

# Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidrocalumita como adsorvente

*Treatment of Food Industry Effluent with the use of Hidrocalumita as Adsorbent*

**Fernando Pereira de Sá**

fernando.fpsa@ifg.edu.br

**Liliane Magalhães Nunes**

lilianemnunes@gmail.com

**Elisangela Cardoso de Lima Borges**

elisangela.borges@ifg.edu.br

## Resumo

*A remoção do colorido das águas naturais é um dos grandes problemas ambientais, uma vez que estes corantes são de difícil degradação devido a sua estrutura complexa e origem sintética. No entanto, com o aumento do rigor da legislação ambiental e devido às pressões da comunidade, tal problema precisa ser sanado, com o uso de tecnologias que sejam eficientes e economicamente viáveis. Neste estudo foi utilizado o adsorvente hidrocalumita (HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>), sintetizada pelo método de coprecipitação em pH variável, para adsorção de corantes sintéticos alimentícios, amarelo crepúsculo e azul brilhante. O HDL foi caracterizado por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, área superficial e volume de poros. Os resultados mostraram que para o corante azul brilhante, uma dosagem de 2° g/L de hidrocalumita já é suficiente para remover mais de 90% de sua coloração, atingindo 99% de eficiência com apenas 5° g/L. Todavia, para o amarelo crepúsculo essa mesma dosagem só remove 45% do corante, sendo necessária uma dosagem de 10° g/L para atingir 98% de eficiência. Observou-se também que a cinética de adsorção para os dois corantes ocorre de forma diferente, tendo em vista que a adsorção é mais rápida para o azul brilhante em relação ao amarelo crepúsculo.*

Palavras-Chave: *adsorção; corantes alimentícios; hidrocalumita; efluentes.*

## Introdução

Os efluentes oriundos de indústrias intensas colorações, são importantes de alimentos, devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas fontes de poluição dos corpos d'água, pois diminui a transparência da água e

a penetração da luz solar, provoca a depleção de oxigênio e, conseqüentemente interfere no processo fotossintético da biota aquática, principalmente nas imediações do ponto de emissão (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010; ZAHRIM; TIZAOUI; HILAL, 2010; HAQUE; JUN; JHUNG, 2011; ZHANG et al., 2012b). Assim, torna-se necessário remover estes materiais, antes de serem misturados aos ambientes aquáticos naturais e despoluídos (SHEN et al., 2009).

Neste sentido, várias tecnologias vêm sendo propostas: biológicas, físicas e químicas. Por causa dos custos elevados, muitos destes métodos não têm sido aplicados em grande escala nas indústrias (GHOREISHI; HAGHIGHI, 2003). No momento, não há um processo simples capaz do tratamento adequado, sobretudo, devido à natureza complexa dos efluentes (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008a).

O tratamento biológico é, muitas vezes, a alternativa mais econômica em comparação com processos físicos e químicos. No entanto, a sua aplicação é frequentemente limitada devido a restrições técnicas. Requer grandes áreas e é limitado pela sensibilidade com a variação do efluente, bem como a toxicidade de alguns produtos químicos, e menos flexibilidade na concepção e funcionamento (BHATTACHARYYA; SARMA, 2003).

Diferentes métodos físicos são utilizados, tais como membrana de filtração, processos de nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise e técnicas de adsorção. Os métodos químicos incluem coagulação ou floculação, floculação-precipitação com  $\text{Fe(II)/Ca(OH)}_2$ , métodos de oxidação convencionais com agentes oxidantes (ozônio) ou processos eletroquímicos. Estes métodos são caros, e, apesar dos corantes serem removidos, a acumulação de lodo concentrado gera um outro problema para eliminação. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária surgir por causa da utilização de produtos químicos em excesso.

O tratamento de efluentes, utilizado pela maioria das indústrias, consiste basicamente em processos físico-químicos (adsorção, coagulação e/ou precipitação) seguido de tratamento biológico, por meio de lodo ativado (KUNZ et al., 2002). Os processos físico-químicos permitem certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes promovem apenas uma transferência de fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido.

Diante desta delicada situação, há a necessidade urgente de técnicas e metodologias alternativas para a remediação de ampla quantidade de resíduos, que sejam rápidas, eficientes e

de baixo custo. No presente trabalho propôs-se a utilização de hidrocalumita HDL-CaAl-NO<sub>3</sub> para tratamento de efluente sintético contendo os corantes alimentícios amarelo crepúsculo e azul brilhante.

## Adsorção

A adsorção pode ser enunciada, de maneira bastante simplificada, como um processo no qual uma espécie química (adsorvato) na fase gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido (adsorvente). Esta técnica tem mostrado ser uma excelente maneira de tratar efluentes de resíduos industriais, oferecendo vantagens significativas, como o baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência, em comparação com os métodos convencionais, especialmente do ponto de vista econômico e ambiental (PURKAIT et al., 2007; SANTOS; BOAVENTURA, 2008). Como consequência tem se tornado um dos processos mais utilizados para tratamento de uma grande variedade de poluentes, sendo também muito eficiente na remoção de corantes de soluções aquosas.

