



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM ALGINATO PARA ADSORÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO

NATÁLIA DOLFINI¹, CHRISTIANO VIEIRA PÖTTKER¹, WARDLEISON MARTINS
MOREIRA¹, NEHEMIAS CURVELO PEREIRA^{1*}

¹Universidade Estadual de Maringá, Programa de Graduação e Pós-Graduação em Engenharia
Química
*e-mail: ncpereira@uem.br

RESUMO - A adsorção é uma das técnicas mais eficientes no tratamento de poluentes presentes, tal processo é bastante utilizado na remoção de corantes. Neste trabalho foi analisado o comportamento do HDL (hidróxido duplo lamelar) como adsorvente suportado em alginato, a fim de viabilizar o processo de adsorção em leito fixo. Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização de blendas de HDL com alginato funcionalizados com carvão ativado de casca de pinhão e a aplicação na remoção de um corante aniônico – azul reativo BF 5G. Foram realizados testes de adsorção para definir a melhor metodologia de síntese do HDL e a melhor metodologia para a síntese das blendas. Como resultado, as blendas de HDL apresentaram maior capacidade de adsorção. Já o uso do carvão ativado diminuiu a capacidade de adsorção das blendas, que tiveram melhores resultados apenas em sua composição de HDL e alginato. Foram realizados testes de adsorção para diferentes pHs de corante, obtendo-se um pH ótimo de 4,5. Concluiu-se que o alginato aumentou a resistência mecânica do HDL com alta capacidade de remoção do corante reativo azul BF 5G o que possibilita seu uso em processos em leito-fixos.

INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos com boa qualidade resulta do aumento da população mundial (Awwad *et al.*, 2015). A falta de tratamento adequado de resíduos industriais, urbanos e dos compostos orgânicos micropoluentes, a exemplo dos corantes, fármacos, pesticidas e metais pesados, interferem nos processos biológicos aquáticos, além de serem compostos tóxicos, cancerígenos e mutagênicos (Zubair *et al.*, 2017).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (Zollinger, 1991)(Zollinger, 2006). Dentre os corantes reativos, um dos principais é o Azul Reativo BF 5G ou Blue 168, o qual é foco deste trabalho. Este corante tem

excelentes propriedades de brilho e solidez e é classificado como bifuncional, pois possui dois grupos reativos ligados aos cromóforos, que são os grupamentos vinilsulfona e clorotriazina, conferindo ao corante boa reprodutibilidade de produção (TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA, 2008). Além disso, por ser solúvel em água e ter em sua estrutura a presença de grupos sulfônicos, o Blue 168 é classificado como corante aniônico.

Os processos tradicionais de tratamento dos efluentes líquidos não são eficientes na remoção destes contaminantes, uma vez que a estrutura destas moléculas é complexa e de baixa degradabilidade quando submetida a processos biológicos (Módenes *et al.*, 2011). Desta forma, diversas alternativas de tratamento dos corpos hídricos são estudadas, como ozonização (Issaka *et al.*, 2022), floculação (Sun *et al.*, 2021), filtração por membranas (Akonkwa Mulungulungu, Mao e

Han, 2022), fotocatalise (Du *et al.*, 2021) e adsorção (Sellaoui *et al.*, 2020).

Dentre os diversos processos, a adsorção se destaca por ser um método de tratamento de efluentes de simples de operação, econômico e de fácil *scale-up*, além da possibilidade de utilizar e reutilizar distintos materiais adsorventes (Forgacs, Cserhádi e Oros, 2004).

Podem ser encontrados na literatura inúmeros adsorventes diferentes, sendo um deles as hidrotalcitas ou Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Os HDLs são lamelas inorgânicas compostas de metais catiônicos em sua superfície intercalados com água e ânions na região interlamelar, sendo encontrados na natureza ou facilmente sintetizados em laboratório (Pourfaraj *et al.*, 2017). Entretanto, devido à sua baixa granulometria, os HDLs são aplicados juntamente com outros materiais para maior suporte, permeabilidade hidráulica e facilitar o processo de adsorção.

Para uma melhor gestão de resíduos sólidos e preservação da capacidade de suporte do meio ambiente, resíduos de biomassa, como a casca de pinhão, podem ser aplicados no intuito de auxiliar suporte ao HDL. A *Araucaria angustifolia* é uma espécie nativa da América do Sul pertencente à família *Araucariaceae* (Silva *et al.*, 2022). O fruto do Pinheiro do Paraná é a pinha, com até 150 sementes que são os pinhões (Carvalho, 2002). O pinhão, além de sua importância na culinária, é utilizado na produção de mudas. Entretanto, o fruto possui uma perda rápida de viabilidade e consumo devido à redução de umidade. Neste contexto, há a necessidade de pesquisas de métodos que preservem sua qualidade pós colheita, a fim de desestimular cada vez mais o corte ilegal da Araucária e favorecer uma renda alternativa para as comunidades rurais (Amarante *et al.*, 2007).

