



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PPGEQ UFAL
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

TÁRSILA SANTOS DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES A PARTIR DE RESÍDUOS DE ALUMÍNIO**

Maceió
2023

TÁRSILA SANTOS DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES A PARTIR DE RESÍDUOS DE ALUMÍNIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito à obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr^a. Simoni M. P. Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Maceió
2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

- S586s Silva, Társila Santos da.
Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares a partir de resíduos de alumínio / Társila Santos da Silva. – 2023.
119 f. : il. color.
- Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.
Coorientador: Lucas Meili.
Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2023.
- Bibliografia: f. 100-115.
Apêndices: f. 117-119.
1. Resíduos - Alumínio. 2. Hidróxidos duplos lamelares. 3. Adsorção. I. Título.

CDU: 66.0

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado forças, sabedoria e perseverança durante os momentos difíceis no desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, em especial, a minha mãe Rita de Cássia por todo amor e dedicação em todos os momentos da vida.

Ao meu esposo Marcos Antônio por todo carinho, compreensão, pelas palavras de conforto nos momentos que pensei em desistir e pelo apoio nas discussões deste trabalho.

À minha terapeuta Andressa pelo comprometimento comigo e pelas palavras de apoio principalmente nos momentos críticos da vida.

À minha orientadora Professora Simoni Plentz Meneghetti e ao meu coorientador Professor Lucas Meili pela orientação, confiança, por cada minuto de atenção dado e sugestões durante essa jornada.

Aos colegas do Laboratório e Processos (LaPro), em especial a Erica que começou o desenvolvimento deste trabalho comigo, a Daniely Carlos por todo apoio nos momentos que precisei de uma palavra amiga e de ajuda na bancada, Alessandra, Anámalia, Rafaela Gabriel, Ebenezer, Kleber Jean e Lucas Lins.

Aos colegas do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), em especial a Laura e Evelyn pelo apoio nos experimentos. Agradeço também a Thati, Geovânia e Lucas pela disponibilidade na realização de caracterizações, e também ao Alson, Jailma, Rayssa, Igor e Dhara.

Ao laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano) pelas análises de DRX.

Ao Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), em especial a Ana Rubia, pelas análises realizadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigada!

Nenhum mal te sucederá, nem praga alguma chegará à tua tenda. Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos os teus caminhos.

Salmo 91:10-11

RESUMO

Uma das indústrias mais importantes e estratégicas que produzem resíduos perigosos, é a de produção de alumínio. O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da Terra e, o segundo metal mais utilizado depois do ferro. Devido a reciclagem e reutilização inadequadas dos resíduos de alumínio, grandes quantidades destes materiais são descartados em aterros sanitários, apresentando riscos à saúde, a ecologia e a segurança devido à sua toxicidade e alta inflamabilidade. Estas questões estão impulsionando o desenvolvimento de novos métodos econômicos e ecologicamente corretos de reutilização dos resíduos de alumínio. A produção de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) usando resíduos de alumínio pode ser alcançada através da lixiviação dos íons Al^{3+} , na forma de hidróxido, seguida por reação com os íons divalentes. Os íons de alumínio podem ser extraídos por dissolução do resíduo em meio alcalino ou ácido. Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização dos HDLs produzidos a partir dos resíduos de esquadrias de alumínio e avaliar a aplicabilidade do material na área de adsorção. As sínteses dos HDLs foram realizadas pelos métodos de co-precipitação e tratamento hidrotérmico, mantendo uma proporção 3:1 de Mg/Al. O estudo das propriedades estruturais dos HDLs sintetizados foi realizada através de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e área superficial específica (BET). Os comprimentos de ondas do FT-IR referentes aos grupos químicos do HDL sintetizados não divergiram sendo o insumo o hidróxido de alumínio comercial ou oriundo das esquadrias de alumínio. Os difratogramas de raios X dos HDLs produzidos indicaram picos característicos dos materiais do tipo hidrotalcita, apresentando picos de difração mais intensos para o HDL sintetizado a partir do tratamento hidrotérmico. A partir da equação de Scherrer observou-se um aumento de tamanho do cristalito com a elevação da temperatura de síntese. A análise termogravimétrica procedeu pela perda de água adsorvida entre as camadas, seguida pela desidroxilação das lamelas com liberação de água, apresentando diferentes valores na perda de massa para as condições de síntese estudadas. Os HDLs obtidos apresentaram isotermas do tipo IV e presença de histerese do tipo H3, o que evidencia a existência de estruturas mesoporosas. A área superficial e o diâmetro de poros variaram de 27,66 m²/g a 96,08 m²/g e 36 Å à 39 Å, respectivamente. Quanto à aplicação em adsorção, os experimentos foram conduzidos em banho finito, onde foi possível verificar inicialmente a viabilidade do uso do HDL como adsorvente e, na sequência, avaliar o efeito da dosagem, o efeito do pH, cinética e isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos. A cinética de adsorção apresentou o tempo de equilíbrio de 90 e 60 min e capacidades de adsorção de 3,07 e 10,1 mg.g⁻¹ para o fármaco ácido salicílico (AS) e para o corante alaranjado de metila (AM), respectivamente. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais tanto para o AS quanto para o AM. As isotermas de adsorção do AS e AM demonstraram comportamento similar ao modelo de Freundlich, indicando a existência de superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. A análise dos parâmetros termodinâmicos mostrou uma diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, confirmando a natureza exotérmica a partir do $\Delta H^\circ < 0$. Conforme os valores de ΔG° , foi possível confirmar que a adsorção não foi espontânea para o AS e espontânea para o AM. Os valores positivos de ΔS° indicaram uma maior aleatoriedade na interface sólido-solução. A partir dos resultados obtidos é possível verificar que o HDL produzido a partir do resíduo de alumínio possui potencial na área de adsorção.