O processo de adsorção em fase líquida ocorre quando há o contato desta fase com a superfície de um sólido, resultando em uma transferência de massa do meio líquido para a vizinhança da interface (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Quando a concentração de uma substância aumenta em uma interface, ocorre o que se denomina de adsorção positiva; quando a concentração desta substância diminui na região de interface, tem-se uma adsorção negativa. Isto acontece devido à habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas, por isso é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes.

A classificação do processo de adsorção física ou química, ou, respectivamente, fisissorção ou quimissorção, é feita a partir das forças envolvidas na interação entre o adsorvato e o adsorvente, e pelo valor da energia envolvida no fenômeno. A fisissorção é causada por forças intermoleculares relativamente não específicas (por exemplo, forças de Van der Waals) e não implica numa mudança significativa nos padrões orbitais eletrônicos das espécies envolvidas. A quimissorção é devido às forças de valência como as que operam na formação de compostos químicos, e, muitas vezes, leva à reconstrução completa da superfície do substrato. Em ambos os casos, a deformação mecânica do substrato ocorre, o que afeta inversamente a adsorção, bem como a interação entre adsorvatos.

A adsorção de corantes em adsorventes porosos pode envolver as

seguintes etapas: difusão das moléculas de corante da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite); adsorção das moléculas do corante na superfície externa da partícula através de interações moleculares; difusão das moléculas do corante da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva) e adsorção no interior da partícula (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002). Após a escolha do adsorvente, a próxima etapa para elucidar o processo de adsorção é o estudo de equilíbrio. Os dados de equilíbrio descrevem como os corantes interagem com o material adsorvente, sendo críticos para a otimização do uso de adsorventes (CRINI; BADOT, 2008).

## Adsorventes

Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm estudado a adsorção de corantes utilizando diferentes adsorventes, tais como a remoção de ácido escarlate, azul turquesa e índigo carmim por organo-bentonita (SHEN et al., 2009), vermelho brilhante reativo, laranja IV e alaranjado de metila por MCM-41 funcionalizada (membro da família das peneiras moleculares mesoporosas M41S) (QIN; MA; LIU, 2009), amarelo reativo 4 por fosfato tricálcico apatita e fosfato octocálcico apatita (BOUJAADY et al., 2011), vermelho reativo 141 por cinzas de madeira

(PURKAIT et al., 2007), preto ácido 26, verde ácido 25 e azul ácido 7 por pinha (SANTOS; BOAVENTURA, 2008).

Por outro lado, existe sempre a procura por materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, como argilas, produtos extraídos da agricultura, tais como semente de manga (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008b), farinha de soja (ARAMI et al., 2006), bambu (MUI et al., 2010), casca de amendoim (OZER; DURSUN; OZER, 2007), casca de coco, folha de goiaba (PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTAVA, 2008), entre outros (ZHU et al., 2005).

De acordo com Crini e Badot (2008), um adsorvente aceitável para a remoção de corantes necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade e alta taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção de diversos corantes. Até o presente momento não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos.

## Hidróxidos Duplos Lamelares

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também chamados de argilas aniônicas, são homogêneos, básicos, hidróxidos de metal mistos com estrutura lamelar. Estes compostos têm atraído considerável atenção nos últimos anos por causa de seus potenciais usos industriais (ROJAS et al., 2009),

que incluem a sua utilização como adsorventes, trocadores de íons, catalisadores e transportadores de drogas (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010; PAN et al., 2012; SERIO et al., 2012; YANG; FISCHER; POLDER, 2012; WANG; HUANG; CHEN, 2012).

A ocorrência natural dos HDLs é bastante limitada. Contudo, sua produção via síntese química pode ser alcançada em laboratório por rotas simples e de baixo custo, o que permite a obtenção de sólidos com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem estrutural, com as mais variadas propriedades, ajustadas de acordo com a finalidade desejada.

Há um grupo interessante de HDLs denominados como hidrocalumitas, que também são argilas aniônicas como hidrotalcitas. Mg com Al é conhecido como hidrotalcita e Ca com Al é conhecido como hidrocalumita. Uma carga positiva nas lamelas origina a substituição parcial de  $\text{Ca}^{2+}$  com os íons  $\text{Al}^{3+}$ , formando camadas  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ . Em compostos tipo hidrocalumitas, a grande diferença de raios iônicos ( $\text{Ca}^{2+}$ , 99 pm;  $\text{Al}^{3+}$ , 56 pm) leva a uma forte distorção do ambiente  $\text{Ca}^{2+}$  a partir de um octaedro regular para uma coordenação heptavalente e leva a um aumento na ordenação dos cátions divalentes e trivalentes de uma camada tipo brucita ondulada (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Zhang et al. (2012a) estudaram a adsorção dos corantes alaranjado de metila e ácido escarlate GR em hidrocalumita HDL-CaAl-Cl. Os resultados mostraram que o alaranjado de metila foi intercalado na região interlamelar da hidrocalumita e o ácido escarlate GR foi simplesmente adsorvido.

