $R^2$  igual a 0,999 para o HDL Zn/Al.

Boubakri e colaboradores (2018) utilizaram o HDL Mg/Al-NO<sub>3</sub> para remoção de corantes em solução aquosa. Os autores descrevem que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever o processo de remoção, com valores de correção linear  $R^2$  igual a 0,966 para o corante vermelho reativo e  $R^2$  igual a 0,974 para o corante azul remazol. Os valores de capacidade máxima adsorptiva calculados são próximos aos valores experimentais, sendo  $q_{máx}= 829$  mg g<sup>-1</sup> e  $q_{exp}= 800$  mg g<sup>-1</sup> para o corante vermelho e  $q_{máx}= 960$  mg g<sup>-1</sup> e  $q_{exp}= 910$  mg g<sup>-1</sup> para o corante azul remazol.

Shan e autores (2015) sintetizaram o HDL Mg/Al-CO<sub>3</sub> usado para a remoção dos corantes vermelho reativo e vermelho Congo e vermelho ácido. Os dados das isotermas foram calculados e o modelo que melhor descreve os sistemas de remoção dos corantes é o modelo de Langmuir. Os valores de correlação linear encontrados são  $R^2$  igual a 0,996 para o vermelho reativo,  $R^2$  igual a 0,967 para a remoção do vermelho Congo e  $R^2$  igual a 0,993 para o corante vermelho ácido. Os autores afirmam que os mecanismos de adsorção se baseia nas forças de atração eletrostática na remoção do corante vermelho Congo e no mecanismo de troca iônica.

Sugere-se que o mecanismo de remoção dos corantes em soluções individuais e em misturas de corantes usando os HDL Zn/Al e Mg/Al calcinados se baseiam no processo de reconstrução da estrutura lamelar e de atração eletrostática, e em que a compensação entre as cargas positivas do HDL e as cargas negativas das moléculas de corantes.

## **5.6 Separação dos corantes**

A fim de entender o processo de adsorção da mistura de corantes nos HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados, realizou-se tentativas de processos de possíveis separação dos azocorantes em solução aquosa.

Foram realizados teste de separação dos corantes usando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), no laboratório do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental (GQPA-USP), sob a supervisão Prof. Dr. Renato Freire em que se buscou desenvolver uma metodologia para a separação dos corantes. Os testes indicaram que foi possível uma separação do AM dos corantes VC/PR. Nas condições testadas a separação dos corantes VC e PR não foi possível, sendo necessário estudos complementares para desenvolver uma metodologia de separação dos três corantes em mistura.

Outro estudo preliminar realizado foi a separação dos azocorantes usando a técnica de eletroforese em microchips, realizadas no Laboratório do Grupo de Microfluídica e Eletroforese (GME), sob a supervisão do Prof. Dr. Wendell Coltro no IQ/UFG. Os testes de separação dos azocorantes usando eletroforese em microchips mostram que determinadas soluções, como o ácido acético, é possível a determinação de sinais para cada um dos corantes. Porém, quando analisada a mistura de corantes, nas condições testadas, ainda não foi possível uma separação dos corantes quantitativa, sendo necessários estudos complementares para a separação efetiva.

## 6 Considerações finais/ Próximas etapas-Perspectivas

Os hidróxidos duplos lamelares derivados Zn/Al e Mg/Al sintetizados apresentaram características de compostos lamelares nas caracterizações de difração de raios X, espectroscopia na região do IV e termogravimetria.

As análises de difração de raios X indicam que os HDLs Zn/Al e Mg/Al apresentam um perfil de compostos lamelares, e estes quando usados para a remoção do corante alaranjado de metila apresenta um pico de difração que pode indicar um processo de intercalação de moléculas de corante nas lamelas dos HDL, diferente do perfil encontrado nos HDL Zn/Al e Mg/Al usado para a remoção dos corantes vermelho Congo e preto remazol, sugerindo uma seletividade de corantes durante a remoção.

Já as análises dos HDL recuperados após as cinéticas de remoção observa-se também um diferente perfil de difração para o HDL Mg/Al-mistura de corantes quando comparado ao difratograma do HDL Zn/Al-mistura de corantes, que pode indicar diferentes processos de remoção/adsorção com a troca do HDL, como adsorção por difusão de intrapartícula e quimiosorção.

Os ensaios de remoção usando os HDL calcinados exibem um comportamento favorável para a remoção dos corantes usados no estudo. O HDL Zn/Al apresenta um comportamento favorável em sistemas mais diluídos enquanto os derivados de Mg/Al exibe altos valores de capacidade adsortiva ( $2211,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ) para a remoção da mistura de corantes em altas concentrações, sugerindo a possibilidade de formação de agregados nas remoções da mistura de corantes.

Outras etapas da pesquisa buscam compreender a natureza do processo de remoção, acompanhando as cinéticas de remoção em diferentes temperaturas, remoção dos contaminantes com a variação da força iônica, variação do pH, variação da composição de metais e ânions dos compostos lamelares, a fim de elucidar os mecanismos de remoção dos contaminantes.

## 7 Referências

ABDELKADER, N. B.; BENTOUAMI, A.; DERRICHE, Z.; BETTAHAR, N.; MÉNORVAL, L. C. Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1-3, p. 231-238, 2011.

AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 398-403, 2010.

AHMED, I. M.; GASSER, M. S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide (LDH). **Applied Surface Science**, v. 259, p. 650-656, 2012.

AI, L.; ZHANG, C.; MENG, L. Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 4217- 4225, 2011.

AKSU, Z.; AKIN, A. B. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 184-193, 2010.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381-S3393, 2017.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317-322, 2014.

AOUNI, A.; FERSI, C.; ALI, M. B. S.; DHAHBI, M. Treatment of textile wastewater by hybrid electrocoagulation/ nanofiltration process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 868- 874, 2009.

AUXILIO, A. R.; ANDREWS, P. C.; JUNK, P. C.; SPICCIA, L.. The adsorption behavior of CI Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 2, p. 103-112, 2009.

AYAWEI, N.; ANGAYE, S. S.; WANKASI, D.; DIKIO, E. D. Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of Congo red in aqueous solution. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 5, n. 03, p. 56, 2015.

BARRETO, W. J.; BERNARDINO, N. D.; AFONSO, R. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 568-572, 2011.

BAYRAK, Y.; UZGÖR, R. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption: equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 828-833, 2013.

BHARALI, D.; DEKA, R. C. Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2056 - 2067, 2017.