Palavras-Chave: Hidrotalcita, resíduos de alumínio, adsorção.

ABSTRACT

One of the most important and strategic industries that produce hazardous waste is aluminum production. Aluminum is the third most abundant element on Earth and the second most used metal after iron. Due to inadequate recycling and reuse of aluminum waste, large amounts of these materials are discarded in landfills, presenting risks to health, ecology and safety due to their toxicity and high flammability. These issues are driving the development of new cost-effective and ecologically sound methods of reusing aluminum waste. The production of Lamellar Double Hydroxides (LDH) using aluminum residues can be achieved through the leaching of Al^{3+} ions, in the form of hydroxide, followed by reaction with the divalent ions. Aluminum ions can be extracted by dissolving the residue in an alkaline or acidic medium. This work had as objective the synthesis and characterization of LDHs obtained from the residues of aluminum frames and to evaluate the applicability of the material in the area of adsorption. The syntheses of LDHs were carried out by the co-treatment and hydrothermal treatment methods, maintaining a 3:1 ratio of Mg/Al. The study of the structural properties of the synthesized HDLs was carried out using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP OES), infrared absorption spectroscopy (FT-IR), X-rays (DRX), thermogravimetry (TGA) and specific surface area (BET). The FT-IR wavelengths referring to the synthesized HDL chemical groups did not diverge, the input being commercial aluminum hydroxide or coming from aluminum frames. The X-ray diffractograms of LDHs with indicated peaks characteristic of materials of the hydroxalite type, which are more intense diffraction elements for the LDH synthesized from the hydrothermal treatment. From the Scherrer equation, an increase in the crystallite size was observed with the increase in the synthesis temperature. A thermogravimetric analysis proceeds by the loss of water adsorbed between the layers, followed by the dehydroxylation of the coverslips with water release, different values in the loss of mass for the studied synthetic conditions. The LDHs obtained showed type IV and the presence of type H3 hysteresis, which evidences the existence of mesoporous structures. The surface area and pore diameter range from $27.66 \text{ m}^2/\text{g}$ to $96.08 \text{ m}^2/\text{g}$ and 36 \AA to 39 \AA , respectively. From the results obtained, it is possible to verify that LDH produced from aluminum waste has potential for future applications in the areas of catalysis and adsorption. As for the application in adsorption, the experiments were conducted in a finite bath, where it was possible to initially verify the feasibility of using LDH as an adsorbent and, subsequently, evaluate the effect of dosage, the effect of pH, kinetics and adsorption isotherms and parameters thermodynamics. Adsorption kinetics showed equilibrium time of 90 and 60 min and adsorption capacities of 3.07 and $10.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the drug salicylic acid (SA) and for the dye methyl orange (MA), respectively. The pseudo-second order kinetic model fitted better to the experimental data for both SA and MA. The SA and MA adsorption isotherms showed similar behavior to the Freundlich model, indicating the existence of heterogeneous surfaces and multilayer adsorption. The analysis of thermodynamic parameters showed a decrease in the amount adsorbed with increasing temperature, confirming the exothermic nature from $\Delta H^\circ < 0$. According to the values of ΔG° , it was possible to confirm that the adsorption was not spontaneous for SA and spontaneous for MA. The positive values of ΔS° indicated greater randomness at the solid-solution interface. From the obtained results it is possible to verify that the HDL produced from the aluminum residue has potential in the area of adsorption.