A casca de pinhão pode ser carbonizada e utilizada como um material alternativo a ser aplicado nos processos de adsorção. Além disso, compósitos podem ser sintetizados a fim de otimizar o processo de adsorção e obter materiais adsorventes com novas propriedades. Uma das rotas de síntese de compósito é a formação de hidrogel com alginato de sódio.

São encontrados na literatura diversos trabalhos que utilizam HDL com modificações

para adsorção de corantes (Lu *et al.*, 2017; Meili *et al.*, 2019; Pourfaraj *et al.*, 2017; Tan *et al.*, 2016). Entretanto, não foi encontrado nenhum registros do uso de compósito de HDL/alginato/biocarvão na adsorção do corante reativo azul BF 5G.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a síntese, caracterização e avaliação das propriedades adsorptivas das blendas de carvão ativado obtidas de cascas de pinhão, funcionalizadas com HDL e alginato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvato

O corante têxtil Azul Reativo BF 5G foi fornecido pela Lavanderia Nova Maringá (Maringá - PR). Para quantificação de concentração, foram realizadas leituras de absorvância em Espectrofotômetro Genesys 10 uv Scanning, Marca Thermo Scientific, o comprimento de onda de 620 nm.

Síntese dos HDLs

Para síntese dos HDLs foram selecionadas três diferentes metodologias. As metodologias A e B foram adaptadas de (Wan *et al.*, 2017). Para a metodologia A, foram utilizados 0,03 mol de MgCl₂ e 0,01 mol de AlCl₃ dissolvidos em 100 mL de água destilada. Em seguida, foi feito o gotejamento lento de uma outra solução de NaOH 1 mol L⁻¹ na solução de cátions com agitação magnética e temperatura ambiente até a obtenção de um pH 10. Após o processo de gotejamento, a solução foi envelhecida a 80 °C e a agitação permanece por mais 24 h. Uma vez envelhecida, foi feita a filtração a vácuo e a lavagem com água destilada da solução, e o produto é então deixado para secar em estufa a 80 °C por 24 h.

Já para a metodologia B, foi feito o mesmo processo, diferindo apenas na temperatura de envelhecimento, que para este caso foi utilizada a temperatura ambiente.

A metodologia C foi adaptada de (Meili *et al.*, 2019). Foram utilizados 0,0325 mol de MgCl₂ e 0,0125 mol de AgCl₃ dissolvidos em 20 mL de água destilada. Foi feito o gotejamento lento de NaOH 3M na solução de cátions com agitação magnética e temperatura ambiente até a obtenção de pH 10. Após o

gotejamento, a solução foi envelhecida q temperatura ambiente, sob agitação contínua por 2 horas. Após isso, o produto foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 80 °C durante 24 h.

Síntese do Carvão Ativado

A síntese foi realizada seguindo duas rotas, que serão denominadas de Rota 1 e Rota 2.

Rota 1: A carbonização da Casca de Pinhão foi realizada após a casca seca e padronizada, inserida em reator de aço inoxidável e colocada em um forno bipartido de potência de 3kW sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹). A amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma rampa em 450 °C por 2h. O produto sólido formado (carvão da casca de pinhão) foi nomeado de CCP. Em seguida, a impregnação química do carvão da casca de pinhão (CCP) foi baseada na metodologia proposta por (Singh, Bhunia e Basu, 2019) com algumas modificações. A impregnação foi realizada na proporção de 1:4 (m precursor/V ativante). A solução foi submetida a agitação sob aquecimento por 6 h ou até formar uma pasta e em seguida transferida para uma estufa a 105 °C até a secagem completa do material (aproximadamente 24 h). Após a secagem da pasta, a mistura seca foi inserida em um reator de aço inoxidável e colocada em um forno bipartido de potência 3 kW sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹). A amostra foi novamente o forno a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma rampa um patamar em 900 °C por 1 h. O produto sólido formado foi lavado abundantemente com água destilada e o final foi seco em estufa a 105 °C por 24 h. Este carvão será nomeado de CCP-KOH.

Por fim, o HDL já sintetizado foi impregnado no CCP-KOH por um tratamento hidrotérmico sustentável seguindo a metodologia de (Chen *et al.*, 2018), em que o HDL seco foi disperso em água e colocado no banho ultrassônico por 30 min em temperatura ambiente. Uma determinada quantidade de CCP-KOH será adicionada na suspensão de HDL e colocada no banho ultrassônico por 30 min em temperatura ambiente. A solução homogênea obtida foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e aquecida a 200

°C por 24 h. Este hidrocarvão foi nomeado de CCP-KOH-HDL.