## Experimental

### Materiais

Os reagentes utilizados para síntese da hidrocalumita e no preparo das soluções para avaliação da adsorção e fotodegradação foram: NaOH (Fmaia), HCl (Chemco),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Belga),  $\text{Al}(-\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Nuclear), os quais foram utilizados sem tratamento prévio e todos com grau de pureza analítico. Os corantes alimentícios, amarelo crepúsculo e azul brilhante foram gentilmente cedidos pela Importadora Brastokio, sendo utilizados nas concentrações de 20 e 50 mg/L, sem tratamento prévio.

### Síntese da hidrocalumita

A hidrocalumita (HDL-CaAl- $\text{NO}_3$ ) foi sintetizada conforme método descrito por Yang, Yang e Zhang (2006), no qual se utilizou a coprecipitação com pH variável. Primeiramente foi preparado uma solução contendo 0,1 mol de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e 0,05 mol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

em 70 mL de água destilada, denominada de solução A. Posteriormente, foi preparado 150 mL de uma outra solução de NaOH (2 mol/L), a qual foi denominada solução B. A solução A foi adicionada lentamente, sob agitação moderada à solução B. Foi obtido um precipitado pastoso de coloração branca, o qual foi levado para estufa à temperatura de 85°C por 18 horas. Após este tempo, o material foi lavado, filtrado à vácuo até aproximadamente à neutralidade e seco novamente à temperatura de 35°C por 24 h.

## Caracterização dos materiais

### **Difratometria de Raios X**

Para a caracterização dos materiais com o uso da difração de raios X, foi utilizado o método do pó, com equipamento Schimadzu, modelo XRD 6000, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 30 mA, a faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 2-80° e velocidade de exposição de 2°/min. As amostras foram previamente peneiradas com peneira de (100 mesh), para obtenção de partículas uniformes, e colocadas em porta-amostras de vidro. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação com os arquivos JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **Espectroscopia no Infravermelho**

Os materiais obtidos foram analisados por espectroscopia na região

do infravermelho, com espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB. As amostras foram preparadas usando a relação de 1% em massa dos materiais em KBr e prensadas para formação de pastilhas. As posições das bandas no espectro infravermelho são apresentadas em número de onda ( $1/\lambda$ ) e a intensidade expressa em transmitância (T). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em uma faixa de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 128 varreduras, para a amostra de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>.

### **Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)**

As imagens por microscopia das amostras de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub> e HDL-CaAl-AC foram obtidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM - 6.610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging, tensão elétrica de 8 kV e distância de trabalho de 14 mm. Esta caracterização foi realizada no Instituto de Física da UFG. A amostra de HDL-CaAl-AB não foi caracterizada por esta técnica, pois, no momento em que a mesma foi preparada, o equipamento estava passando por manutenção.

### **Área Superficial Específica e Volume de Poros**

A determinação da área superficial específica foi realizada através de técnicas de adsorção-dessorção de nitrogênio, utilizando-se o Analisador

Automático de Adsorção Física Micromeritics, modelo ASAP 2.010. As amostras de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub> e HDL-CaAl-AC foram previamente secas sob pressão reduzida em temperatura próxima a 80°C por um período de 24 horas para a remoção de água adsorvida na superfície da amostra. Esta caracterização não foi realizada para a amostra de HDL-CaAl-AB, pois no momento em que a mesma foi preparada o equipamento estava passando por manutenção.

#### **Análise Termogravimétrica**

Para a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da amostra de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>, foi utilizada uma balança termogravimétrica Shimadzu, modelo DTG-60H. A faixa de temperatura foi da ambiente a 1.000°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

#### **Espectroscopia UV-VIS**

Para o acompanhamento do processo de remoção de corantes das soluções, foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-VIS com espectrofotômetro digital (modelo SP-220, marca Biospectro), utilizando cubetas de quartzo de 5 cm<sup>3</sup> (caminho óptico de 1 cm), com o monitoramento das bandas 480 e 626 nm para amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente. Esses valores correspondem àqueles comprimentos de

onda para os quais se observou maior absorvância. As amostras foram coletadas após a agitação por 60 minutos para medições de absorvância das soluções.

## **Tratamento do Efluente Sintético**

Com o objetivo de simular um efluente de indústria alimentícia, sem os inconvenientes de matéria orgânicas diversas e materiais em suspensão, foi preparado uma solução mista dos dois corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, a partir das soluções individuais de 50 mg/L.

Para o estudo de adsorção deste efluente em HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>, foram utilizadas amostras de 20 mL de solução (frascos de polietileno de 50 mL) em contato com diferentes dosagens do adsorvente (1 a 10 g/L), mantendo o sistema por um período de 60 minutos em agitação mecânica. Para caracterização das amostras, após processo de adsorção, foi utilizada a mesma metodologia descrita na seção anterior.