BOUBAKRI, S.; DJEBBI, M. A.; BOUAZIZ, Z.; NAMOUR, P.; RENAUT, P. J.; AMARA, A. B. H.; TRABELSI-AYADI, M.; GHORBEL-ABID, I.; KALFAT, R. Removal of two anionic reactive textile dyes by adsorption into MgAl-layered double hydroxide in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2018.

CARDOSO N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T. AMAVISCA, C. V. ROYER, B. CUNHA, M. L.; FERNANDES. T. H. M.; PINTO, I.S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, p.92-103, 2011.

CARMEM, Z.; DANIELA, S. Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/eliminations procedures from effluents- a critical overview. **Organic pollutants ten years after the Stockholm convention- environmental and analytical update**. In Tech, 2012.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006

CHAGAS, L. H., FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112-1117, 2012.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S. CHATTERJEE, B. P.; GIHA, A. K.; Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Journal Colloids and surfaces A**, v. 209, p. 146-152, 2007.

CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; COS, A.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. **Journal Hazardous Materials**, v.137, n. 2, p. 998-1007, 2006.

CHEN, L.; LI, C.; WEI, Y.; ZHOU, G.; PAN, A.; WEI, P.; HUANG, B. Hollow LDH nanowires as excellent for organic dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 499-505, 2016.

CHUBAR, N.; GILMOUR, R.; GERDA, V.; MICUSIK, M.; OMASTOVA, M.; HEISTER, K.; MAN, P.; FRAISSARD, J.; ZAITSEV, V. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 245, p.62-80, 2017.

CHUNG, K. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

CREPALDI, E. L.; VALIM J. B. Hidróxidos duplos lamelares, Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, A. M. C.; COSTANTINO, V.R.L. Hidróxidos Duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e interação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v.33, n.1, p. 159-171, 2010.

DARMOGRAI, G.; PRELOT, B.; LAYRAC, G.; TICHIT, D.; MARTIN-GASSIN, G.; SALLES, F.; ZAJAC, J. Study of adsorption and intercalation of orange-type dyes into Mg–Al layered double hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 41, p. 23388-23397, 2015.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSAID, H.; ABEDNNOURI, 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.

EXTREMERA, R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M. R.; BARRIGA, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 392-400, 2012.

FAN, G.; LI, F.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v.43, n. 20, p. 7040- 7044, 2014.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 904-910, 2009.

FERNÁNDEZ, C.; SOLEDAD, M.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1202- 1211, 2010.

FRANCO, J. H. R.; RAMPIREZ, H. R. Z. Decontamination of industrial textile wastewater using photocatalysis. **Dyna**, v. 83, n. 196, p. 80-85, 2016.

GAINI, L. E.; LAKRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 627-632, 2009.

GOMEZ, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, n. 7, p. 1151-1158, 2007.

GUO, X.; YIN, P.; YANG, H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl - LDH/Al (OH)<sub>3</sub> nanosheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 123-133, 2017.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes texteis. **Química Nova**, p. 71-78, 2000.

HASSANI, E. H.; 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.

HORA, P. H. A.; **Síntese, caracterização, propriedades e aplicação dos sistemas Mg-Al, Zn-Al e Mg-Fe**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v.12, n. 11, p. 3191-3198, 2002.

KHAN, A.I.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10196-10205, 2009.

KHAN, S. A.; KHAN, S. B.; ASIRI, A. Toward the design of Zn-Al and Zn-Cr LDH wrapped in activated carbon for the solar assisted de-coloration of organic dyes. **RSC Advances**, v. 6, p. 83196, 2016.

KIM, M. H.; HWANG, C. H.; KANG, S. B.; KIM, S.; PARK, S. W.; YUN, Y. S.; WON, S. W. Removal of hydrolyzed Reactive Black 5 from aqueous solution using a polyethylenimine–polyvinyl chloride composite fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 18-25, 2015.

KUMAR, N.; REDYY, L.; PARASHAR, V.; NGILA, J. C. Controlled synthesis of microsheets of ZnAl layered double hydroxides hexagonal nanoplates for efficient removal of Cr(VI) ions and anionic dye from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1718-1731, 2017.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 2002.

LAFI, R.; CHARRADI, K.; DJEBBI, M. A.; AMARRA, A. B. H., HAFIANE, A. Adsorption study of Congo red from aqueous solution to Mg-Al- layered double hydroxide. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n.1, p. 232-237, 2016.

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**, v. 496, p. 158-166, 2017.

LEI, C.; ZHU, L.; ZHU, B.; JIANG, C.; LE, Y.; YU, J. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr (VI) ions. **Journal of hazardous materials**, v. 321, p. 801-811, 2017.

LI, C.; ZHU, H; SHE, X.; WANG, T.; SHE, F.; KONG, L. Selective removal anionic dyes using poly (N, N-dimethyl amino ethylmethacrylate) functionalized grapheme oxide. **RSC Advances**, v. 6, n.71, p. 67242-67251, 2016.

LI, Z.; YANG, B.; ZHANG, S.; WANG, B.; XUE, B. A novel approach to hierarchical shere-like ZnAl- layered double hydroxides and their enhanced adsorption capability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 26, p. 10202-10210, 2014.

MANDAL, S.; THICHIT, D.; LERNER, D. A.; MARCOTTE, N. Azoic dye hosted in layered double hydroxide: Physicochemical characterization of the intercalated materials. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10980-10986, 2009.

MAHJOUBI, F. Z.; KHALIDI, A.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Zn-Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterization and dye removal properties. **Journal for Science of Taibah University**, v.1, n.1, p.90-100, 2017.

MENG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, Q.; CHU, P. K.; KOMARNENI, S.; LV, F. Anomalous but massive removal of two organic dye pollutants simultaneously. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 54-60, 2016.

MICHELS, R.; SINEMUS, T.; HOFFMANN, J.; BRUTSCHY, B.; HUBER, K. Co-aggregation of two anionic azo dyestuffs at a well-defined stoichiometry. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 28, p. 8611-8619, 2013.

MIJARLILI, M.; NAZARPOOR, K.; KARIMI, L. Eco-friendly of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye. **Journal of Cleaner Production**, v.19, n. 9-10, p. 1045-1051, 2011.

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

MITTAL, A.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; MITTAL, J.; KURUP, L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1-2, p. 229-240, 2007.

MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 28, p. 10744-10766, 2016.

MORIMOTO, K.; TAMURA, K.; IYI, N.; YE, J.; YAMADA, H. Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 9, p. 1037-1045, 2011.

NI, Z. M.; XIA, S. J.; WANG, L. G.; XING, F. F.; PAN, G.X. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 284-291, 2007.

OBEID, L.; BÉE, A.; TALBOT, D.; JAAFAR, S. B.; DUPUIS, V. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, p. 52-58, 2013.

