

UTILIZAÇÃO DE HDL/ZnAl-CO₃ COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES E FARMACOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Henrique, D. C¹, Meneghetti, S. M. P¹, Meili.L*¹

¹Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

*e-mail: lucas.meili@ctec.ufal.br

RESUMO – Os Hidróxidos duplos lamelares (HDL's) são frequentemente usados como adsorventes para remover contaminantes de matrizes aquosas. Neste trabalho, HDL-ZnAl-CO₃ foi sintetizado pelo método de co-precipitação, utilizando (Zn(NO₃)₂.6H₂O) P.A. e (Al(NO₃)₃.9H₂O) como precursores de cátions na proporção de 1:2. O potencial do HDL-ZnAl-CO₃ foi avaliado como adsorvente para remover contaminantes como fármacos (diclofenaco sódico, ácido salicílico e rifampicina) e corantes (vermelho do Congo, laranja de metila e verde malaquita) em solução. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), potencial de carga zero (pH_{PCZ}) e adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram as técnicas utilizadas para caracterização. Ensaios em bateladas mostraram que o adsorvente pode remover 42,41% de ácido salicílico, 70,5% de rifampicina, 86,33% de diclofenaco de sódio, 91,53% vermelho congo, 92,3% de alaranjado de metila e 97,75% de verde malaquita. Em suma, esses resultados preliminares indicaram que o HDL-ZnAl-CO₃ pode ser um potencial adsorvente para remover diferentes poluentes em matrizes aquosas.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias e novos produtos favorece a melhoria da qualidade de vida das pessoas. No entanto, a disposição final dos efluentes industriais e domésticos, se não tratada adequadamente, pode poluir o meio ambiente e causar danos à saúde humana e à biota (Oliveira, 2015).

Nas últimas décadas, tem aumentado a preocupação com o impacto no meio ambiente causado pela presença de compostos tóxicos como corantes sintéticos, compostos orgânicos, tensoativos, pesticidas, aditivos alimentares, fármacos, metais pesados etc. (Mashkoo e Nasar, 2019; Sharma, 2015)

Dentre os poluentes citados, os corantes sintéticos são amplamente utilizados em indústrias como têxtil, farmacêutica, alimentícia, automobilística, cosmética etc. (Quintela, 2020). Alguns corantes são considerados nocivos aos organismos aquáticos, por serem carcinogênicos e mutagênicos, causando grandes problemas para os seres humanos (Mashkoo e Nasar, 2019), além disso, os corantes têm estruturas químicas

complexas e, portanto, são difíceis de remover das águas residuais (Haddad, 2014).

Além dos corantes, temos medicamentos, que são considerados poluentes emergentes, que podem impactar o meio ambiente devido à presença de novos compostos cujos efeitos são desconhecidos. Os sistemas de tratamento convencionais: (coagulação, floculação, sedimentação, filtração) não são eficazes em promover a remoção completa desses compostos, sendo necessário desenvolver outros processos que permitam essa remoção (Henrique, 2021). Uma técnica amplamente utilizada é a adsorção devido à sua alta eficiência e baixo custo em comparação com outras técnicas. Portanto, pesquisas eficientes e economicamente viáveis são necessárias e, assim, os hidróxidos de dupla camada (HDL's) apresentam grande potencial devido à sua alta porosidade, alta área superficial e capacidade de troca iônica adsorventes. Normalmente, HDL's são materiais nanoestruturados de estrutura bidimensional (Dos Santos, 2019). consistindo em camadas carregadas positivamente de hidróxidos metálicos com balanceamento de carga.

Os HDL's são representados pela equação $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}OH_2]^{x+}(A^{n-1})_{x/n}yH_2O$, sendo M^{2+} e M^{3+} cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, A^{n-} é o ânion a ser intercalado na estrutura e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi produzir o hidróxido duplo lamelar (HDL-ZnAl-CO₃) pelo método de co-precipitação, de modo a avaliar o seu potencial como agente adsorvente na remoção de contaminantes em matrizes aquosas. A capacidade de adsorção foi quantificada pelos resultados de remoção dos seguintes adsorvatos: os fármacos (diclofenaco de sódio, ácido salicílico e rifampicina) e os corantes (vermelho congo, alaranjado de metila e verde malaquita). Foram realizadas caracterizações através das análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET). Estudos de adsorção em batelada foram conduzidos de forma a analisar a influência do HDL-ZnAl-CO₃ na remoção dos efluentes sintéticos contendo fármacos e corantes.

