

Avaliação de Hidróxidos Duplos Lamelares Ternários Derivados de ZnCuAl na Remoção de Corante Azo

Amanda Leonel Silva, Graduanda em Química Industrial, UEG/CET, amanda.silva@aluno.ueg.br
Maria Eliza Medrado Santos, Graduanda em Química Industrial, UEG/CET, mimimedrado2@gmail.com
Nubia de Deus dos Reis Almeida, Mestranda, UEG/CET, nubiadeus@yahoo.com.br
Renato Rosseto, Doutor, UEG/CET, renato.rosseto@ueg.br

Resumo:

Este trabalho aborda a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) derivados de Zn/Al e Zn/Cu/Al, aplicados à remoção de corante azo em solução aquosa. Os materiais foram obtidos por coprecipitação, a partir da reação de sais metálicos com hidróxido ou bicarbonato de sódio, a 80 °C e pH constante. A caracterização foi feita por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (IV), com o objetivo de confirmar a estrutura lamelar e identificar grupos funcionais. A eficiência adsorptiva foi avaliada por experimentos em batelada, utilizando alaranjado de metila como contaminante modelo e análise por UV-vis. Os HDLs mostraram taxas de remoção superiores a 95%, com destaque para o ZnCuAl sintetizado com NaHCO_3 , que apresentou remoção quase total. Os resultados indicam que pequenas variações na composição e nas condições de síntese influenciam significativamente a eficiência dos materiais, evidenciando seu potencial como adsorventes no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Compostos lamelares; Efluentes têxteis; Adsorção; Trocadores aniônicos

INTRODUÇÃO

O crescimento industrial nas últimas décadas intensificou a liberação de efluentes químicos nos corpos hídricos, sobretudo de corantes provenientes das indústrias têxtil, alimentícia e cosmética. Esses compostos são altamente solúveis em água, recalcitrantes e tóxicos, podendo comprometer a qualidade dos recursos hídricos, afetar a biodiversidade aquática e oferecer riscos à saúde humana (DU et al., 2021). Diante dessa problemática, torna-se essencial o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas contaminadas, que sejam eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis.

Embora existam diversos métodos para a remoção de contaminantes em meio aquoso, a grande maioria deles apresentam limitações relacionadas ao alto custo, à complexidade operacional ou à geração de resíduos secundários. Nesse cenário, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) surgem como uma alternativa promissora, pois reúnem características como baixo custo de produção, facilidade de regeneração e excelente desempenho na adsorção de poluentes, especialmente em soluções aquosas (CUNHA et al., 2010; WANG; O'HARE, 2012).

Os HDL são materiais inorgânicos com estrutura cristalina bidimensional, composta por camadas de hidróxidos metálicos intercaladas por ânions e moléculas de água, conferindo-lhes elevada capacidade de troca iônica e adsorção de espécies negativas (CUNHA et al., 2010). Essa estrutura flexível, formada por cátions como Zn^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} , permite a organização de uma rede de camadas que favorece a interação com diversos contaminantes, incluindo corantes sintéticos, fármacos e espécies metálicas (CREPALDI; VALIM, 1998; ZHANG et al., 2020).

Dentre as metodologias de obtenção desses materiais, o método de coprecipitação em meio aquoso se destaca por sua simplicidade e aplicabilidade em escala laboratorial. No entanto, ajustes em parâmetros como composição metálica e base precipitante podem interferir diretamente na estrutura final do HDL e, conseqüentemente, em sua eficiência adsorptiva (AJIBOYE et al., 2021).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de HDL derivados de Zn/Al e Zn/Cu/Al, utilizando diferentes bases precipitantes, NaOH e NaHCO_3 , avaliando a estrutura dos

materiais obtidos e sua aplicação na remoção do corante alaranjado de metila em solução aquosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os HDL derivados de Zn, Cu e Al foram sintetizados para empregar o método de coprecipitação em meio aquoso a pH constante igual a 8. Essencialmente, uma solução aquosa contendo os cátions metálicos (Zn^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+}) e uma solução alcalina (NaOH ou $NaCO_3$) foram adicionadas simultaneamente gota-a-gota a um lastro de água sob agitação constante à temperatura ambiente. Após as adições, o meio reacional foi mantido sob agitação a 80°C por até 24 h. Os sólidos foram separados por centrifugação, lavados com água deionizada e secos a 80°C por 18 h. O Quadro 1 sumaria os reagentes utilizados para os HDL com as respectivas proporções molares.