PAHALAGEDARA, M. N.; SAMARAWEERA, M.; DHARMARATHNA, S.; KUO, C. H., PAHALAGERARA, L. R.; GASCÓN, J. A.; SUIB, S. L. Removal of azo dyes: intercalation into sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 17891- 17809, 2014.

- PATRA, A. S.; GHORAI, S.; GHOSH, S.; MANDAL, B.; PAL, S. Selective removal of toxic anionic dyes using a novel nanocomposite derived from cationically modified guar gum and silica nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 127-136, 2016.
- RAMÍREZ-FRANCO, J.; ZEA-RAMÍREZ, H. R. Decontamination of industrial textile wastewater using photocatalysis. **Dyna**, v. 83, n. 196, p. 80-85, 2016.
- REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.
- SAMUEI, S.; REZVANI, Z.; AMANI-GHADIM, A. R. Comparative study of removal of reactive dye by LDHs: The effect of cation variety. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 2, p. 372-381, 2017.
- SANSUK, S.; SRIJARANAI, S.; SRIJARANAI, S. A new approach for removing anionic organic dyes from wastewater based on electrostatically driven assembly. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 12, p. 6477-6484, 2016.
- SANTOS, R. M. M.; TRONTO, J.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight of the aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9998-10009, 2017.
- SHAN, R.; YAN, L.; YANG, Y.; YANG, K.; YU, S.; YU, H.; ZHU, B.; DU, B. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al layered double hydroxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 561-586, 2015.
- TAHAR, A.; CHOUBERT, J. M.; COQUERY, M. Xenobiotics removal by adsorption in the context of tertiary treatment: a mini review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n.8, p. 5085-5095, 2013.
- TANG, A. Y. L.; LO, C. K. Y.; KAN, C. Textile dyes and human health: a systematic and citation network analysis review. **Coloration Technology**, 2018.
- THEISS, Frederick L.; AYOKO, Godwin A.; FROST, Ray L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200-213, 2016.
- TEIXEIRA, T. P. F. Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústrias têxtil. **Dissertação** 2009, UFOP. Ouro Preto, Minas Gerais.
- TICHIT, Didier; COQ, Bernard. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Cattech**, v. 7, n. 6, p. 206-217, 2003.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of Congo red from aqueous solution onto N, O-carboxymethyl-chitosan. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1403-1408, 2008.

YAN, Z.; ZHU, B.; YU, J.; XU, Z. Effect of calcination on adsorption performance of Mg–Al layered double hydroxide prepared by a water-in-oil microemulsion method. **RSC Advances**, v. 6, n. 55, p. 50128-50137, 2016.

YANEVA, Z. L.; GEORGIEVA, N. V. Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 127-146, 2012.

YANG, I.; LIU, X.; JIANG, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, T.; ZHANG, L. The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue in magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 88-96, 2014.

YANG, S.; WANG, L.; ZHANG, X.; YANG, W.; SONG, G. Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 315-321, 2015.

YANG, Z.; WANG, F.; ZHANG, C.; ZENG, G.; TAN, X.; YU, Z.; ZHONG, Y.; WANG, H.; CUI, F. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 83, p. 79415-79436, 2016.

YUAN, D.; ZHOU, L.; FU, D. Adsorption of methyl orange from aqueous solutions by calcined ZnMgAl hydrotalcite. **Applied Physics A**, v. 123, n. 2, p. 146, 2017.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 142-149, 2012.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 22 p. 1039-1043, 2010.

ZHANG, Y. X.; HAO, X. D.; WANG, T.; MENG, Y. X.; HAN, X. MnO<sub>x</sub>-modified ZnAl-LDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 18, p. 6667-6676, 2014.

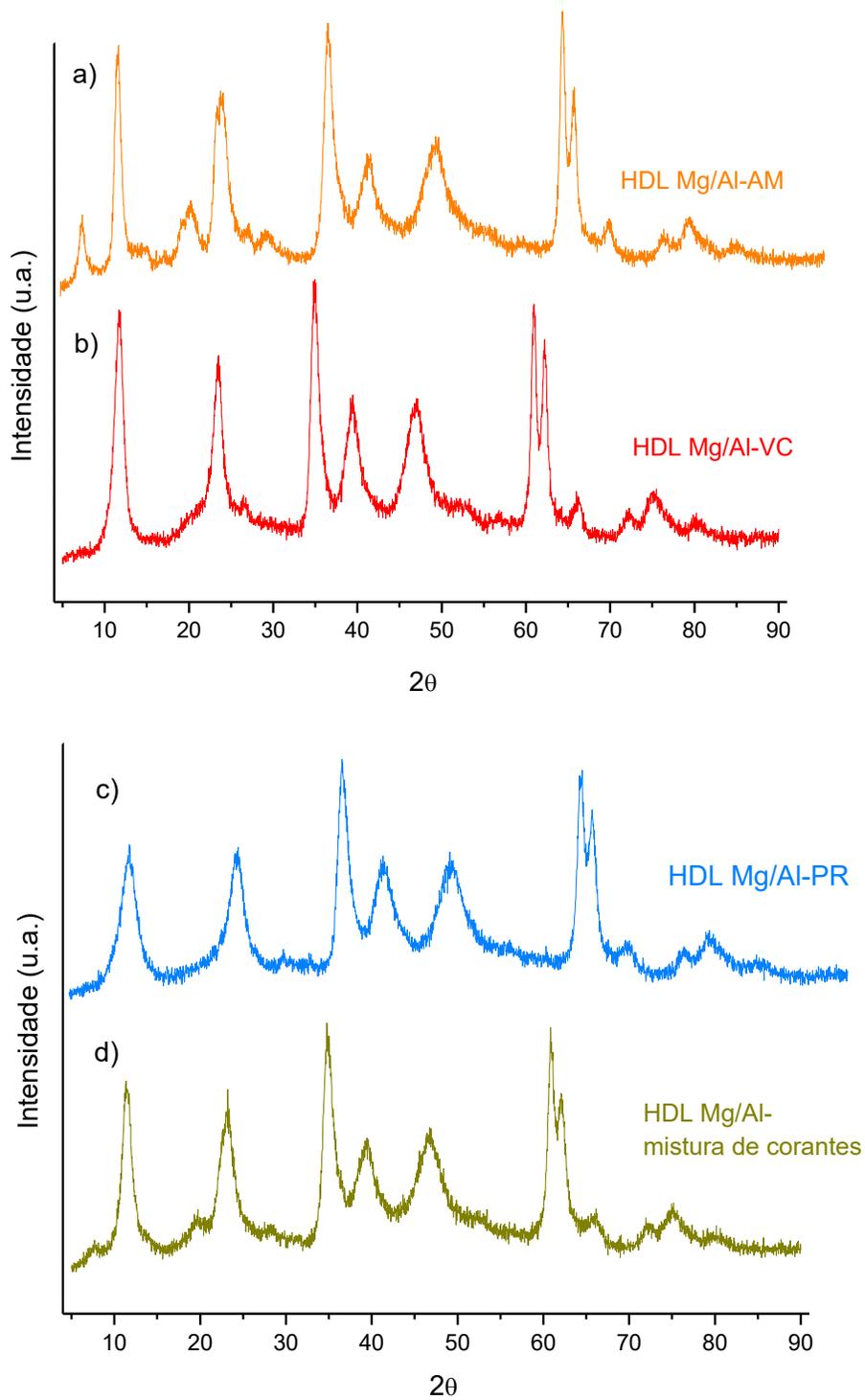
ZHU, M.; LI, Y.; XIE, M.; XIN, H. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 163-171, 2005.