EXPERIMENTAL

Síntese de HDL-ZnAl-CO₃

Foi realizada utilizando o método de co-precipitação descrito por Wang (2018). A síntese foi produzida usando 7,22g (Zn (NO₃)₂.6H₂O) P.A., 14,84 g (Al (NO₃)₃.9H₂O) como agentes precursores de cátions na proporção 1:2, respectivamente, em seguida os reagentes foram colocados num béquer com 40ml de água deionizada (solução A). Foi produzida 180 ml de solução de NaOH 1M e 0,125M de CaCO₃ (solução B). A solução B foi gotejada a solução A até chegar ao pH 12. Em seguida a solução foi deixada em agitação por 24 horas. Posteriormente, lavada e secada a 60°C por 24 horas, como mostra a Figura 1.

Adsorvatos: Os adsorvatos usados no trabalho foram os fármacos: diclofenaco de sódio, ácido salicílico e rifampicina e os corantes: vermelho congo, alaranjado de metila e verde malaquita. Seis soluções estoque (1000 mg. L⁻¹) foram

preparadas, diluídas para 25 mg L⁻¹ e utilizadas neste estudo.

A quantificação dos adsorvatos foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu MultiSpec-1501, com medidas de absorbância em 278 nm, 297 nm, 474 nm, 498 nm, 464nm e 617nm, respectivamente.



Figura 1: HDL-ZnAl-CO₃ após síntese e secagem

Adsorvente

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada utilizando o equipamento marca Shimadzu modelo XRD-6000. A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi feita através do espectrofotômetro modelo FTIR IR PRESTIGE 21 - Shimadzu. A análise foi realizada na faixa espectral de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante. O pH do Ponto de carga Zero (pH_{PCZ}) foi determinado pela metodologia proposta por (M. El Haddad, 2014). O método de Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi analisado através do equipamento Quantachrome NOVA 2200e. A amostra foi submetida a 350 ° C por 12h para eliminar possíveis contaminantes fisicamente adsorvidos que acabam obstruindo os poros. Então, um fluxo de gás nitrogênio foi aplicado a -196 ° C. (Da Silva, 2021)

Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em banho finito, em triplicata. Em um experimento típico de adsorção, uma quantidade exata de adsorvente pesado foi adicionada à 20 mL da solução de adsorvato em um frasco âmbar

de 30 mL, que foi mantido sob agitação a 140 rpm por 24 horas.

As concentrações finais dos poluentes foram medidas no sobrenadante. A porcentagem de remoção (%) foi calculada pela Equação 1.

$$\% R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Sendo: C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg. L^{-1}) e C_f a concentração final do adsorvato (mg. L^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do adsorvente:

A Figura 2 representa o difratograma de raios-X do HDL-ZnAl- CO_3 , indicando a presença de uma fase bem ordenada (QU, 2017). Os picos basais (A (003), C (006), (D) 009 e (Q) 010). estão relacionados aos planos de empilhamento das lamelas, característicos de uma estrutura de HDL. Além disso, os picos bem acentuados mostram que o material apresenta estrutura cristalina (Santos, 2017)

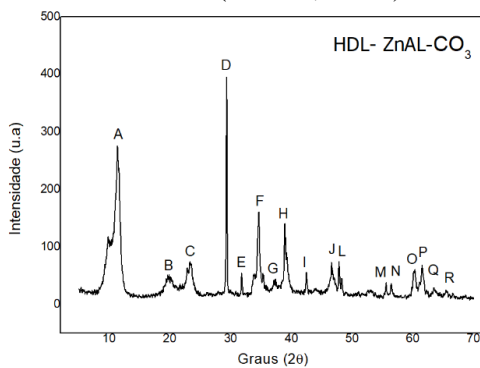


Figura 2: Padrões de DRX de HDL-ZnAl- CO_3

A Figura 3 mostra espectro FT-IR HDL-ZnAl- CO_3 . A banda próxima a 3430 cm^{-1} ($3394,7$) e atribuída ao alongamento da ligação OH dos grupos hidroxila e moléculas de H_2O . A banda fraca em $1629,8 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à vibração de flexão H_2O da água entre as camadas. As bandas registradas em $547,78$, $601,79$ e $736,80 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos grupos condensados Al-O, Zn/Al-OH e à deformação Al-OH, respectivamente (Tang, 2014).