Key-words: Hydroxalite, aluminum waste, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações relacionadas com HDL.....	22
Figura 2 – Estrutura do HDL.....	23
Figura 3 – Síntese do HDL pelo método de co-precipitação.....	26
Figura 4 – Representação esquemática do processo de troca aniônica.	30
Figura 5 – Representação esquemática do processo de delaminação.....	32
Figura 6 – Representação das etapas da cinética de adsorção.....	44
Figura 7 – Tipos de isotermas.	46
Figura 8 – Resíduo de alumínio da fábrica de esquadrias de alumínio.....	53
Figura 9 – Processo de lixiviação básica.....	54
Figura 10 – Fluxograma do método de co-precipitação.....	54
Figura 11 – Fluxograma do método de co-precipitação seguido por tratamento hidrotérmico.	55
Figura 12 – Características físico-químicas do ácido salicílico (A) e alaranjado de metila (B).	59
Figura 13 – Espectro do FT-IR de $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.....	66
Figura 14 – Padrão de DRX do $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.	67
Figura 15 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 à 77K do $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.	68
Figura 16 – Distribuição do tamanho de poro do $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.....	69
Figura 17 – Curvas (A) termogravimétrica (TGA) e (B) análise térmica diferencial (DrTGA) do hidróxido de alumínio.....	70
Figura 18 – Espectros na região do infravermelho para (A) HDL_C , (B) HDL_R , (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}	73
Figura 19 – Difrátogramas de raios X para (A) HDL_C , (B) HDL_R , (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}	75
Figura 20 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 à 77K para (A) HDL_C , (B) HDL_R , (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}	76
Figura 21 – Curvas (A) termogravimétrica (TGA) e (B) análise térmica diferencial (DrTGA) para (A) HDL_C , (B) HDL_R , (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}	78