Rota 2: O HDL já sintetizado foi impregnado na casca de pinhão por um tratamento hidrotérmico sustentável seguindo a metodologia proposta por (Chen *et al.*, 2018). Para isso, uma determinada quantidade de HDL seco foi disperso em água e colocado no banho ultrassônico por 30 min em temperatura ambiente. Uma determinada quantidade de casca de pinhão seca e padronizada foi adicionada na suspensão de HDL e colocada no banho ultrassônico por 30 min em temperatura ambiente. A solução homogênea obtida foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e aquecida a 200 °C por 24 h. Este hidrocarvão foi nomeado de HT-CP-HDL.

Para funcionalização, o HT-CP-HDL foi inserido em um reator de aço inoxidável e colocado em um forno bipartido de potência de 3kW sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹). A amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma rampa em 450 °C por 2h. O produto sólido formado será nomeado de HT-CCP-HDL. Em seguida, a impregnação química do HT-CP-HDL foi baseada na metodologia proposta por (Singh, Bhunia e Basu, 2019) com algumas modificações, na proporção de 1:4 (m precursor/V ativante). Uma solução de casca de pinhão funcionalizada com HDL e solução KOH 1 g mL⁻¹ foi submetida a agitação sob aquecimento por 6 h ou até formar uma pasta e posteriormente transferida para uma estufa a 105 °C até a secagem completa do material (aproximadamente 24 h). Após a secagem da pasta, a mistura seca foi inserida em um reator de aço inoxidável e colocada em um forno bipartido de potência 3 kW sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹). A amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma rampa um patamar em 900 °C por 1 h. O produto sólido formado foi lavado abundantemente com água destilada e o sólido retido foi seco em estufa a 105 °C por 24 h. Este carvão foi nomeado de HT-CCP-HDL-KOH.

Síntese da blenda

Foram dissolvidos 2% (m/v) de alginato de sódio em água destilada e em seguida foi

adicionada uma massa de CCP-KOH-HDL ou HT-CCP-HDL-KOH sólido seco. Separadamente, foi preparada solução CaCl₂ 3% (m/v) com excesso de 20 vezes em volume, a fim de garantir a reticulação completa e formação da blenda. Para a reticulação ou gelificação iônica, a solução de alginato de sódio e carvão foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica, ambas as soluções estavam sob intensa agitação. Em seguida, a solução foi deixada em agitação por 24 horas e lavada com água destilada.

Por fim, foi realizada a secagem por liofilização, em que as partículas foram previamente congeladas à -80 °C durante 1 h em ultra-freezer Indrel IULT 90-D, em seguida o material foi colocado no liofilizador (Liobras, K108) no qual permaneceu em -101 °C e 39 µmHg até completa sublimação da água (24 horas) (Mohammadi, Abdolvand e Isfahani, 2020; Vargas *et al.*, 2018).

Adsorção

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em incubadora (shaker) de agitação unilateral na velocidade de 100 rpm. Após o tempo determinado para cada adsorção, as soluções foram separadas por uma pipeta de ponteira fina para posterior determinação da concentração de corante remanescente na amostra por absorbância em espectrofotômetro. Desta forma, a porcentagem de remoção de corante ou a quantidade de corante removida por cada amostra foi calculada por um balanço de massa global do corante na fase líquida do tanque agitado, conforme apresentado nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\%R = \frac{Abs_0 - Abs_f}{Abs_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{v(C_0 - C_f)}{m} \quad (2)$$

Em que %R corresponde à porcentagem de remoção de corante da solução aquosa; Abs_0 e Abs_f correspondem à absorbância inicial e final indicada no espectrofotômetro no comprimento de onda determinado; q corresponde à capacidade de adsorção de corante por massa de adsorvente ($mg\ g^{-1}$); v é o volume de solução (L); m é a massa de

adsorvente utilizada na adsorção (g); C_0 e C_f são as concentrações inicial e final da solução de corante, respectivamente ($mg\ L^{-1}$).

Caracterização dos adsorventes

Para a determinação do pH em que a superfície dos adsorventes possui carga neutra, o ponto de carga zero (PCZ) foi determinado pelo “experimento dos 11 pontos”, desenvolvido por (Regalbuto e Robles, 2004). Foram produzidas 11 soluções de adsorvente e água destilada com variações iniciais de pH entre 2 e 12, ajustadas com HCl ou NaOH, em temperatura ambiente. As amostras em triplicata foram deixadas sob agitação, por 24 h, em incubadora rotacional Marconi MA-420, na velocidade de 180 rpm, a 30 °C. Após o tempo de contato, o pH final da solução foi medido.

O método de fisissorção com Nitrogênio possibilita obter isotermas de adsorção e dessorção física de N₂ a -196 °C. Esta análise foi realizada no equipamento Accelerated Surface Area and Porosimetry System Plus modelo 2020TM Micromeritics. Nestas análises foram obtidas curvas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, no qual foi possível determinar a área específica, volume total e diâmetro de micro e mesoporos pelos métodos de BET (Gregg e Sing, 1982), t-plot (Lippens, Linsen E Boer, De, 1964) e BJH (Barrett, Joyner E Halenda, 1951) respectivamente.