O pH_{PZC} foi determinado e está apresentado na Figura 4, sendo o ponto em que a curva de ΔpH (pH final - pH inicial) cruza a linha zero, o pH_{PZC} resultou em 5,07. Portanto, a carga

superficial adsorvente será positiva se o pH da solução for menor que o pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de ânions e será negativa se o pH da solução for maior que o valor de pH_{PZC} , favorecendo a adsorção de cátions (M.El Haddad, 2014).

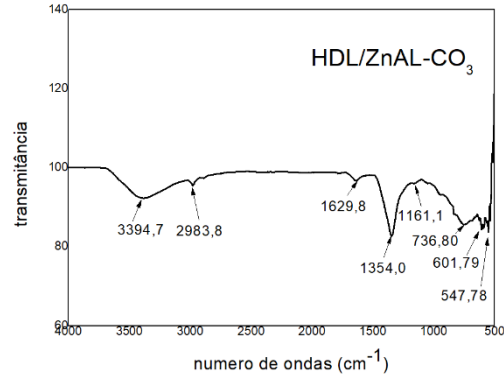


Figura 3: Espectro de FT-IR de HDL-ZnAl- CO_3

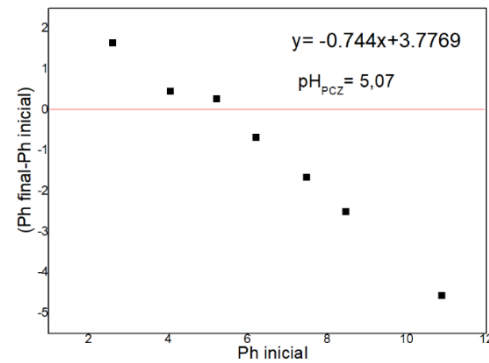


Figura 4: pH_{PZC} de HDL-ZnAl- CO_3

A área de superfície e a porosidade do HDL-ZnAl- CO_3 foram obtidas usando curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio. A Figura 5 corresponde a isoterma adsorção/dessorção do tipo IV, com histerese do tipo H3. Este tipo de histerese indica que este material sólido não possui uma estrutura mesoporosa bem definida e, portanto, não deve ser este o critério mais apropriado para determinar a distribuição de tamanho ou o volume de poros. (Henrique, 2022). Quanto aos poros do material sintetizado, apresentam diâmetro entre 2 e 5 nm, correspondendo a um material mesoporoso de acordo com a IUPAC (Naik; Ghosh, 2009).

O adsorvente

O HDL-ZnAl- CO_3 sintetizado apresentou melhor resultado que do que o obtido no trabalho Li (2020), que ao sintetizar o HDL-ZnAl pelo método de co-precipitação, obteve área superficial de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poro de $0,0029 \text{ cm}^3/\text{g}$. O adsorvente foi testado para três

medicamentos e três corantes com concentração inicial de 25 mg. L⁻¹, 0,05 g do HDL, temperatura de 30°C, rotação de 140 rpm e tempo de contato de 24 horas. Esses resultados são mostrados na Figura 6 e na Figura 7, respectivamente.

Tabela 1: Resultados da caracterização do material sintetizado

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
HDL-ZnAl-CO ₃	23,35	0,08630	14,78

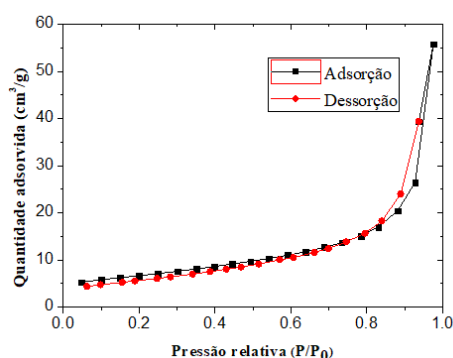


Figura 5: Isotherma adsorção/dessorção do HDL-ZnAl-CO₃ pelo método de BET.