Figura 22 – Ponto de carga zero para os HDLs sintetizados a partir o resíduo de alumínio: (A) HDL _R e (B) HDL _{HR}	80
Figura 23 – Teste de afinidade dos HDLs com corantes e fármacos em solução aquosa.	81
Figura 24 – Curva de calibração do ácido salicílico (A) e alaranjado de metila (B).	82
Figura 25 – Efeito do pH no processo de adsorção do AS no adsorvente HDL _R	83
Figura 26 – Modelo esquemático da relação das moléculas do AS e a superfície do HDL _R . 84	
Figura 27 – Efeito da dosagem do adsorvente HDL _R na adsorção AS (A) e AM (B).	84
Figura 28 – Efeito do tempo de contato na adsorção AS (A) e AM (B) em diferentes concentrações: 25 mg.L ⁻¹ (■), 50 mg.L ⁻¹ (●) e 100 mg.L ⁻¹ (▲).....	85
Figura 29 – Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (---) e Pseudo-segunda ordem (---) na adsorção AS (A) e AM (B) em diferentes concentrações: 25 mg.L ⁻¹ (■), 50 mg.L ⁻¹ (●) e 100 mg.L ⁻¹ (▲).....	86
Figura 30 – Isotermas de adsorção do AS (A) e AM (B) em diferentes temperaturas: 30 °C (■), 40 °C (●), 50 °C (▲) e 60 °C (▼).	88
Figura 31 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção do fármaco AS em diferentes temperaturas: 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D).	89
Figura 32 – Aplicação do modelo de isoterma de Freundlich na adsorção do corante AM em diferentes temperaturas: 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D).	91
Figura 33 – Aplicação dos modelos de isoterma de BET e Dubinin-Radushkevich na adsorção do corante AM em diferentes temperaturas: 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D).	92
Figura 34 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o AS (A) e AM (B).....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos processos de produção de alumínio primário e secundário.....	17
Tabela 2 – Classificação dos tipos de resíduos de alumínio.....	18
Tabela 3 – Combinações de cátions divalentes com trivalentes para a produção de HDL.	25
Tabela 4 – pH utilizado para a síntese do HDL.....	27
Tabela 5 – Diferenças entre fisissorção e quimissorção.....	43
Tabela 6 - Composição do hidróxido de alumínio produzido a partir do resíduo de alumínio.	65
Tabela 7 - Composição dos HDLs Mg/Al sintetizados.....	71
Tabela 8 – Resultados de ICP OES para os HDLs Mg/Al sintetizados.....	72
Tabela 9 – Resultados texturais dos HDLs Mg/Al produzidos.....	77
Tabela 10 – Faixas de temperatura de decomposição e perdas de massa dos HDLs Mg/Al produzidos.....	79
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da adsorção do ácido salicílico (AS) e alaranjado de metila (AM) no HDL _R	87
Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do ácido salicílico (AS) em diferentes temperaturas.....	90
Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do alaranjado de metila (AM) em diferentes temperaturas.....	93
Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos da interação do ácido salicílico (AS) e alaranjado de metila (AM) no HDL _R	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Resíduo de alumínio	17
2.2 Hidróxido de alumínio	20
2.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	21
2.3.1 Estrutura.....	23
2.3.2 Métodos de síntese	25
2.3.2.1 Método de co-precipitação	26
2.3.2.2 Método de hidrólise da ureia	28
2.3.2.3 Método sol-gel.....	29
2.3.2.4 Método de tratamento hidrotérmico	29
2.3.2.5 Método de troca aniônica	29
2.3.2.6 Método de reconstrução / reidratação	31
2.3.2.7 Método de delaminação.....	31
2.3.3 Síntese de HDL a partir de resíduos	32
2.3.4 Propriedades	34
2.3.4.1 Estabilidade térmica	35
2.3.4.2 Efeito memória	35
2.3.4.3 Capacidade de troca iônica.....	36
2.3.5 Aplicações	36
2.3.5.1 Aplicação na área farmacêutica.....	37
2.3.5.2 Aplicação na área de catálise.....	38
2.3.5.3 Aplicação na área de adsorção	40
2.4 Adsorção	42
2.4.1 Cinética de adsorção	43
2.4.2 Isotherma de adsorção	45
3 OBJETIVOS.....	50
3.1 Geral	51
3.2 Específicos	51

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1	Resíduo de Alumínio	53
4.2	Lixiviação Básica.....	53
4.3	Síntese do HDL Mg/Al.....	54
4.3.1	Método de co-precipitação.....	54
4.3.2	Método de co-precipitação e tratamento hidrotérmico	55
4.4	Caracterização dos materiais	56
4.4.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).....	55
4.4.2	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) .	56
4.4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)	56
4.4.4	Difração de raios-X (DRX).....	57
4.4.5	Área superficial específica (BET)	57
4.4.6	Termogravimetria (TGA)	57
4.4.7	Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	58
4.5	Estudo preliminar – Teste de afinidade	58
4.6	Adsorvatos	59
4.7	Adsorção de ácido salicílico e alaranjado de metila	60
4.7.1	Efeito do pH	60
4.7.2	Efeito da dosagem de adsorvente	60
4.7.3	Cinética de adsorção	61
4.7.4	Isoterma de adsorção	61
4.7.5	Parâmetros termodinâmicos	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1	Caracterização do hidróxido de alumínio	65
5.1.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)	65
5.1.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR)	66
5.1.3	Difração de raios-X (DRX).....	66
5.1.4	Análise textural.....	67
5.1.5	Termogravimetria (TGA)	69
5.2	Caracterização do HDL Mg/Al.....	70
5.2.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)	71