ZUBAIR, M.; DAUD, M.; MCKAY, G.; SHEHZAD, F. Recent progress in layered double hydroxides (LDH) - containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 279-292, 2017.

ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; MANZAR, S. A.; AI-HART, M.; DAUD, M.; MU'AZU, N. D.; HALADU, S. A. Adsorption of eriochrome black 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.

## 8 Anexo A

Figura 23-Difratogramas (a) HDL Mg/Al-AM, (b) HDL Mg/Al-VC, (c) HDL Mg/Al- PR e (d) HDL Mg/Al-mistura de corantes



## 9 Anexo B

Figura 24- Espectro vibracional na região do IV do HDL Zn/Al-mistura de corantes

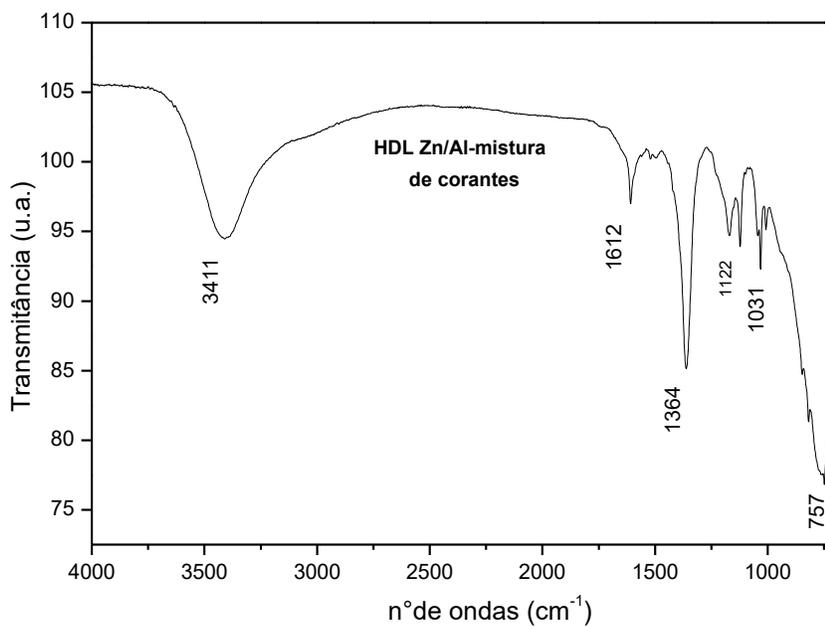
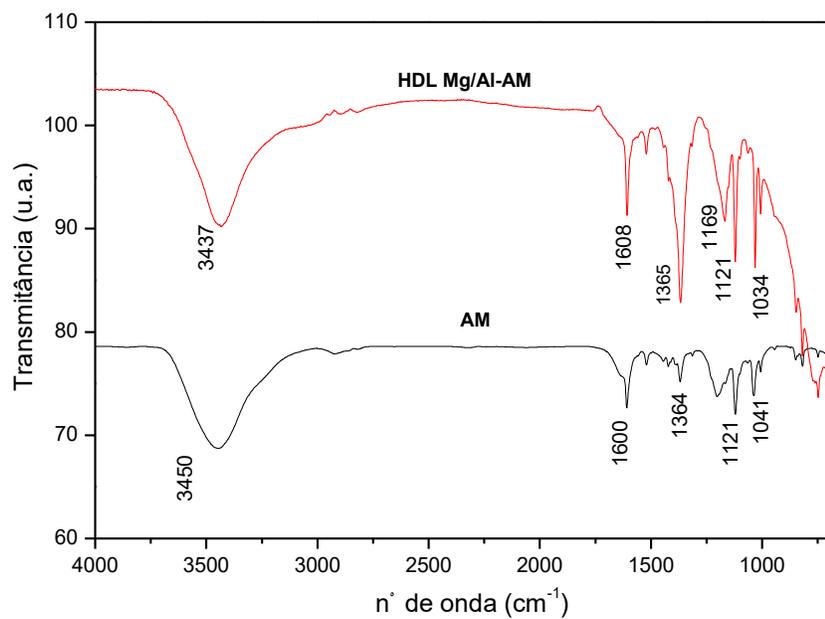
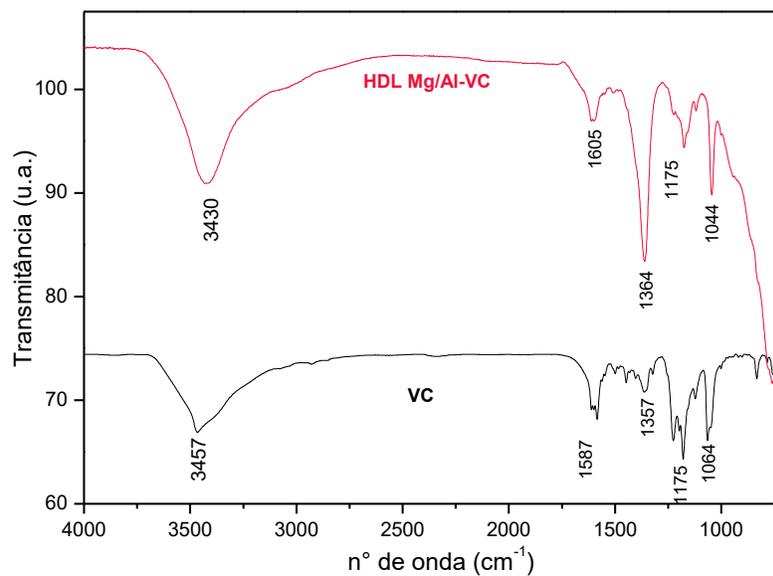