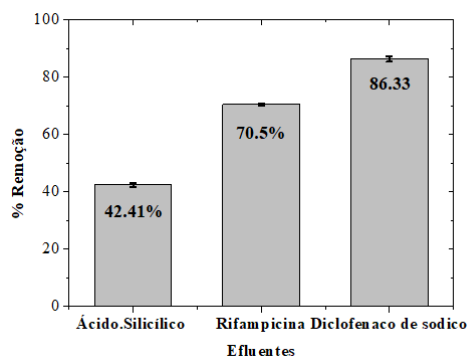


Figura 6: % de remoção obtidos por diferentes fármacos

Conforme mostrado na Figura 7, em comparação com rifampicina (70,5%) e o ácido salicílico (42,41%), o adsorvente apresentou melhor afinidade pelo diclofenaco de sódio com taxa de remoção de 86,33%. O pH tem um grande efeito na adsorção, pois os íons de hidrogênio afetam a carga superficial do adsorvente (Yousefi, 2015, Garrido-Rodriguez, 2015). O desempenho de adsorção em termos de pH depende do valor de pH_{PCZ} (ponto de carga zero) do adsorvente e do pKa do adsorvato. Portanto, quando pH > pKa, o adsorvato é catiônico, e

quando pH < pKa, o adsorvato é aniônico. Se pH > pH_{PCZ}, a superfície do adsorvente é desprotonada por um grande número de íons OH. Portanto, o adsorvente é aniônico e os cátions presentes no adsorvato atuam na região negativa do adsorvente por meio de atração eletrostática (Gündüz, 2017). A Tabela 2 apresenta algumas características dos fármacos estudados.

Quando o pH da solução > pH_{PCZ}, a superfície adsorvente é desprotonada, ficando com carga superficial negativa, e como o diclofenaco de sódio e a rifampicina são catiônicos (carregados positivamente na estrutura), a porcentagem de remoção aumenta devido às interações eletrostáticas. O diclofenaco representou 86,33% e a rifampicina, 70,5%. Por outro lado, para o ácido salicílico, a interação eletrostática é menor porque pH > pKa (adsorvente catiônico) e pH < pH_{PCZ} (adsorvente com carga superficial positiva).

Tabela 2- Características referentes ao pKa, pH e carga dos fármacos

Adsorvato	pH	pKa
Ácido salicílico	4,6	2,9
Rifampicina	5,2	1,7
Diclofenaco de sódio	5,8	4,2

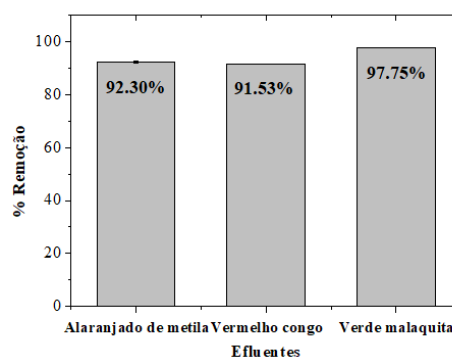


Figura 7: % de remoção obtidos por diferentes corantes

A Tabela 3 mostra algumas propriedades dos corantes estudados. O verde malaquita apresenta característica semelhante ao vermelho congo em relação a atração eletrostática com o adsorvente. Para ambos os corantes, o pH < pKa (adsorvato catiônico) e o pH < pH_{PCZ} (adsorvente com carga superficial positiva). O alaranjado de metila é considerado um corante aniônico, mas por ser um indicador de pH, em pH acima de 5 o

corante protona ou no grupo dimetilamino para formar um íon amônio 2, ou no grupo azo para formar um íon azônio (Oakes, 1998), nessa condição o $\text{pH} > \text{pKa}$ (adsorvato com carga positiva) e como o $\text{pH} > \text{pHPCZ}$ (adsorvente com carga superficial negativa,), a interação eletrostática, também, favorece o processo de adsorção entre o HDL-ZnAl-CO₃ e o alaranjado de metila.