5.2.2	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) .	72
5.2.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR).....	72
5.2.4	Difração de raios-X (DRX)	74
5.2.5	Análise textural.....	76
5.2.6	Termogravimetria (TGA)	78
5.2.7	Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	80
5.3	Estudo preliminar – Teste de afinidade	81
5.4	Curva de calibração	82
5.5	Adsorção de ácido salicílico e alaranjado de metila.....	83
5.5.1	Efeito do pH.....	83
5.5.2	Efeito da dosagem de adsorvente	84
5.5.3	Cinética de adsorção	85
5.5.4	Isoterma de adsorção	88
5.5.5	Parâmetros termodinâmicos.....	93
6	CONCLUSÕES	96
7	REFERÊNCIAS	99
8	TRABALHOS PUBLICADOS	116

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Em 2020, o Brasil ocupou a décima posição no *ranking* mundial de produção de alumínio primário, produzindo 659 mil toneladas deste metal. Segundo dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), o Brasil já chegou ao recorde de produção de 1,7 milhões de toneladas de alumínio em 2008.

Grande parte do alumínio reciclado no Brasil tem como origem as latas de refrigerantes, cervejas e sucos. Porém, outros produtos fabricados com alumínio podem ser reciclados, como por exemplo, esquadrias, janelas, portas, componentes de eletrodomésticos, sobras da produção de utensílios de alumínio, estruturas de boxes, cadeiras, mesas entre outros (ABRELPE, 2021). No entanto, quando estes resíduos estão misturados a outros materiais, tais como plásticos e tintas, sua recuperação torna-se mais complexa.

Sendo assim, o desenvolvimento de métodos econômicos para reutilizar e reciclar os resíduos de alumínio é importante para a geração de produtos com alto valor agregado e diminuição de um passivo ambiental, pois muitos destes materiais são descartados de modo inadequado.

O hidróxido de alumínio produzido a partir de resíduos de alumínio torna-se um produto ecologicamente correto e possui amplas aplicações, dentre elas, para a produção de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Os HDL nesse caso são obtidos por lixiviação dos íons Al^{3+} , na forma de hidróxido, seguido por reação com íons divalentes (ZAWRAH et al., 2019).

Os HDL, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são um grupo de compostos lamelares inorgânicos de natureza básica. O HDL tem uma estrutura octaédrica, na qual cátions metálicos são acomodados no centro do octaedro de compartilhamento de bordas, onde cada cátion contém seis íons OH^- no qual formam folhas infinitas e a espécie aniônica na região interlamelar é um ânion permutável (BUKHTIYAROVA, 2019).

Diante da sua versatilidade de troca iônica, química e capacidade de regeneração, diferentes compostos de HDL podem ser obtidos variando a natureza dos cátions divalentes e trivalentes, suas proporções e os tipos de ânions interlamelares. A partir dessa diversidade estrutural é possível uma variedade de aplicações, tais como na área farmacêutica (DUAN e EVANS, 2006; PAGANO et al. 2019; SZABADOS et al. 2021), catálise (LI et al. 2020; REYNAN-VILLANUEVA et al. 2019; ZHOU et al. 2021) e na adsorção (EDANÑOL et al. 2020; HANIF et al. 2021; RAHMAN et al. 2021).

A adsorção consiste em um processo de separação em que substâncias presentes em um fluido se acumulam sobre a superfície de um sólido, sendo este um dos métodos de tratamento de efluentes mais utilizados por apresentar baixo custo operacional, eficiência e simplicidade. A remoção de contaminantes pelo processo de adsorção vem sendo investigada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Processos (LAPRO) da Universidade Federal de Alagoas. Adsorventes de Hidróxidos Duplos Lamelares sintetizados foram aplicados na remoção dos corantes alaranjado de metila (HENRIQUE et al., 2023) e azul de metileno (MEILI et al., 2019) e dos fármacos rifampicina (SILVA et al., 2021), diclofenaco de sódio (SANTOS et al., 2020; LINS et al., 2020) e cafeína (LINS et al., 2019).