A caracterização dos HDL foi realizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (IV) no equipamento Perkin Elmer Frontier, utilizar pastilhas de KBr. Já as análises de difração de raios X em pó (DRX) foram conduzidas com o difratômetro Bruker D2 Phaser. Todas as caracterizações foram realizadas no Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG (CAiTec/UEG). Para os estudos de adsorção, 25 mg de HDL foram dispersos em 100 mL de uma solução aquosa de alaranjado de metila a 30 mg L⁻¹. Amostras foram coletadas em diferentes tempos (15 min, 30 min, 1 h, 24 h e 48 h), centrifugadas e analisadas por espectroscopia no UV-vis, acompanhando a evolução da banda em 460 nm. A porcentagem de remoção foi calculada a partir da razão entre a concentração final, após o tratamento, e a concentração inicial, expressa como uma fração em termos percentuais.

Quadro 1. Sínteses dos HDL preparados e avaliados neste trabalho.

HDL (Proporção molar)	Reagentes de partida	Aspecto do produto final
HDL-1-NaOH ZnAl (2:1)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e NaOH	Sólido branco
HDL-2-NaOH ZnCuAl (1,75:0,25:1)	$ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3$ e NaOH	Sólido azul
HDL-3-NaHCO ₃ ZnAl (2:1)	$ZnCl_2$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e $NaHCO_3$	Sólido branco
HDL-4-NaHCO ₃ ZnCuAl (1,75:0,25:1)	$ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3$ e $NaHCO_3$	Sólido cinza

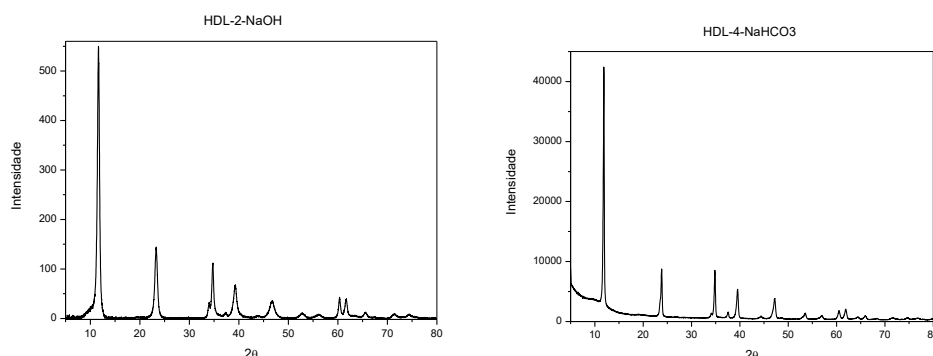
RESULTADOS

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV) foram realizadas para os HDL sintetizados, visa à identificação das principais bandas vibracionais. Todos os materiais apresentaram uma banda larga em torno de 3400 cm⁻¹, atribuída à vibração de estiramento dos grupos hidroxila (O–H). Foram observadas bandas na região de 1300 a 1500 cm⁻¹, compatíveis com modos de estiramento dos ânions intercalados, como carbonatos. Além disso, todos os espectros apresentaram bandas abaixo de 800 cm⁻¹, associadas às ligações metal-oxigênio (M–O). As bandas estiveram presentes em todas as amostras, com pequenas variações de intensidade e posição, dependendo da composição.

As análises de DRX dos HDL sintetizados apresentaram picos característicos de materiais com estrutura lamelar. Todos os difratogramas exibiram reflexões em baixo ângulo, com destaque para o pico 2θ em aproximadamente 11,50°, atribuído ao plano basal (003). No HDL-1-NaOH ZnAl (2:1), foram observadas difrações em 2θ próximos a 24°, 35°, 40°, 47° e 62°. Os demais HDL apresentaram padrão análogo, com variações discretas nas intensidades e posições dos picos. Os dados obtidos são consistentes com a literatura quanto à presença da fase lamelar

característica dos HDL. A figura 1 ilustra os DRX para os HDL-2 e HDL-4, a título de exemplificação.

Figura 1. Difratomogramas de raios X obtidos para os HDL ternários derivados de ZnCuAl (1,75:0,25:1): a) HDL-2-NaOH, b) HDL-4-NaHC



Fonte: autoria própria.

As taxas de remoção do alaranjado de metila pelos HDL preparados seguem sumariadas no Quadro 2.