## **Resultados e Discussão**

### **Caracterização dos materiais**

Os padrões de difração de raios X das amostras obtidas estão mostrados no Gráfico 1.

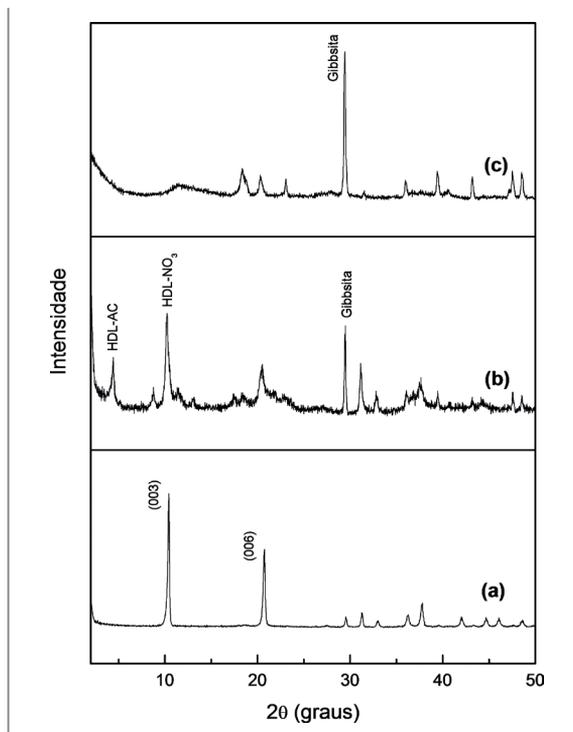
As linhas de difração são típicas das estruturas dos hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrocalumita, evidenciado pela presença dos picos estreitos em baixos valores de  $2\theta$ . Resultado semelhante foi observado por Radha, Kamath e Shivakumara (2005) e Grover, Komarneni e Katsuki (2010).

No difratograma da amostra com corante amarelo crepúsculo, as linhas de difração mostram que o processo de adsorção ocorreu com aumento no espaçamento basal da hidrocalumita

( $d = 8,48 \text{ \AA}$ ), evidenciando assim, que a intercalação do corante ocorre via processo de troca iônica na região interlamelar (Gráfico 1b). O pico referente à expansão da lamela é observado em  $2\theta = 4,41^\circ$ , correspondendo a distância interplanar de  $20,00 \text{ \AA}$ . Para entender essa expansão, foi calculado o comprimento do corante amarelo crepúsculo isolado e não hidratado através do programa de modelagem molecular ACD/ChemSketch, resultando no valor de  $15,10 \text{ \AA}$ . O programa foi utilizado para construir uma molécula livre,

GRÁFICO 1

**Caracterização por DRX das amostras de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub> (a), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b) e HDL-CaAl-AB (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (c).**



utilizando as distâncias interatômicas e ângulos de ligação médios do próprio programa, obtidos na literatura. E, considerando que a espessura da camada do tipo brucita seja de  $4,80 \text{ \AA}$  (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004; ZHANG et al., 2012a), podemos então propor que o corante se liga perpendicularmente dentro da lamela.

Além disso, observa-se também a coexistência do pico característico do espaçamento basal da hidrocalumita pura, localizado em  $2\theta = 10,42^\circ$ , indicando que o processo de troca iônica

não foi completamente finalizado. Comportamento semelhante foi observado por Latterini et al. (2007) no estudo da intercalação de diversos corantes em hidróxido duplo lamelar do tipo hidrotalcita de Zn/Al e Mg/Al, mesmo na condição de 84% da capacidade de troca iônica dos sólidos.

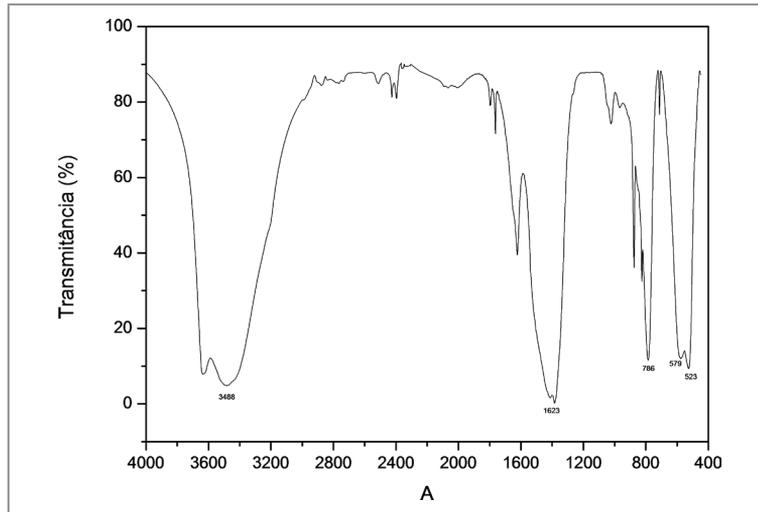
Já o difratograma da amostra intercalada com azul brilhante apresenta perfil diferente quanto ao espaçamento basal, não sendo possível visualizar a expansão na região interlamelar. Apenas é observado um alargamento do pico referente ao espaçamento basal da fase pura da hidrocalumita, assim como a presença do pico de intensidade média em  $2\theta = 18,30^\circ$  associado à fase do tipo gibbsita (Gráfico 1c). De acordo com Grover, Komarneni e Katsuki (2010), o surgimento dessa fase indica que a reação ocorre com dissolução-precipitação da hidrocalumita.