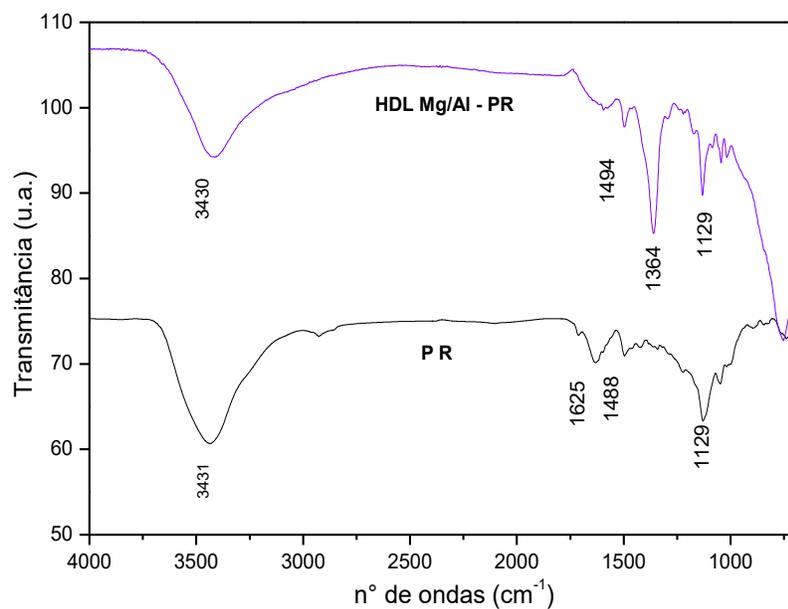
Figura 25- Espectros vibracionais na região do IV do HDL Mg/Al-AM e AM



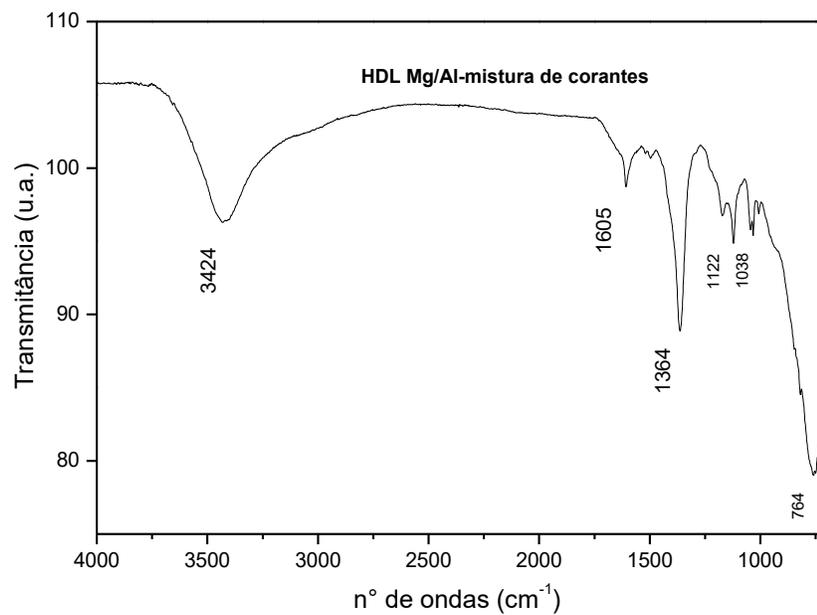
**Figura 26-** Espectros vibracionais na região do IV do HDL Mg/Al-VC e VC



**Figura 27-** Espectros vibracionais na região do IV do HDL Mg/Al-PR e PR



**Figura 28-** Espectro vibracional na região do IV HDL Mg/Al-mistura de corantes



## 10 Anexo C

Figura 29- Termograma do HDL Mg/Al-AM

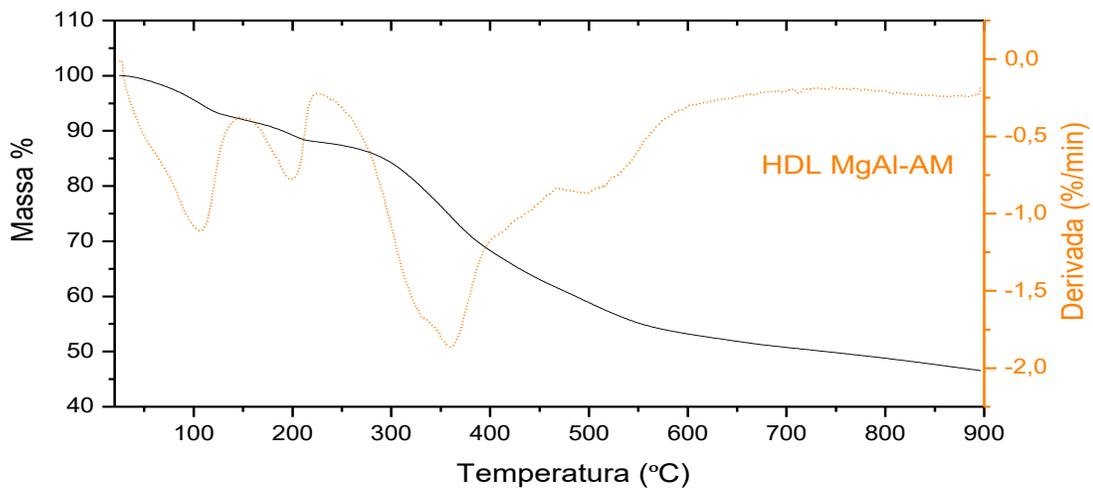
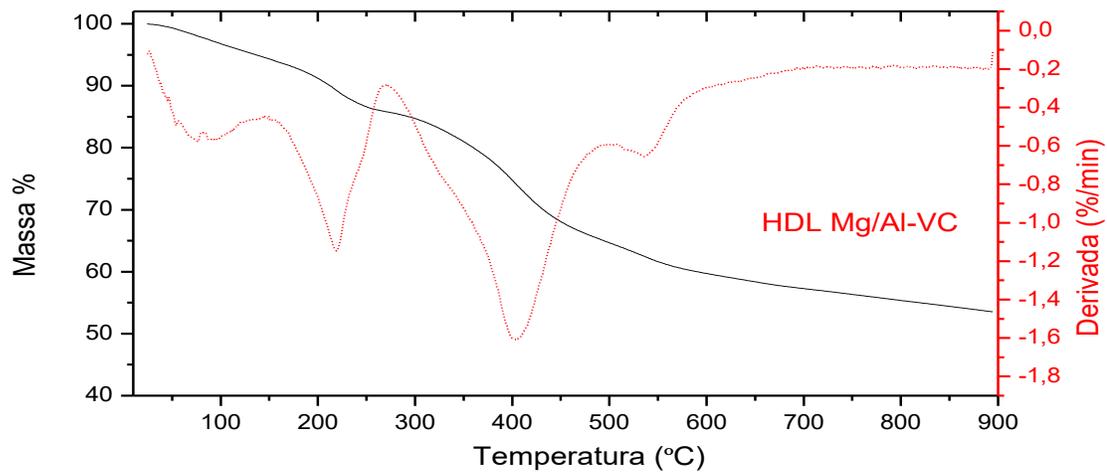
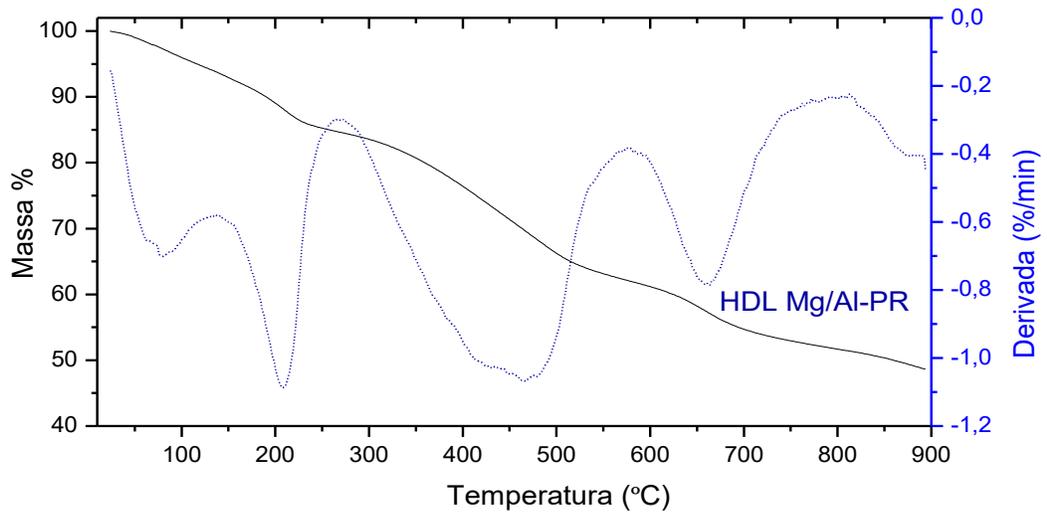