Diante do contexto apresentado, este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar os HDL de Mg-Al produzidos a partir dos resíduos de esquadrias de alumínio. Estes materiais também foram avaliados a partir das rotas de síntese por co-precipitação e tratamento hidrotérmico para aplicação na área de adsorção a partir da remoção de corantes e fármacos em solução aquosa.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduo de alumínio

Uma das indústrias mais importantes e estratégicas que produzem resíduos perigosos, é a indústria de produção de alumínio. O alumínio, como o terceiro elemento mais abundante da Terra, não pode ser encontrado em sua forma metálica na natureza, apenas como minério (ABDULKADIR et al., 2015). O alumínio, que é o segundo metal mais utilizado depois do ferro, é um metal leve, condutor, maleável, resistente à corrosão, não magnético, à prova de água, pode ser facilmente pintado ou estabelecer ligas, e exibe um alto poder redutor. Também possui baixa densidade ($\pm 2,70 \text{ g/cm}^3$) e baixa temperatura de fusão ($\pm 933 \text{ K}$) (GIL, 2005; TSAKIRIDS et al., 2013). Essas características tornaram esse metal um material amplamente aplicável nas indústrias aeroespacial, construção civil e marítima (TSAKIRIDS et al., 2013).

Atualmente, o alumínio pode ser fabricado por duas vias diferentes: (i) a produção primária, em que o Al é obtido a partir da alumina extraída do minério de bauxita e (ii) a produção secundária, a partir de sucatas de Al e produtos de alumínio (folhas, extrusão, torneamento) (TSAKIRIDS et al., 2013). A Tabela 1 mostra uma comparação dos processos primário e secundário da produção de alumínio, em termos de consumo de energia, emissões atmosféricas, geração de resíduos sólidos, consumo de água na produção e custo de investimento.

Tabela 1 – Comparação dos processos de produção de alumínio primário e secundário.

Parâmetro	Processo Primário	Processo Secundário
Consumo de energia (GJ/t _{Al produzido})	174 - 186	10 - 20
Emissões atmosféricas (kg/t _{Al produzido})	204	12
Resíduos sólidos (kg/t _{Al produzido})	2100 - 3650	400
Consumo de água (kg/t _{Al produzido})	56	1,6
Custo de investimento	Alto	Baixo

Fonte: Adaptada de MAHINROOSTA e ALLAHVERDI, 2018.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, a produção primária de Al requer muito mais energia e consumo de água do que a produção secundária de Al. Além disso, a

produção primária de Al tem significativa liberação de emissões atmosféricas e grande geração de resíduos sólidos, em comparação à produção secundária de Al.

Em 2020, o Brasil ocupou a décima posição no *ranking* mundial de produção de alumínio primário, produzindo 659 mil toneladas deste metal. Segundo dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), o Brasil já chegou ao recorde de produção de 1,7 milhões de toneladas de alumínio em 2008. Contudo, a produção do alumínio primário vem diminuindo ao longo dos anos devido principalmente aos gastos energéticos.

Grande parte do alumínio reciclado no Brasil tem como origem as latas de refrigerantes, cervejas e sucos. Porém, outros produtos fabricados de alumínio podem ser reciclados, como por exemplo, esquadrias, janelas, portas, componentes de eletrodomésticos, sobras da produção de utensílios de alumínio, estruturas de boxes, cadeiras, mesas entre outros. Segundo o panorama da Associação Brasileira de Empresas de limpeza pública e Resíduos Especiais (Abrelpe), o volume de latas de alumínio coletadas em 2018 foi de 5.018 mil toneladas e de outras formas de alumínio foi de 123 mil toneladas.

A partir da diversidade de produtos de alumínio metálico, são gerados diversos tipos de sucatas de alumínio e, segundo a Comissão de Reciclagem da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) uma classificação das sucatas de alumínio é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos tipos de resíduos de alumínio.

Tipo	Descrição
Bloco	Blocos de alumínio isentos de contaminantes (ferro e outros), com teor máximo de 2% de óleos e/ou lubrificantes.
Borra	Borra de alumínio com teores variáveis e percentual de recuperação a ser estabelecido entre vendedor e comprador
Cabos com alma de aço	Retalhos de cabos de alumínio não ligados, usados, com alma de aço.
Cabos sem alma de aço	Retalhos de cabos de alumínio não ligados, usados, sem alma de aço.
Cavaco	Cavacos de alumínio de qualquer tipo de liga, com teor máximo de 5% de umidade/óleo, isentos de contaminantes (ferro e outros).
Chaparia Mista	Forros, fachadas decorativas e persianas limpas (sem cordões ou outras impurezas).