A ausência da expansão na região interlamelar indica que o processo de adsorção não ocorre via intercalação. Este proposto é baseado no comprimento do corante azul brilhante calculado em 23,00 Å, ou seja, podemos afirmar que o íon aniônico do corante não se encontra nem perpendicular à lamela, nem a qualquer outro ângulo. Além do mais, se considerarmos apenas a soma do comprimento da ligação S-O (1,66 Å) com a distância interatômica

do nitrogênio ao hidrogênio do grupo  $\text{CH}_3$  (3,43 Å), resultaria numa espessura de 5,09 Å. Isso significa que a molécula do corante não ocuparia a região interlamelar, mesmo que sua orientação fosse paralela ao plano da lamela, visto que o espaçamento interlamelar ocupado pelo íon nitrato é de 3,80 Å (diâmetro iônico hidratado) (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004).

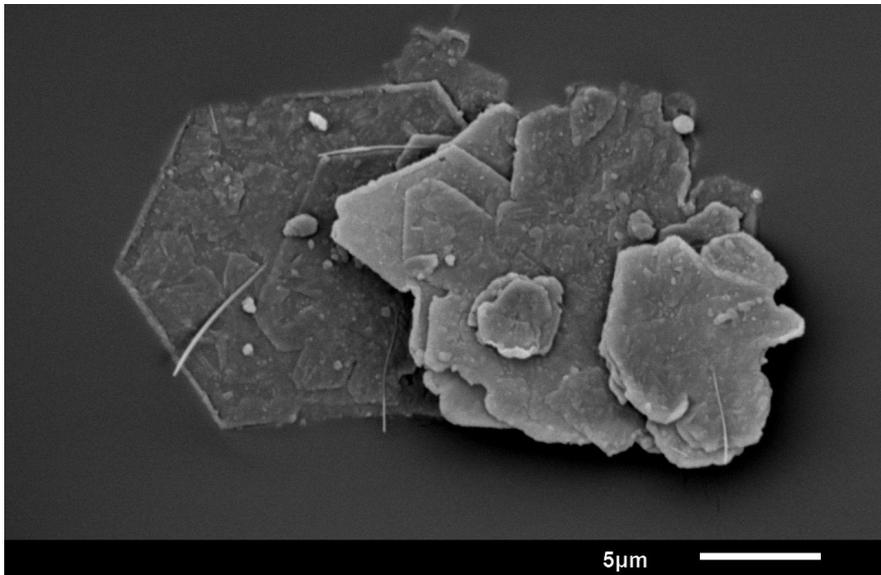
Os espectros de infravermelho da amostra HDL-CaAl- $\text{NO}_3$ , estão apresentados no Gráfico 2. A banda larga na região de  $3.488 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos -OH nas camadas tipo brucita, das moléculas de água de hidratação, cristalização e grupos hidroxilas das lamelas. A deformação angular desta banda é observada em  $1.623 \text{ cm}^{-1}$ , e a sua intensidade depende do tipo de ânion e da quantidade de água na região interlamelar (KLOPROGGE et al., 2002). A banda com um pico máximo em  $1.384 \text{ cm}^{-1}$  resulta dos estiramentos vibracionais dos íons  $\text{NO}_3$  que são intercalados na região interlamelar (KLOPROGGE et al., 2002; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH; KOHANSAL, 2012). As bandas de 786, 579 e  $523 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, principalmente, às vibrações do retículo do M-O ( $\nu\text{M-OH}$ ,  $\nu\text{M-O-M}$  ou  $\nu\text{O-M-O}$ ) (ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2012b).

## GRÁFICO 2

Espectro IV-TF para HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub> estão mostradas na Figura 1. As microfotografias para HDL-CaAl-NO<sub>3</sub> revelam que os cristali-

tos se apresentam na forma de placas aproximadamente hexagonais, com espessura das camadas da ordem de nanômetros e distâncias laterais em torno de 5 a 10 micrômetros.