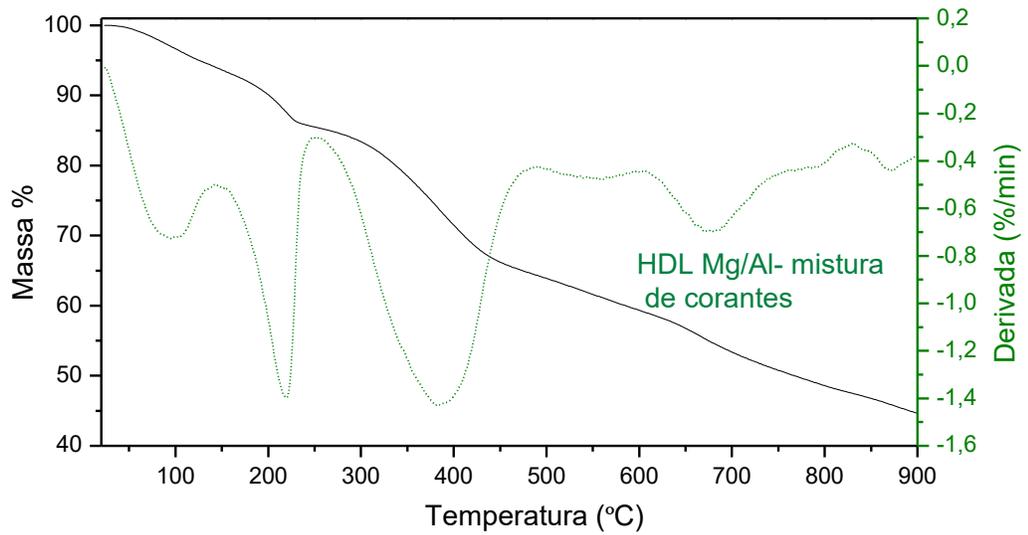
Figura 30- Termograma HDL Mg/Al-VC



**Figura 31-** Termograma HDL Mg/Al-PR

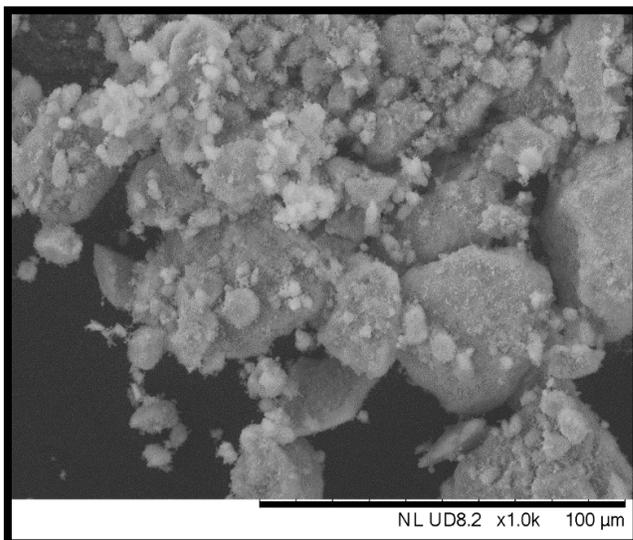


**Figura 32-** Termograma HDL Mg/Al-mistura de corantes



## 11 Anexo D

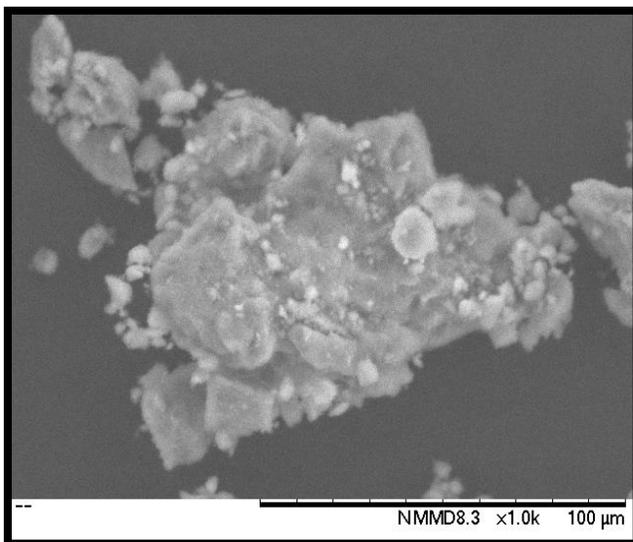
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura HDL Zn/Al-CO<sub>3</sub> (Magnificação 1.000x)



