

Remoção de vermelho congo e alaranjado de metila usando hidróxidos duplos lamelares derivados de Mg/Al e Zn/Al

Lorranny Oliveira Lemes¹ (PG)*, Renato Rosseto¹ (PQ)

*lorranny.lemes@hotmail.com

Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, BR 153 Km 98, Universidade Estadual de Goiás.

Resumo: O tratamento de efluentes gerados pelo tingimento de tecidos tem recebido a atenção de pesquisadores devido à dificuldade de tratamentos viáveis. A adsorção apresenta-se como uma técnica eficiente para o tratamentos de efluentes e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são considerados como adsorventes em potencial para a remoção de corantes em solução. O presente trabalho teve como objetivo avaliar as capacidades de remoção dos corantes alaranjado de metila e vermelho congo na presença dos HDL derivados de Zn/Al e Mg/Al. As cinéticas de remoção indicaram o HDL Zn/Al tem uma maior capacidade adsorptiva para o corante alaranjado de metila enquanto o HDL Mg/Al exibe maiores valores capacidade adsorptiva para as remoções do vermelho congo. As análises de difração de raios-X de pó mostraram que os HDLs usados para a remoção do alaranjado de metila apresenta picos de difração que sugerem a intercalação de moléculas de corante nas lamelas da matriz inorgânica.

Palavras-chave: Argilas aniônicas. Corantes têxteis. Adsorção.

Introdução

A produção industrial consome um grande volume de água e descarta grandes proporções de efluentes. Nos efluentes industriais são encontrados elementos tóxicos como metais pesados, pesticidas, corantes orgânicos, entre outros. Grandes volumes de água residuais contendo corantes são gerados pelas indústrias de papel, cosméticos, farmacêutica, alimentícia e principalmente têxteis. O tratamento para estes resíduos muitas vezes não são eficientes e possuem alto custo (Li *et al.*, 2014)

O consumo anual dos corantes têxteis é estimado em cerca de 750.000 toneladas ao ano, e desta quantidade cerca de 12% dos corantes 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 em uma grande parte 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 (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Vários métodos para o tratamento de efluentes industriais têm sido desenvolvidos, incluindo tratamento biológico, coagulação, filtração, troca iônica, fotodegradação, processos oxidativo, adsorção, entre outros. Entre estes, o processo

REALIZAÇÃO



de adsorção é considerado um método promissor para o tratamento de águas residuais devido a sua ampla aplicação, versatilidade e viabilidade.

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 estão presentes ânions que promovem a estabilidade das cargas positivas. Os HDL apresentam grande estabilidade, possibilidade de troca iônica, capacidade de incorporação outras moléculas na região interlamelar e de reconstrução (KHAN *et al.*, 2002)

Os HDLs apresentam grande área superficial, possuem uma síntese simples, econômica, possibilidades de combinações de sua composição e alta capacidade de troca iônica e reconstrução, entre outros, tornando-se um composto com grande potencial para no tratamento de remoção de contaminantes (Ai *et al.*, 2011; KHAN *et al.*, 2016)

Material e Métodos

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 0,167 mol de NaOH e 0,0896 mol de Na₂CO₃ em 100 mL de água foi adicionada vagarosamente a uma solução contendo 0,08 mol de MgCl₂.6H₂O e 0,04 mol de AlCl₃.6H₂O em 100 mL de água. 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 x100 mL) e seco a 100°C por 2h. O sólido obtido foi calcinado 500°C por 4 h.

Para a síntese do HDL- Zn/Al utilizou-se o mesmo procedimento descrito acima usando 0,083 mol de NaOH, 0,045 mol de Na₂CO₃ 0,0277 mol de ZnCl₂ e 0,0140 mol de AlCl₃.6H₂O. Os compostos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). As cinéticas de remoção dos corantes alaranjado de metila (AM) de massa molar 327 g.mol⁻¹ e vermelho congo (VC) de massa molar 696 g.mol⁻¹ usando os HDLs Mg/Al e Zn/Al foram realizadas a partir de 100 mL de solução



dos corantes individuais usando 10 mg de HDL calcinado. As cinéticas foram acompanhadas por espectrofotometria eletrônica na região do UV-Vis no espectrofotômetro na Universidade Estadual de Goiás.

Resultados e Discussão

As análises de difração de raios-X apresentaram picos de difração característicos de compostos lamelares. A distância interlamelar calculada para o HDL Zn/Al -CO₃ foi $d=7,58 \text{ \AA}$ e para o HDL Mg/Al-CO₃ foi $d= 7,52 \text{ \AA}$. Estes valores de espaçamento estão próximos aos reportados na literatura, com $d= 7,57 \text{ \AA} - 7,78 \text{ \AA}$ para o HDL Zn/Al-CO₃ e $7,43 \text{ \AA} - 7,60 \text{ \AA}$ para o HDL Mg/Al-CO₃ (SHAN *et al.*, 2015; ZU *et al.*, 2005). Já os difratogramas dos HDLs recuperados após as cinéticas remoção dos corantes indicam que a estrutura lamelar foi reconstruída.