**Figura 1**  
Imagens MEV de HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>.

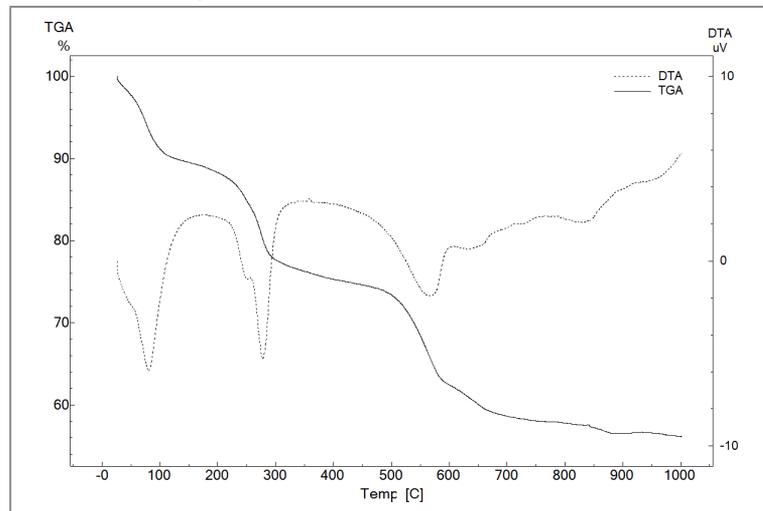
Explorando um pouco mais a técnica de microscopia, foi possível obter uma análise qualitativa e/ou quantitativa dos elementos presentes na amostra, fazendo uso de um detector comumente denominado de EDS (energy dispersive spectrometer). A razão molar Ca/Al encontrada para o material hospedeiro, HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>, foi igual a 2, sugerindo a seguinte fórmula: Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O.

A análise de área superficial específica (método BET) indicou um valor de 5,10 m<sup>2</sup>/g, sendo o volume de poros (método BJH) de 0,02 cm<sup>3</sup>/g, para HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>. Este valor de área superficial

é condizente com o encontrado por Zhang et al. (2012b) para hidrocalumita HDL-CaAl-Cl, sendo mais um parâmetro que corrobora para inferência de que a síntese foi realizada com sucesso.

Pode-se identificar por meio da análise termogravimétrica, Gráfico 3, quatro faixas distintas de decomposição do HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>. A primeira faixa, entre a temperatura ambiente e até aproximadamente 100°C, com pico endotérmico na curva de DTA em 80°C, está relacionada a remoção de água adsorvida na superfície externa dos cristaltos, resultando em aproximadamente 9% de perda de massa do HDL.

GRÁFICO 3  
Curvas de TG e DTA para o HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>.



A segunda faixa, entre 100°C e 290°C, com pico endotérmico em 278°C para a curva de DTA, corresponde à

remoção de água interlamelar, representando aproximadamente 13% de perda de massa. Para a terceira faixa

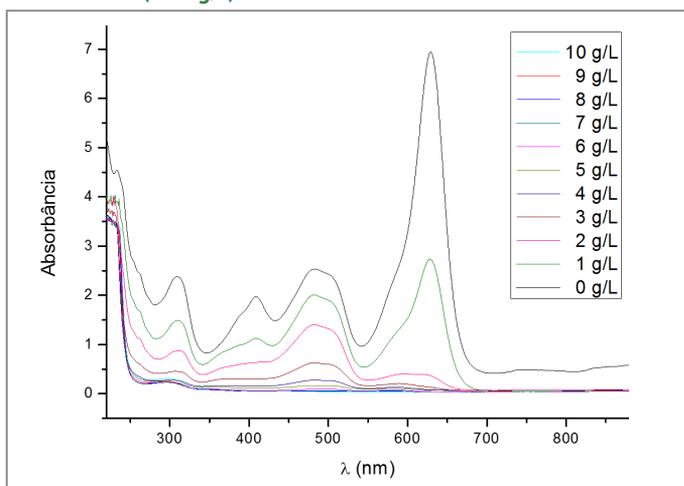
que se encontra entre 290°C e 580°C, apresentando pico endotérmico em 565°C, existe uma perda de massa de aproximadamente 15%, que está relacionada a saída de água devido à condensação de grupos OH<sup>-</sup> da região interlamelar. Acima desta temperatura ocorre a remoção do ânion interlamelar com a formação do óxido misto e o colapso da estrutura lamelar. Resultados semelhantes foram encontrados para outros HDLs descritos na literatura (VIEILLE et al., 2003; ARCO et al., 2007; CHOY et al., 2008).

## Adsorção do Efluente Sintético pela hidrocalumita

Para o estudo de adsorção deste efluente em HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>, foram utilizadas amostras de 20 mL de solução em contato com diferentes dosagens do adsorvente e seus espectros de UV-VIS estão apresentados no Gráfico 4. Estas bandas correspondem àquelas dos dois corantes em separado, não havendo o surgimento de nenhuma nova banda de absorção na região do visível ou mesmo na ultravioleta.