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	38.12	49.82
Zinc	30	K-series	33.25	10.63
Carbon	6	K-series	17.13	29.82
Sodium	11	K-series	6.09	5.54
Aluminium	13	K-series	5.40	4.18
Total:			100.00	100.00

Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura HDL Mg/Al-CO<sub>3</sub> (Magnificação 1.000)

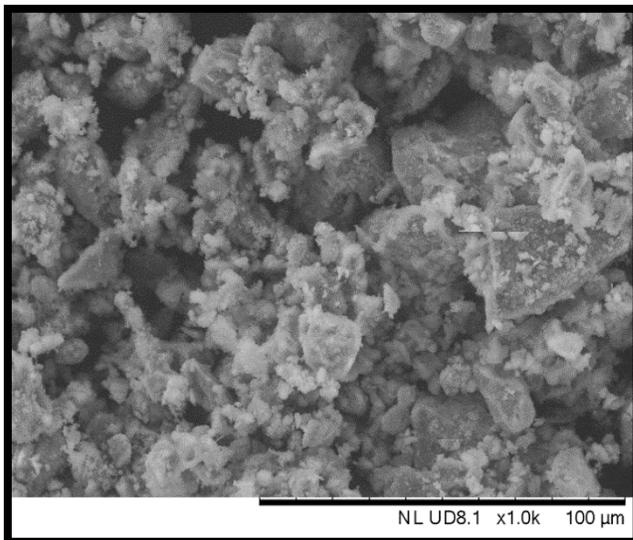


Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	63.49	64.90
Carbon	6	K-series	15.98	21.76
Magnesium	12	K-series	13.44	9.05
Aluminium	13	K-series	7.08	4.29
Total:			100.00	100.00

**Figura 35** - Microscopia eletrônica de varredura dos compostos saturados a) HDL Zn/Al- AM e b) HDL Mg/Al-AM (Magnificação 1.000)

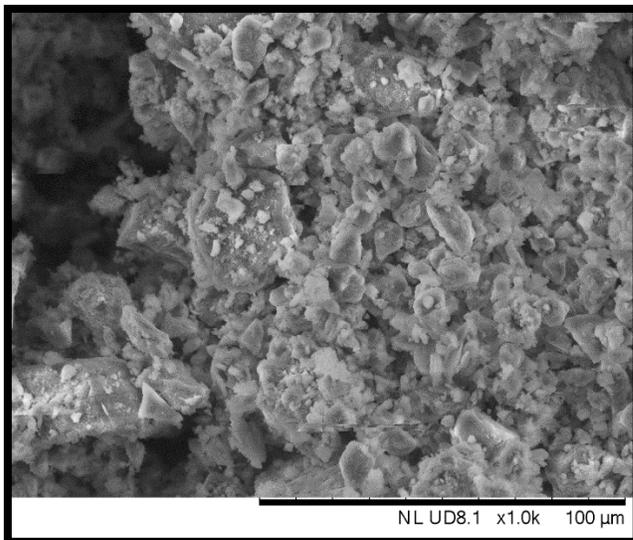
a)



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	58.74	65.68
Magnesium	12	K-series	20.44	15.04
Aluminium	13	K-series	11.15	7.39
Carbon	6	K-series	6.65	9.91
Sodium	11	K-series	1.33	1.04
Chlorine	17	K-series	1.09	0.55
Silicon	14	K-series	0.60	0.39
Total:			100.00	100.00

b)

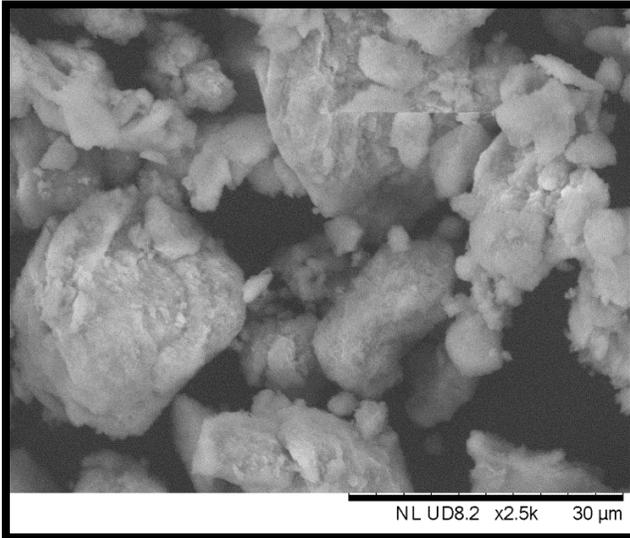


Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	48.75	48.17
Carbon	6	K-series	24.55	32.31
Magnesium	12	K-series	11.50	7.48
Nitrogen	7	K-series	6.28	7.09
Aluminium	13	K-series	5.94	3.48
Sulfur	16	K-series	2.97	1.47
Total:			100.00	100.00

**Figura 36-** Microscopia eletrônica de varredura HDL saturado a) HDL Zn/Al-VC e b) HDL Mg/Al-VC (Magnificação 2.500)

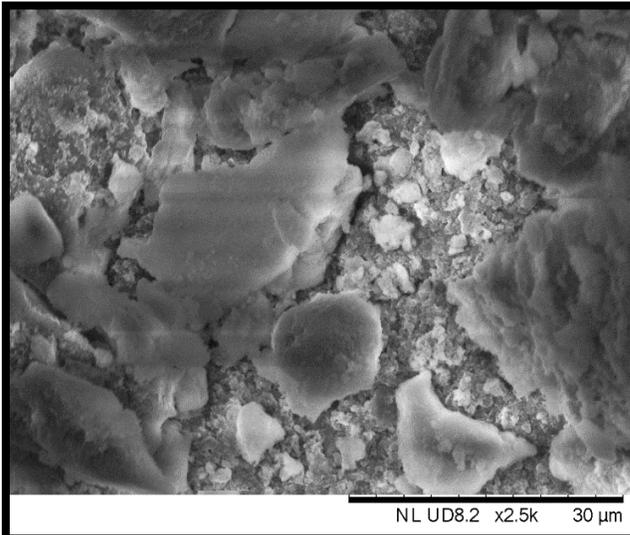
a)