Tabela 3- Características referentes ao pKa, pH e carga dos corantes

Adsorvato	pH	pka
Alaranjado de metila	5,2	3,8
Verde malaquita	5,1	6,9
Vermelho congo	5,0	5,5

CONCLUSÕES

Neste estudo, o Hidróxido Duplo Lamelar zinco, alumínio e carbonato de cálcio (HDL-ZnAl-CO₃) foi sintetizado por co-precipitação e usado como adsorvente para tratar os seguintes poluentes: medicamentos (diclofenaco de sódio, ácido salicílico e rifampicina) e corantes (vermelho congo, laranja de metila e verde malaquita). Os resultados da caracterização mostram que o HDL-ZnAl-CO₃ apresenta uma estrutura cristalina com características mesoporosas, diâmetro médio de 14,78 nm, área superficial de 23,35 m²/g e pH de ponto de carga zero de 5,07. As taxas de remoção dos adsorventes foram: diclofenaco sódico 86,3%, rifampicina 70,5%, ácido salicílico 42,41%, laranja de metila 92,3%, vermelho Congo 91,53%, verde malaquita 97,57%.

Em conclusão, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o HDL-ZnAl-CO₃ pode ser utilizado como adsorvente alternativo para a remoção de diferentes poluentes em matrizes aquosas.

NOMENCLATURA

HDL-ZnAl-	hidróxido duplo lamelar zinco
CO₃	alumínio e carbonato de sódio
HDL	hidróxido Duplo Lamelar
C₀	concentração inicial
C	concentração final
pH_{pcz}	pH no potencial de carga zero
DRX	difração de Raios - X
BET	isotermas de adsorção de N ₂
UV-vis	Ultravioleta-visível

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R., & KUMAR, R. (2010), Adsorptive Removal of Congo Red Dye from aqueous Solution Using Bael Shell Carbon. *Applied Surface Science*, Vol 257, n. 5, p. 16281633.
- DA SILVA, A. F., DA SILVA, J. L. D & MEILI, L. (2021), Different Routes for MgFe/LDH Synthesis and Application to Remove Pollutants of Emerging Concern Separation and Purification Technology, Vol 264, p. 118353. doi:10.1016/j.seppur.2021.118353.
- BAHRUDIN, N.N.; NAWI, M.A.; ZAINAL, Z. (2020), Insight Into the Synergistic Photocatalytic-Adsorptive Removal of Methyl Orange Dye Using TiO₂/Chitosan Based Photocatalyst. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 165, p. 24622474 .doi:10.1016/j.ijbiomac.
- HENRIQUE, D. C., QUITELA, D. U. QUITELA., IDE, A. H; LINS, P.V; PERAZZINI, M. T.B., PERAZZINI, H., OLIVEIRA, L. M.T.M., DA SILVA, J. L. D & MEILI, L. (2021), Mollusk Shells as Adsorbent for Removal of Endocrine Disruptor in Different Water Matrix. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 9, n.4, p. 105704 doi:10.1016/j.jece.
- DOS SANTOS, P. V. L., HENRIQUE, D.C., IDE, A.H., DE PAIVA, C. L. Z., & MEILI, L. (2019) Evaluation of Caffeine Adsorption by MgAl-LDH/Biochar Composite. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 31, p. 31804-31811.
- El Haddad, M., REGTI, A., LAAMARI, M. R., SLIMANI, R., MAMOUNI, R., El ANTRI, S., & LAZAR, S. (2014). Calcined Mussel Shells as a New and Eco-Friendly Biosorbent to Remove Textile Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol 45, n. 2, p. 533-540.
- DOS SANTOS, G. E. D. S., DOS SANTOS, P. V. L., OLIVEIRA, L. M. T. M., DA SILVA, E. O., ANASTOPOULOS, I., E, A., & MEILI, L. (2021). Layered Double