GRÁFICO 4

**Espectro UV-VIS para o efluente sintético em diferentes dosagens de hidrocalumita (0-10 g/L).**



Analisando os espectros de absorvâncias das amostras, observa-se que a cinética de adsorção é diferente para os dois corantes (Gráfico 4). O processo de adsorção é mais rápido para o corante azul brilhante em relação ao

amarelo crepúsculo, sendo comprovado pela rápida diminuição na intensidade da banda em 626 nm, característica do corante azul brilhante, em comparação à banda em 480 nm para o amarelo crepúsculo.

O efeito da dosagem do adsorvente na descoloração também pode ser observado de forma qualitativa na Figura 2, onde, nitidamente, percebe-se a descoloração do efluente quando a dosagem do adsorvente aumenta.

Outra forma de avaliar a influência da dosagem na remoção do efluente é por meio da eficiência de remoção. Pode-se observar que a eficiência na remoção do efluente aumenta com o aumento da dosagem do adsorvente

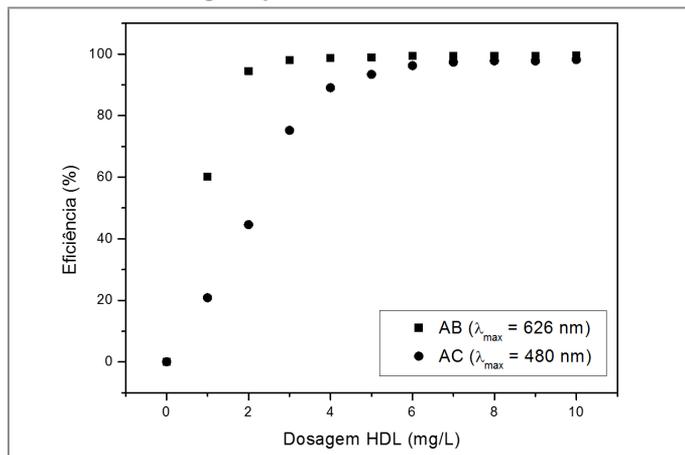
**Figura 2**

Amostras do efluente sintético, em diferentes dosagens de hidrocalumita: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 g/L, da esquerda para a direita, respectivamente.



**GRÁFICO 5**

**Eficiência na remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, presente no efluente sintético, em diferentes dosagens de hidrocalumita (0–10 g/L), após 60 minutos.**



até um certo limite, tendendo para uma eficiência máxima. Este resultado já era esperado, tendo em vista que há um aumento de sítios de adsorção com o aumento da dosagem do adsorvente o que, conseqüentemente, propicia uma maior remoção dos corantes, Gráfico 5.

Para o corante azul brilhante, uma dosagem de 2 g/L de hidrocalumita já é suficiente para remover mais de 90% de sua coloração, atingindo 99% de eficiência com apenas 5 g/L. Todavia, para o amarelo crepúsculo essa mesma dosagem só remove 45% do corante, sendo necessária uma dosagem de 10 g/L para atingir 98% de eficiência (Gráfico 5). Uma hipótese para explicar tais observações seria baseada nos parâmetros termodinâmicos. Como termodinamicamente o processo de adsorção na superfície é mais favorecido em relação à intercalação, é esperado que a adsorção ocorra primeiramente para o azul brilhante, provocando o efeito estérico na entrada das lamelas da hidrocalumita,

dificultando assim a intercalação do amarelo crepúsculo (SÁ, 2013).

## Conclusões

Neste estudo foi mostrado que a hidrocalumita (HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>) foi muito eficiente na remoção da coloração do efluente sintético, composto pelos corantes alimentícios amarelo crepúsculo e azul brilhante. Os resultados também mostraram que a cinética de adsorção para os dois corantes ocorre de forma diferente, tendo em vista que a adsorção é mais rápida para o azul brilhante em relação ao amarelo crepúsculo.

Portanto, diante dos resultados encontrados, existe a possibilidade da remoção de corantes oriundos de efluentes de indústrias alimentícias pelo processo de adsorção pela hidrocalumita, o que traz a perspectiva de utilização deste material diretamente na remediação destes recursos hídricos.

## Referências

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; KOHANSAL, S. Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni-Al layered double hydroxide as a nanosorbent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 3, p. 473-481, 2012.

ARAMI, M. et al. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1-3, p. 171-179, 2006.