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	48.75	48.17
Carbon	6	K-series	24.55	32.31
Magnesium	12	K-series	11.50	7.48
Nitrogen	7	K-series	6.28	7.09
Aluminium	13	K-series	5.94	3.48
Sulfur	16	K-series	2.97	1.47
Total:			100.00	100.00

b)

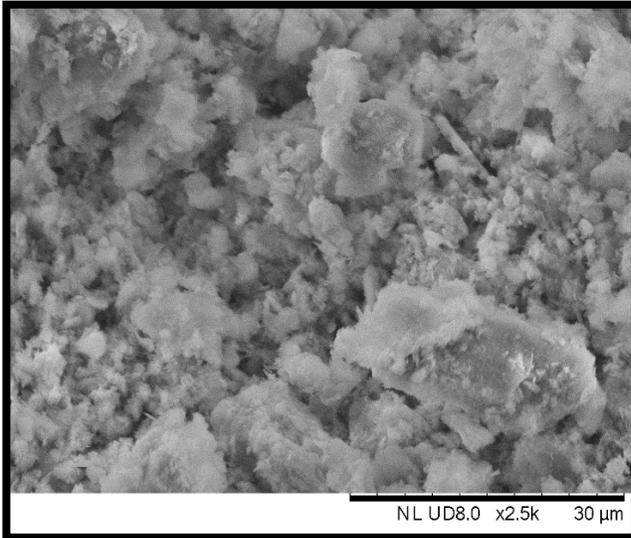


Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	47.97	47.26
Carbon	6	K-series	29.75	39.05
Magnesium	12	K-series	12.99	8.43
Aluminium	13	K-series	7.50	4.38
Sulfur	16	K-series	1.78	0.88
Total:			100.00	100.00

**Figura 37** - Microscopia eletrônica de varredura HDL saturado a) HDL Zn/Al-PR e b) HDL Mg/Al-PR (Magnificação 2.500)

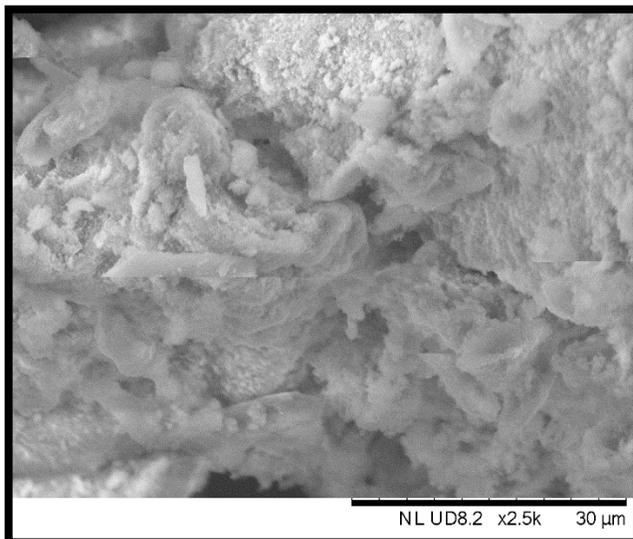
a)



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	41.46	51.85
Zinc	30	K-series	30.15	9.22
Carbon	6	K-series	19.68	32.79
Aluminium	13	K-series	6.03	4.47
Sulfur	16	K-series	2.68	1.67
Total:			100.00	100.00

b)

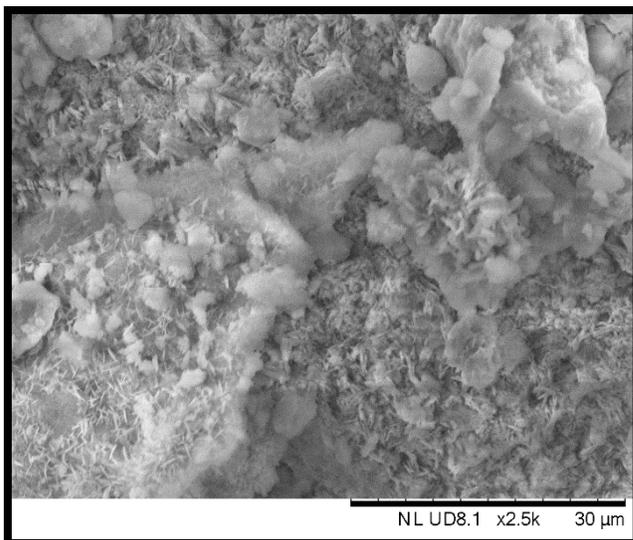


Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	54.58	56.27
Carbon	6	K-series	20.38	27.99
Magnesium	12	K-series	13.14	8.92
Aluminium	13	K-series	7.23	4.42
Sulfur	16	K-series	4.68	2.41
Total:			100.00	100.00

**Figura 38-** Microscopia eletrônica de varredura saturados a) HDL Zn/Al- mistura de corantes e b) HDL Mg/Al-mistura de corantes (Magnificação 2.500)

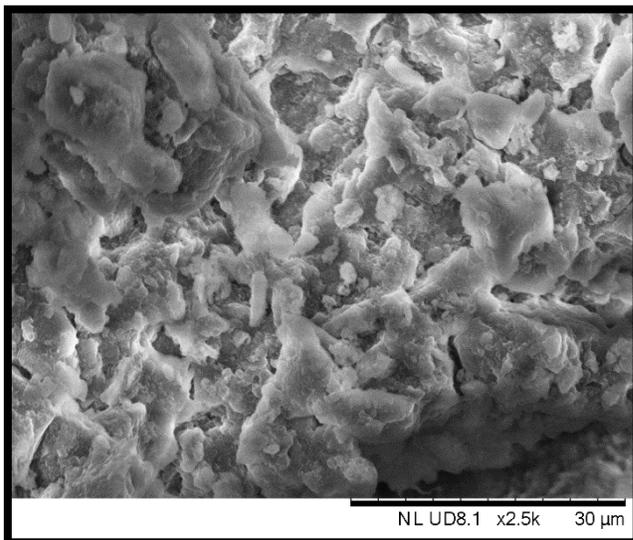
a)



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Zinc	30	K-series	44.47	17.21
Oxygen	8	K-series	19.48	30.81
Carbon	6	K-series	14.73	31.03
Aluminium	13	K-series	12.14	11.38
Sodium	11	K-series	7.44	8.19
Sulfur	16	K-series	1.74	1.37
Total:			100.00	100.00

b)



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Oxygen	8	K-series	56.09	57.77
Carbon	6	K-series	19.21	26.36
Magnesium	12	K-series	14.69	9.96
Aluminium	13	K-series	7.92	4.84
Sulfur	16	K-series	2.09	1.07
Total:			100.00	100.00