- Hydroxides/Biochar Composites as Adsorbents for Water Remediation Applications: Recent Trends and Perspectives. *Journal of Cleaner Production*, Vol 284, p.124755. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124755.
- GARRIDO, B., CUTILLAS, L. B., FERNÁNDEZ, D. C., ESTÉVEZ, M. A., FERNÁNDEZ, M. J. S., ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. R., & NÚÑEZ, A. D. (2014). Competitive Adsorption and Transport of Cd, Cu, Ni and Zn in a Mine Soil Amended with Mussel Shell. *Chemosphere*, Vol 107, p.379-385. doi:10.1016/j.chemosphere.
- GÜNDÜZ, F., & BAYRAK, B. (2017). Biosorption of Malachite Green from an Aqueous Solution Using Pomegranate Peel: Equilibrium Modelling, kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Molecular Liquids*, Vol 243, p. 790-798.
- HENRIQUE, D. C., HENRIQUE, D. C., SOLANO, J. R., BARBOSA, V. T., SILVA, A. O., DORNELAS, C. B., ... & MEILI, L. (2022). Calcined Mytella Falcata Shells as a Source for CaAl/LDH Production: Synthesis and Characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 644, p. 128752.
- LI, A., DENG, H., YE, C., & JIANG, Y. (2020). Fabrication and Characterization of Novel ZnAl-Layered Double Hydroxide for the Superadsorption of Organic Contaminants from Wastewater. *ACS Omega*, Vol 5, n. 25, p. 15152-15161.
- EL HADDAD, M., REGTI, A., LAAMARI, M. R., SLIMANI, R., MAMOUNI, R., EL ANTRI, S., & LAZAR, S. (2014). Calcined Mussel Shells as a New and Eco-Friendly Biosorbent to Remove Textile Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol 45, n. 2, p. 533-540. doi:10.1016/j.jtice.2013.05.002.
- MASHKOOR, F., NASAR, A. (2019), Preparation, Characterization and adsorption studies of the chemically Aodified Luffa Aegyptica Peel as a Potential Adsorbent for the Removal of Malachitegreen from Aqueous Solution. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 274, p. 315-327.
- NAIK, B., GHOSH, N. A. (2009), Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. *Recent Patents on Nanotechnology*, Vol. 3, n. 3, p. 213–224.
- OAKES, J; GRATTON, P. (1998). Kinetic Investigations of the Oxidation of Methyl Orange and Substituted Arylazonaphthol Dyes by Peracids in Aqueous Solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, Vol. 2, n.12, p.2563–2568. doi:10.1039/A807272H.
- OLIVEIRA, T.S.; MURPHY, M.; MENDOLA, N.; WONG, V.; CARLSON, D.; WARING, L. (2015), Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Hospital Effluent and Wastewater Influent/effluent by Direct-Injection LC-MS-MS. *Science of the Total Environment*, Vol. 518, p. 459-478.
- OYA, Ş., ILKER, K., NURAN, I. (2009), Preparation, Characterization, and Salicylic Acid Release Behavior of Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Blend Microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 111, n. 6, p. 2731-2740.
- QU, J., HE, X., LI, X., AI, Z., LI, Y., ZHANG, Q., & LIU, X. (2017). Precursor Preparation of Zn–Al Layered Double Hydroxide by Ball Milling for Enhancing Adsorption and Photocatalytic Decoloration of Methyl Orange. *Rsc Advances*, Vol. 7, n. 50, p. 31466-31474.
- QUINTELA, DANIEL UCHOA et al (2020), Waste of Mytella Falcata shells for removal of a triarylmethane biocide from water: kinetic, equilibrium, regeneration and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 195, p. 111230.
- SANTOS, R. M. M., TRONTO, J., BRIOIS, V., & SANTILLI, C. V. (2017). Thermal Decomposition and Recovery Properties of ZnAl–CO₃ Layered Double Hydroxide for Anionic Dye Idsorption: Insight Into the Aggregative Nucleation and Growth Mechanism of the LDH Memory Effect. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, n. 20, p. 9998-10009. doi:10.1039/C7TA00834A.

- SHARMA, S. K (2014). Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Textile Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- WANG, J., ZHANG, T., LI, M., YANG, Y., LU, P., NING, P., & WANG, Q. (2018). Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Layered Double Hydroxide Derived Adsorbents, a Critical Review. *RSC advances*, Vol. 8, n.40, p. 22694-22709.
- TANG, D., LIU, J., WU, X., LIU, R., HAN, X., HAN, Y., ... & KANG, Z. (2014). Carbon Quantum Dot/NiFe Layered Double-Hydroxide Composite as a Highly Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, n.10, p.7918-7925. doi:10.1021/am501256x.
- YOUSEFI, Z., MASHAYEKH, A. S., & MOHAMMADPOUR, R. A.T. (2016). Biosorption of chromium in aqueous solutions using Bivalve Mollusk Shells through central composite design (CCD) model. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, n. 42, p.19877-19889. doi:10.1080/19443994.2015.1106342