ARCO, M. del et al. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-

- like matrixes. *Applied Clay Science*, v.36, p.133–140, 2007.
- BHATTACHARYYA, K.G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, v.57, p. 211–222, 2003.
- BERGAYA, F.; THENG, B.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science: Developments in clay science*, vol. 1., 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- BOUJAADY, H.E. et al. Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates. *Desalination*, v. 275, p. 10–16, 2011.
- CHOY, J.-H. et al. Nanohybrids of edible dyes intercalated in ZnAl layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.69, p.1547–1551, 2008.
- CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 399–447, 2008.
- CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, A.M. da C.; CONSANTINO, V.R.L. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, v.33 (1), p.159–171, 2010.
- GHOUREISHI, S.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, v. 95, p. 163–169, 2003.
- GROVER, K.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake. *Applied Clay Science*, v. 48, p. 631–637, 2010.
- HAQUE, E.; JUN, J.W.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (mof-235). *Journal of Hazardous Materials*, v.185, p. 507–511, 2011.
- KLOPROGGE, J.T. et al. Infrared and raman study of interlayer anions CO-23, NO-3, SO-24 and ClO-4 in Mg/Al hydrotalcite. *American Mineralogist*, v. 87, p. 623–629, 2002.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25 (1), p. 78–82, 2002.
- LATTERINI, L. et al. Organized chromophores in layered inorganic matrices. *Inorganica Chimica Acta*, v.360, p. 728–740, 2007.
- MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H2O2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. *Química Nova*, v.33(2), p. 384–388, 2010.
- MUI, E.L. et al. Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.1001–1005, 2010.
- OZER, D.; DURSUN, G.; OZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, v.144, p.171–179, 2007.
- PAN, G. et al. Hydrogen production from aqueous-phase reforming of ethylene glycol over Ni/Sn/Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Clay Science*, v. 58, p. 108–113, 2012.
- PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. Guava (psidium guajava) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p.276–286, 2008.
- PURKAIT, M. et al. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, v.145, p. 287–295, 2007.
- QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized mcm-41. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p.133–139, 2009.
- RADHA, A.; KAMATH, P.V.; SHIVAKUMARA, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sciences*, v. 7, p.1180–1187, 2005.

- RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; MITCHELL, L. Layered double hydroxide-like materials: Nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1717–1724, 2004.
- ROJAS, R. et al. Edta modified LDHs as Cu<sup>2+</sup> scavengers: Removal kinetics and sorbent stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, p. 425–431, 2009.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. 1. ed. London: Academic Press, 1999. 468p.
- SÁ, F.P. *Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias*. 2013. 109f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, v. 118, p. 256–269, 2002.
- SANTOS, S.C.; BOAVENTURA, R.A. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 137–145, 2008.
- SERIO, M.D. et al. Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. *Catalysis Today*, v. 195, p. 54–58, 2012.
- SHEN, D. et al. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 99–107, 2009.
- TAN, I.; AHMAD, A.; HAMEED, B. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 337–346, 2008.
- TAN, I.; AHMAD, A.; HAMEED, B. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 709–717, 2008.
- VIEILLE, L. et al. Hydrocalumite and its polymer derivatives. 2. polymer incorporation versus in situ polymerization of styrene-4-sulfonate. *Chemistry of Materials*, v. 15, p. 4369–4376, 2003.
- WANG, S.; HUANG, J.; CHEN, F. Study on Mg-Al hydrotalcites in flame retardant paper preparation. *BioResources*, v. 7, p. 997–1007, 2012.
- YANG, Q.Z.; YANG, J.; ZHANG, C.K. Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg-Al-nitrate layered double hydroxides. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 326, p. 148–152, 2006.
- YANG, Z.; FISCHER, H.; POLDER, R. Possibilities for improving corrosion protection of reinforced concrete by modified hydrotalcites – a literature review, In: ANDRADE, C.; GULIKERS, J. (Eds.). *Advances in Modeling Concrete Service Life*. Netherlands: Springer, v. 3, p. 95–105, 2012.
- ZHRIM, A.; TIZAOU, C.; HILAL, n. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. acid black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, p. 624–630, 2010.
- ZHANG, P. et al. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 367, p. 264–271, 2012.
- ZHANG, P. et al. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 365, p. 110–116, 2012.
- ZHANG, P. et al. Near-infrared and mid-infrared investigations of Nadodecylbenzenesulfate intercalated into hydrocalumite chloride (CaAl-LDH-Cl). *Spectrochimica Acta Part A*, v. 79, p. 548–553, 2011.
- ZHU, M.-X. et al. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 120, p. 163–171, 2005.

### **Abstract**

*Color removal from natural water is one of the major environmental problems, since these dyes are difficult to degrade because of their complex structure and synthetic origin. However, with increasing stringency of environmental legislation and due to community pressure, this problem needs to be solved with the use of technologies that are both efficient and economically viable. The present study used the hidrocalumita adsorbent (HDL-CaAl-NO<sub>3</sub>), synthesized by co-precipitation method in variable pH for adsorption of the food synthetic dyes: sunset yellow and bright blue. The HDL was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal analysis, surface area and pore volume. The results demonstrated that for the brilliant blue dye a dosage of 2° g/L hidrocalumita is enough to remove more than 90% of the color, reaching 99% efficiency with only 5° g/L. However, for the sunset yellow dye the same dosage only removes 45% of the dye, requiring a dosage of 10° g/L to achieve 98% efficiency. It was also observed that the adsorption kinetics for the two dyes occurs differently, given that the adsorption is faster for the bright blue dye in comparison to the sunset yellow dye.*

Keywords: *Adsorption; Food Dyes; Hidrocalumita; Effluent.*