A análise de MEV permite a visualização da superfície do adsorvente e a estrutura formada. Foi realizado no equipamento Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope com voltagem de 15 kV. Antes da análise, as amostras de adsorventes foram secas em estufa a 100 °C por 24 horas e foi realizado um recobrimento com uma fina camada de ouro para introdução de uma boa condutividade elétrica e térmica do material.

Por fim, as análises de Difractometria de raios X em alto ângulo foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com tubo de cobre e filtro de níquel, radiação $CuK\alpha$, velocidade de varredura de $1^\circ\ 2\theta\ min^{-1}$ de 5 a $80^\circ\ 2\theta$, 40 kV e 30 mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os HDLs das metodologias A, B e C foram inicialmente sintetizados e, para escolha da melhor metodologia, foi realizada adsorção do corante azul reativo BF 5G nas condições experimentais de 0,01 g de adsorvente, 50 mL de solução de corante na concentração de 50 mg L⁻¹ e temperatura de 25°C. Os resultados da adsorção estão apresentados na Figura 1.

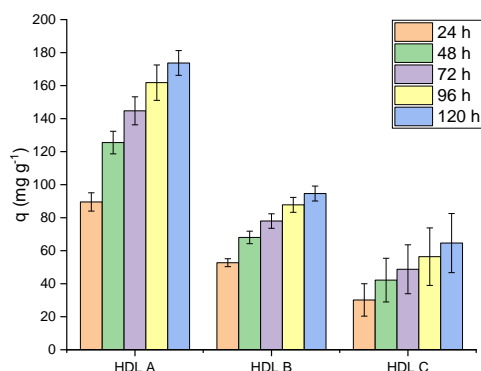


Figura 1: Adsorção de corante azul reativo BF 5G com HDL.

Como pode ser observado na Figura 1, foram analisadas a porcentagem de remoção em diferentes tempos de contato entre adsorvato/adsorvente. Mesmo após 120 horas, nenhum dos adsorventes indicou estabilidade ou equilíbrio na porcentagem de remoção. A adsorção com HDL sintetizado pela metodologia A foi o que apresentou maior capacidade de adsorção nestas condições experimentais, com 173,72 mg g⁻¹, o que corresponde a 68,8% de remoção do corante. Tal valor indica alta capacidade de adsorção desde corante se comparado com trabalhos de remoção do corante aniônico amarelo brilhante com capacidade de 115 mg g⁻¹ (Pourfaraj *et al.*, 2017) e do corante vermelho congo com capacidade de 143 mg g⁻¹ (Li *et al.*, 2016).

Sendo assim, pela vantagem de menor tempo de síntese e maior porcentagem de remoção do corante, foi escolhida a metodologia A para as próximas etapas do trabalho.

Em seguida, foram sintetizados CCP-KOH-HDL e HT-CCP-HDL-KOH, ambos com HDL da metodologia A. Por fim, foi

realizada a síntese da blenda destes materiais com alginato.

O HDL é o maior responsável pela remoção do corante, entretanto é o de menor tamanho (dimensão das partículas), fator que impossibilita a aplicação de adsorção em processo contínuo. Assim, o carvão de casca de pinhão e o alginato de sódio são incorporados a este adsorvente inicial.

Para avaliação da remoção de corante azul reativo BF 5G, foi por fim realizada adsorção com as condições experimentais de 0,04 g de adsorvente, 100 mL de solução de corante na concentração de 50 mg L⁻¹, temperatura de 25°C e tempo de adsorção de 216 horas (ou 9 dias). Os resultados da adsorção estão apresentados na Figura 2.

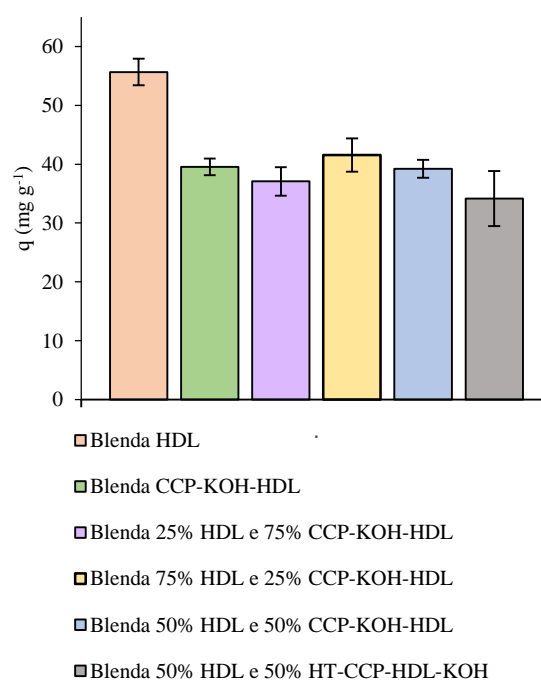


Figura 2: Adsorção de corante azul reativo BF 5G com blendas de alginato.