Os difratogramas do HDL Zn/Al após a remoção dos corantes amostram que o plano de difração em ângulos bem próximos a $11,7^\circ$ em 2θ que indicam a reconstrução da estrutura lamelar, bem organizada. O espaçamento lamelar calculado referente aos picos em $7,40^\circ$ em 2θ , para o HDL Zn/Al - AM foi $11,95 \text{ \AA}$ e $12,23 \text{ \AA}$ para o HDL Mg/Al-AM. Alguns trabalhos na literatura indicam que planos próximos a este ângulo de difração sugerem a intercalação de moléculas de corantes na região interlamelar, com o aumento do espaço interlamelar (MORIMOTO *et al.*, 2011; DARMOGRAI *et al.*, 2015)

A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos HDLs apresentaram bandas características em 3392 cm^{-1} atribuídas as hidroxilas e águas de hidratação e a banda fraca na região 1624 cm^{-1} atribuída a moléculas de água interlamelares. Uma banda forte, intensa em 1364 cm^{-1} refere-se aos estiramentos do carbonato e a bandas por volta de 777 cm^{-1} é característica da ligação metal-oxigênio.

Os resultados das cinéticas de remoção de cada corante: alaranjado de metila (AM), vermelho congo (VC) (30 mg.L^{-1}), com os HDLs calcinados, estão dispostos na Tabela 1. 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 em duas horas de cinética.


Tabela 1. Ensaios de remoção com corantes 30 mg.L⁻¹

Tempo	Absorbância / % remoção			
	Alaranjado de Metila		Vermelho Congo	
	Mg/Al	Zn/Al	Mg/Al	Zn/Al
0	2,16	2,16	0,93	0,93
	-	-	-	-
30	1,777 (18%)	0,62 (70%)	0,73 (22%)	0,82 (12%)
2h	1,67 (22%)	0,02 (99%)	0,48 (48%)	0,72 (23%)
4h	1,69 (25%)	0,02 (99%)	0,36 (61%)	0,58 (37%)
q _e *	75,5 mg.g ⁻¹	290,5 mg.g ⁻¹	202,6 mg.g ⁻¹	123,8 mg.g ⁻¹

*q_e= (C₀-C_e) V/m sendo C₀ e C_e as concentrações inicial e no tempo em estudo, m é a massa do HDL utilizado, e V é o volume da solução.

As remoções do corante vermelho congo mostram que o HDL Zn/Al apresentou uma menor remoção se comparada com HDL Mg/Al, 23% e 48% respectivamente, em duas horas de cinética (Tabela 1). Ni e colaboradores (2007) realização a remoção do AM usando o HDL Zn/Al (3:1) calcinado e seus resultados mostram uma capacidade adsortiva de 181,8 mg.g⁻¹. Já os trabalhos de Li e pesquisadores (2016) sintetizaram o HDL Mg/Al calcinado a 700°C/3,5 h para a remoção do vermelho congo. Os resultados da pesquisam mostram que o HDL calcinado apresentou um q_e= 143,3 mg.g⁻¹, enquanto o HDL hidratado um q_e=129mg.g⁻¹. Trabalhos realizados por Huang e colaboradores (2017), sintetizaram o HDL Co/Al para a remoção de alaranjado de metila (aniônico) e o corante eosina B (catiônico). Considerando as análises de DRX, os autores sugerem que o alaranjado de metila é capaz de intercalar na estrutura lamelar devido ao seu menor tamanho, quando comparado ao corante catiônico.

Os resultados indicam que os compostos sintetizados exibem altos valores de capacidade de remoção, quando comparado aos dados já reportados pela literatura. Por outro lado, as cinéticas estudadas sugerem que o HDL Zn/Al pode apresentar uma maior facilidade para a remoção do corante alaranjado de metila enquanto o HDL Mg/Al apresenta uma melhor remoção para o corante vermelho congo, em 4 horas de remoção.



Considerações Finais

A remoção de corantes em solução aquosa usando os hidróxidos duplos lamelares como adsorventes eficientes. 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 alaranjado de metila apresenta um pico de difração que pode indicar um processo de intercalação.

Os próximos passos do trabalho visa a elucidar o processo de remoção dos corantes, sendo por adsorção e/ou intercalação com HDL Zn/Al e Mg/Al, a fim de entender os fatores que interferem no processo de remoção dos contaminantes usando as matrizes inorgânicas.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás, CAPES e PROBIP/UEG.

Referências

- 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.
- HUANG, Peipei et al. Size-selective adsorption of anionic dyes induced by the layer space in layered double hydroxide hollow microspheres. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 8, p. 1550-1555, 2017.
- 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.
- LI, Z.; YANG, B.; ZHANG, S.; WANG, B.; XUE, B. A novel approach to hierarchical shere-like ZnAl- layered double hydroxides and theis enhanced adsorption capability. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2, n. 26, p. 10202-10210, 2014.
- LI, C.; ZHU, H; SHE, X.; WANG, T.; SHE, F.; KONG, L. Selective removal anionic dyes using poly (N, N-dimethyl amino ethylmethacrylate) functionalized graphene oxide. **RSC Advances**, v. 6, n.71, p. 67242-67251, 2016.
- MORIMOTO, Kazuya et al. 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.