Quadro 2. Eficiência de adsorção dos HDL preparados frente ao corante alaranjado de metila.

Tempo (h)	% remoção*			
	HDL-1-NaOH ZnAl (2:1)	HDL-2-NaOH ZnCuAl (1,75:0,25:1)	HDL-3-NaHCO ₃ ZnAl (2:1)	HDL-4-NaHCO ₃ ZnCuAl (1,75:0,25:1)
0,25 (15min)	68,1	68,1	55,2	67,6
0,50 (30min)	92,4	95,3	72,9	96,2
1	92,9	96,3	80,5	96,7
24	94,3	98,6	88,1	98,6

*Absorbância máxima em λ 460 nm para o alaranjado de metila a 30 mg L⁻¹ igual a 2,1. Erro da leitura: $\pm 2\%$.

DISCUSSÃO

Os resultados indicam que a incorporação de íons Cu²⁺ à estrutura dos HDL (HDL-2-NaOH e HDL-4-NaHCO₃) promoveu um incremento significativo na capacidade adsorptiva dos materiais, com as maiores taxas de remoção já nos instantes iniciais da adsorção, 30 min, atingindo aproximadamente 99 % de remoção após 24 h. A introdução do cobre à matriz inorgânica acentua a adsorção possivelmente em função de modificações na densidade de carga superficial e na afinidade eletrônica pelas moléculas do corante (BHARALI e DEKA, 2017).

Paralelamente, a substituição do NaOH por NaHCO₃ como agente precipitante revelou-se vantajosa, não apenas por viabilizar a utilização de um reagente de menor custo e livre de controle regulatório, mas também por permitir um controle mais preciso do pH do meio reacional durante as sínteses. Essa alteração favoreceu a formação de materiais com maior homogeneidade estrutural e, conseqüentemente, com desempenho superior nos ensaios de adsorção. Tais evidências ressaltam o potencial dos HDL modificados como adsorventes

eficientes, aliados a estratégias de síntese mais sustentáveis e compatíveis com processos de escala industrial.

CONCLUSÕES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) sintetizados neste estudo demonstraram elevado desempenho na remoção do corante alaranjado de metila em solução aquosa, atingindo taxas de remoção superiores a 95% após 24 horas de contato. Dentre os materiais avaliados, destacou-se o HDL ternário ZnCuAl (1,75:0,25:1) precipitado com bicarbonato de sódio (HDL-4-NaHCO₃), que alcançou remoção de até 98,6%, superaram os demais adsorventes inclusive nos primeiros 30 minutos de ensaio.

O uso de NaHCO₃ permitiu melhor controle do pH na etapa de coprecipitação, o que favoreceu a cristalinidade do material, evidenciado pela análise de DRX em pó. Ademais, a substituição do NaOH por NaHCO₃ revelou-se não apenas eficiente em termos de performance, mas também vantajosa do ponto de vista operacional e regulatório, uma vez que o bicarbonato de sódio é um reagente não controlado, de menor custo e com maior facilidade de manuseio em processos industriais. Embora ainda preliminares, os resultados deste estudo apontam perspectivas promissoras para a aplicação dos HDL ZnCuAl na remoção de corantes em meio aquoso.

AGRADECIMENTOS

A.L.S. agradece a bolsa à PrP/UEG pela bolsa de iniciação científica (PBIC/UEG), N.D.R.A à bolsa CAPES, CaiTEC/UEG, R.R. agradece a PrP/UEG (Plataforma Institucional de Pesquisa e Inovação em Segurança Hídrica chamada 04/2024).

REFERÊNCIAS

- AJIBOYE, T. E. et al. Efeitos da composição metálica e do precipitante na estrutura e na eficiência adsorvente de hidróxidos duplos lamelares. *Journal of Hazardous Materials*, v. 413, p. 125–133, 2021.
- BHARALI, D.; DEKA, R. C. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A*, v. 525, p. 64–76, 2017.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. C. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, v. 33, n. 7, p. 1595–1606, 2010.
- DU, T. et al. Unraveling the role of salinity in anammox-based nitrogen removal processes via data analysis from the literature and experimental validation. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 7, p. 2295–2306, 2021.
- WANG, Q.; O'HARE, D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 7, p. 4124–4155, 2012.
- ZHANG, X. et al. Adsorption of heavy metals by L-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 562, p. 149–158, 2020.