Todas as blendas que foram utilizadas para adsorção são formadas de alginato e a composição de sólidos variou na possibilidade de aumentar a capacidade de adsorção do corante por grama de adsorvente.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 2, a maior capacidade de adsorção foi da blenda de composição apenas com HDL (sem carvão), de 55,65 mg g⁻¹ que corresponde à remoção de 43,5% de corante. Na formação desta blenda, foi dissolvido 2% (m/v) de alginato de sódio em

água destilada e 10% (m/v) de HDL sólido sintetizado pela metodologia A. Esta porcentagem de HDL foi a máxima possível de ser utilizada devido ao manuseio da solução de alginato viscoso e com sólidos dissolvidos.

Comparativamente, a adição de alginato diminuíram os valores de adsorção do corante (de 68,8% para 43,5%) entretanto mesmo com tal diminuição a formação de partículas maiores e que possibilitam a aplicação em leito fixo deste processo justificam tal resultado.

Desta forma, o produto formado da blenda de HDL e alginato de sódio foi caracterizado. A superfície dos adsorventes isolados e suportados foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que é possível observar para o alginato seco (Figura 3), o HDL seco (Figura 4) e por fim a blenda de HDL e alginato (Figura 5) nas amplitudes de 200x e 1000x.

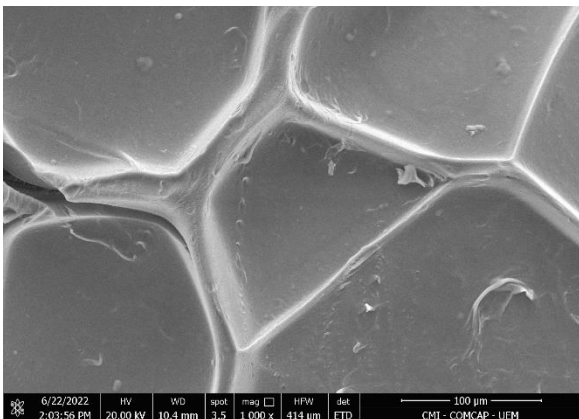
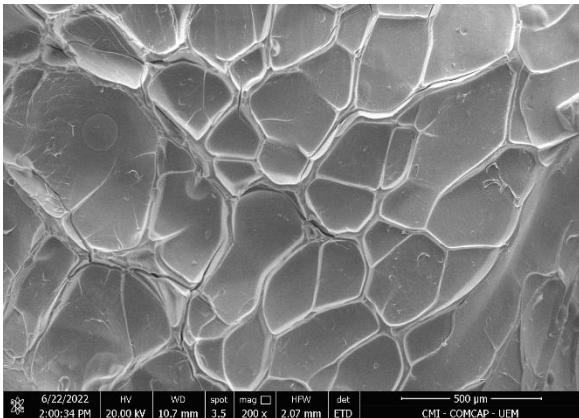


Figura 3: MEV da superfície do alginato seco por liofilização ampliado em 200x (a) e 1000x (b).

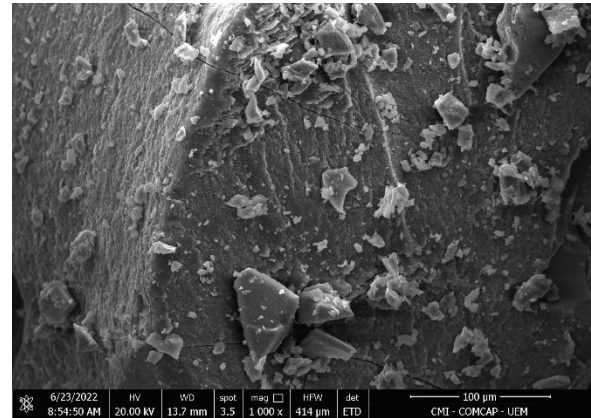
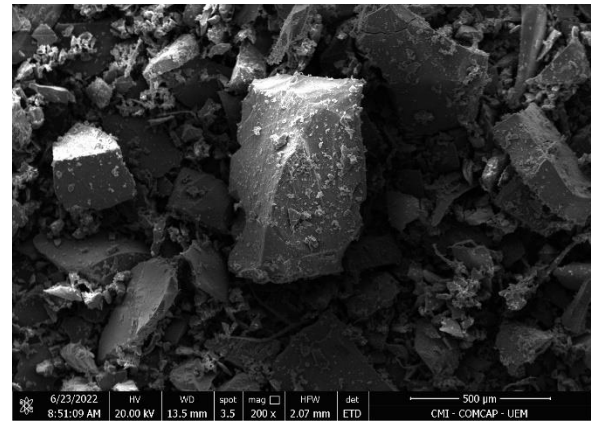


Figura 4: MEV da superfície de HDL sintetizado pela metodologia A e seco por liofilização ampliado em 200x (a) e 1000x (b).

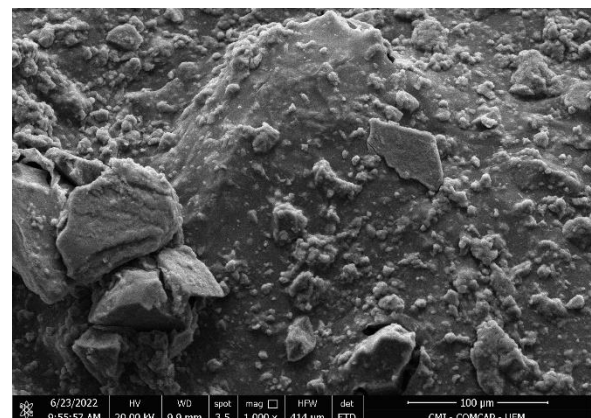
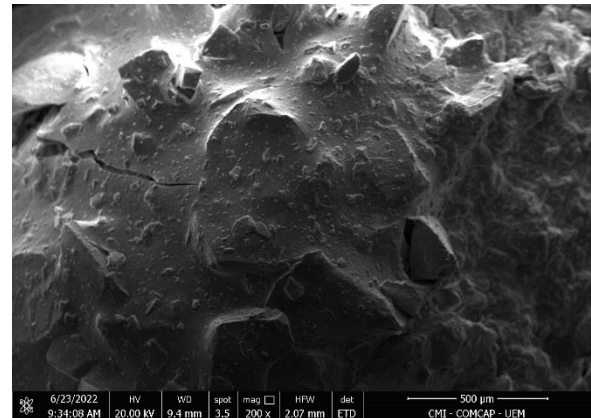


Figura 5: MEV da superfície da blenda de alginato e HDL (metodologia A), seco por liofilização e ampliado em 200x (a) e 1000x (b).

Podemos observar pela comparação das Figuras 3, 4 e 5 que as partículas de HDL se apresentam aprisionadas no interior da superfície de gel do alginato, comprovando a efetividade das metodologias de síntese descritas anteriormente.

Para caracterização da cristalinidade do material formado, foi realizada a difração de raios X (DRX) conforme apresentado na Figura 6.

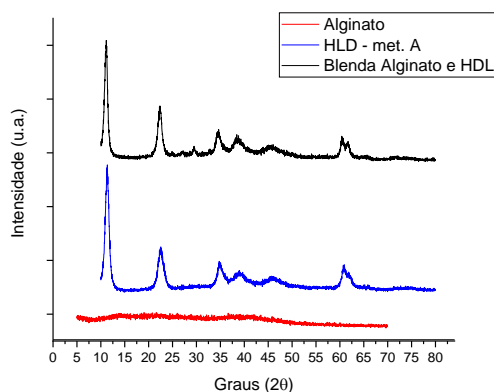


Figura 6: DRX dos adsorventes.

Podemos observar com os gráficos comparativos apresentados na Figura 6 que o alginato não indica picos de cristalinidade, por ser material amorfo. Já os picos apresentados no HDL nos ângulos de 11,2; 22,3; 38,6 e 45,5 são característicos do material hidrotalcita formado (Wang *et al.*, 2012).

O alginato e o HDL obtiveram uma área específica menor do que $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ indicando a predominância de uma estrutura macroporosa dos materiais. Ao sintetizar o composto alginato/HDL, o HDL é encapsulado nas estruturas poliméricas macroporosas do alginato por meio das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do alginato e do HDL e das interações eletrostáticas entre as cargas do metal do HDL e os elétrons livres dos grupamentos oxigenados do alginato. A estrutura resultante da síntese do composto apresentou uma maior porosidade, o que pode ser comprovado pelo aumento da área

específica para $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados da adsorção/fisiosorção de N_2 .

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Alginato	< 2
HDL	< 2
Alginato/HDL	6

Para avaliar a influência do pH na adsorção, foi realizada a determinação do ponto de carga zero do adsorvente, no qual foi identificado no pH de 7,9 indicando que em pHs abaixo deste valor a superfície do adsorvente está carregada positivamente e acima deste valor, negativamente. Já para o corante reativo azul BF 5G temos dois pKas nos valores de 4,6 e 7,0, porém a presença de grupos sulfônicos na estrutura indica um pKa abaixo de zero, caracterizando tal corante como aniônico (Coltre *et al.*, 2020).

Para observar experimentalmente a influência do pH na remoção de corante azul reativo BF 5G, realizada adsorção com as condições experimentais de 0,025 g de adsorvente, 50 mL de solução de corante na concentração de 50 mg L^{-1} , temperatura de 25°C e tempo de adsorção de 216 horas (ou 9 dias). Os resultados da adsorção estão apresentados na Figura 7.

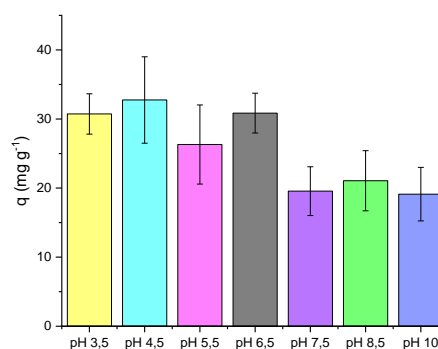


Figura 7: Adsorção de corante azul reativo BF 5G com blendas HDL e alginato em diferentes pHs inicial.

Podemos concluir a partir da observação dos resultados da Figura 7 que os pHs de maior capacidade de remoção do corante

foram 4,5 e 6,5. Ao dissolver o corante em água destilada, o pH da solução é medido em 4,5, portanto este valor de pH para adsorção foi utilizado sem adição de ácido ou base. Por ser o valor de pH com maior capacidade de adsorção e menor alteração no sistema (por não adicionar ácido ou base na solução inicial), este foi o pH ótimo escolhido para adsorção. Além disso, neste pH a superfície da molécula de corante tem carga negativa e que é atraída pela carga positiva da superfície do adsorvente (pH abaixo do PCZ).

Para observar a condição da cinética de adsorção do corante reativo azul BF 5G com blenda de HDL e alginato, foi realizada adsorção com as condições experimentais de pH 4,5, 0,025 g de adsorvente, 50 mL de solução de corante na concentração de 50 mg L⁻¹ e temperatura de 25°C. Os resultados da adsorção estão apresentados na Figura 8.

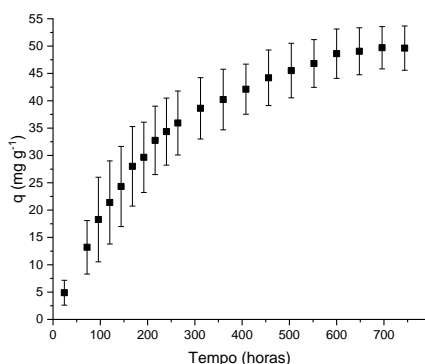


Figura 8: Cinética de adsorção de corante azul reativo BF 5G com blendas de HDL e alginato.

Podemos observar pela adsorção da Figura 8 uma boa cinética de adsorção, atingindo o equilíbrio no tempo de 720 horas ou 30 dias, com capacidade de adsorção de 49,16 mg g⁻¹ que corresponde à remoção de 48,5 % de corante.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi observado que a remoção de corante utilizando como adsorvente blendas de HDL suportadas em alginato de sódio mostrou-se eficiente, mesmo apresentando uma diminuição na capacidade de adsorção em comparação ao HDL isolado. Assim, a síntese das blendas aumentou a

resistência mecânica do adsorvente (HDL), possibilitando o seu uso em leitos fixos.

As blendas funcionalizadas com carvão ativado de casca de pinhão apresentaram uma menor capacidade de adsorção quando comparadas com as blendas de HDL e alginato, independentemente da forma de carbonização e ativação do material.

Por meio da análise de DRX, observando a cristalinidade do material formado, viu-se que o alginato não indicou picos de cristalinidade se apresentando como material amorfo, enquanto o HDL apresentou picos específicos e característicos do material sintetizado.

Por fim, a adsorção foi mais eficiente para as amostras de corante em pHs de 4,5.

Podemos concluir assim que o material sintetizado tem condições ótimas para ser estudado e aplicado tanto em batelada para compreensão completa do mecanismo de adsorção quanto em leito fixo.

REFERÊNCIAS

- AKONKWA MULUNGULUNGU, G.; MAO, T.; HAN, K. Two-dimensional graphitic carbon nitride-based membranes for filtration process: Progresses and challenges. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 130955, 2022.
- AMARANTE, C. V. T. DO; MOTA, CLENILSO, S.; MEGGUER, C. A.; IDE, G. M. Conservação pós-colheita de pinhões [sementes de *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze] armazenados em diferentes temperaturas. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 37, n. 2, p. 346–351, 2007.
- AWWAD, M.; AL-RIMAWI, F.; DAJANI, K. J. K.; KHAMIS, M.; NIR, S.; KARAMAN, R. Removal of amoxicillin and cefuroxime axetil by advanced membranes technology, activated carbon and micelle-clay complex. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 36, n. 16, p. 2069–2078, 2015.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from

- Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- CARVALHO, P. E. R. O Pinheiro do Paraná. **Circular técnica Embrapa**, p. 1–17, 2002.
- CHEN, S. X.; HUANG, Y. F.; HAN, X. X.; WU, Z. L.; LAI, C.; WANG, J.; DENG, Q.; ZENG, Z. L.; DENG, S. G. Simultaneous and efficient removal of Cr(VI) and methyl orange on LDHs decorated porous carbons. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 352, p. 306–315, 2018.
- COLTRE, D. S. DE C.; CIONEK, C. A.; MENEGUIN, J. G.; MAEDA, C. H.; BRAGA, M. U. C.; ARAÚJO, A. C. DE; GAUZE, G. DE F.; BARROS, M. A. S. D. DE; ARROYO, P. A. Study of dye desorption mechanism of bone char utilizing different regenerating agents. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 12, p. 1–14, 2020.
- DU, Q.; GONG, Y.; KHAN, M. A.; YE, D.; FANG, J.; ZHAO, H.; ZHANG, J. Regulating non-precious transition metal nitrides bifunctional electrocatalysts through surface/interface nanoengineering for air-cathodes of Zn-air batteries. **Green Energy & Environment**, 2021.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Second ed. New York: Academic Press INC., 1982.
- ISSAKA, E.; AMU-DARKO, J. N. O.; YAKUBU, S.; FAPOHUNDA, F. O.; ALI, N.; BILAL, M. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review. **Chemosphere**, v. 289, n. August 2021, p. 133208, 2022.
- LI, B.; ZHANG, Y.; ZHOU, X.; LIU, Z.; LIU, Q.; LI, X. Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl-CO₃--LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 265–271, 2016.
- LIPPENS, B. .; LINSEN, B. G.; BOER, J. H. DE. Studies on pore systems in catalysts. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 32–37, 1964.
- LU, L.; LI, J.; NG, D. H. L.; YANG, P.; SONG, P.; ZUO, M. Synthesis of novel hierarchically porous Fe₃O₄@MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 315–323, 2017.
- MEILI, L.; LINS, P. V.; ZANTA, C. L. P. S.; SOLETTI, J. I.; RIBEIRO, L. M. O.; DORNELAS, C. B.; SILVA, T. L.; VIEIRA, M. G. A. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 168, n. October 2018, p. 11–20, 2019.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. Utilização Da Macrófita Egeria Densa Na Biosorção Do Corante Reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 160–166, 2011.
- MOHAMMADI, A.; ABDOLVAND, H.; ISFAHANI, A. P. Alginate beads impregnated with sulfonate containing calix[4]arene-intercalated layered double hydroxides: In situ preparation, characterization and methylene blue adsorption studies. **INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES**, v. 146, p. 89–98, 2020.
- POURFARAJ, R.; FATEMI, S. J.; KAZEMI, S. Y.; BIPARVA, P. Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 65–74, 2017.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, p. 13, 2004.
- SELLAOUI, L.; LI, Z.; BADAWI, M.; DOTTO, G. L.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; CHEN, Z. Origin of

- the outstanding performance of Zn[*s*bn]Al and Mg[*s*bn]Fe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 314, 2020.
- SILVA, E. F. R.; SILVA SANTOS, B. R. DA; MINHO, L. A. C.; BRANDÃO, G. C.; JESUS SILVA, M. DE; SILVA, M. V. L.; SANTOS, W. N. L. DOS; SANTOS, A. M. P. DOS. Characterization of the chemical composition (mineral, lead and centesimal) in pine nut (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) using exploratory data analysis. **Food Chemistry**, v. 369, n. March 2021, 2022.
- SINGH, J.; BHUNIA, H.; BASU, S. Adsorption of CO₂ on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios. **Journal of Environmental Management**, v. 250, n. June 2018, 2019.
- SUN, Y.; LI, D.; LU, X.; SHENG, J.; ZHENG, X.; XIAO, X. Flocculation of combined contaminants of dye and heavy metal by nano-chitosan flocculants. **Journal of Environmental Management**, v. 299, n. January, 2021.
- TAN, X. FEI; LIU, Y. GUO; GU, Y. LING; LIU, SHAO BO; ZENG, G. MING; CAI, X.; HU, X. JIANG; WANG, H.; LIU, SI MIAN; JIANG, L. HUA. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 85–93, 2016.
- TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Ficha de informação de segurança de produtos químicos – FISPQ**, 2008.
- VARGAS, P. O.; PEREIRA, N. R.; GUIMARÃES, A. O.; WALDMAN, W. R.; PEREIRA, V. R. Shrinkage and deformation during convective drying of calcium alginate. **Lwt**, v. 97, n. June, p. 213–222, 2018.
- WAN, S.; WANG, S.; LI, Y.; GAO, B. Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 246–253, 2017.
- WANG, Q.; TAY, H. H.; GUO, Z.; CHEN, L.; LIU, Y.; CHANG, J.; ZHONG, Z.; LUO, J.; BORGNA, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 18–26, 2012.
- ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2nd revised ed. Weinheim: 2006.
- ZUBAIR, M.; DAUD, M.; MCKAY, G.; SHEHZAD, F.; AL-HARTHI, M. A. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 279–292, 2017.