Tipo	Descrição
Chaparia	Retalhos de chapas e folhas, pintadas ou não, com teor máximo de 3% de impurezas (graxa, óleo, parafusos, rebites etc.); chapas usadas de ônibus e baús, pintadas ou não; tubos aerossol (sem cabeça); antenas limpas de TV; cadeiras de praia limpas (isentas de plástico, rebites e parafusos);
Chapas off-set	Chapas litográficas soltas, novas ou usadas, da série 1000 e/ou 3000, isentas de papel, plástico e outras impurezas.
Estamparia branca	Retalhos de chapas e folhas, sem pintura e outros contaminantes (graxa, óleo, parafusos, rebites etc.), gerados em atividades industriais.
Latas prensadas	Latas de alumínio usadas decoradas, prensadas com densidade entre 400 kg/m ³ e 530 kg/m ³ , com fardos paletizados ou amarrados em lotes de 1.500 kg, em média, com espaço para movimentação por empilhadeira, teor máximo de 2,5% de impurezas, contaminantes e umidade.
Latas soltas ou enfardadas	Latas de alumínio usadas decoradas, soltas ou enfardadas em prensa de baixa densidade (até 100 kg/m ³), com teor máximo de 2,5% de impurezas, contaminantes e umidade.
Panela	Painéis e demais utensílios domésticos (“alumínio mole”), isentos de cabos – baquelite, madeira, etc. – e de ferro – parafusos, rebites etc.
Perfil branco	Retalhos de perfis sem pintura ou anodizados, soltos ou prensados, isentos de contaminantes (ferro, óleo, graxa e rebites).
Perfil misto	Retalhos de perfis pintados, soltos ou prensados, com teor máximo de 2% de contaminantes (ferro, óleo, graxa e rebites).
Pistões	Pistões automotivos isentos de pinos, anéis e bielas de ferro, com teor máximo de 2% de óleos e/ou lubrificantes.
Radiador alumínio-alumínio	Radiadores de veículos automotores desmontados, isentos de cobre, “cabeceiras” e outros contaminantes (plásticos e ferro).
Radiador alumínio-cobre	Radiadores de veículos automotores desmontados isentos de “cabeceiras” e outros contaminantes (plásticos e ferro).

Tipo	Descrição
Retalho industrial branco de chapa para lata	Retalhos de produção industrial de latas e tampas para bebidas, soltos ou prensados, isentos de pintura ou impurezas.
Retalho industrial pintado de chapa para lata	Retalhos pintados de produção industrial de latas e tampas para bebidas, soltos ou prensados, isentos de impurezas.
Telhas	Retalhos de telhas de alumínio, pintados em um ou ambos os lados, isentos de parafusos ou rebites de ferro, revestimentos de espuma ou assemelhados.

Fonte: Adaptada de ABAL, 2021.

A recuperação do metal alumínio é tão importante que 1 kg de latas de alumínio resulta em economia de cerca de 4,0 kg de bauxita, 2 kg de produtos químicos e 7,5 kWh de energia elétrica (MAHINROOSTA e ALLAHVERDI, 2018; SHINZATO e HYPOLITO, 2005). A necessidade de desenvolver métodos econômicos para reutilizar e reciclar os resíduos de alumínio é fundamental para a geração de produtos com alto valor agregado.

A reciclagem do alumínio consiste principalmente no processo de fundição dos resíduos de alumínio metálico, comumente denominados de sucatas, para gerar novas peças de alumínio. Todavia, há outras alternativas de reutilização destes resíduos metálicos, como por exemplo, a produção de hidróxido de alumínio por meio do processo de cristalização/precipitação (MAHINROOSTA e ALLAHVERDI, 2018). Além disso, o gasto energético para produzir hidróxido de alumínio a partir de resíduos de alumínio é inferior ao necessário para sua produção a partir do mineral bauxita (SOUZA, 2017).

2.2 Hidróxido de alumínio

O hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é um sólido inorgânico, que pode ser encontrado naturalmente (mineral gibbsita) ou pode ser sintetizado. Este produto é bastante utilizado como retardante de chama nas indústrias de transformação de polímeros, devido ao seu baixo custo, facilidade de obtenção e boa processabilidade com termoplásticos (SILVA et al., 2020). O hidróxido de alumínio também é utilizado como adjuvante em vacinas, sendo o mais amplamente utilizado em vacinas humanas por ser um potente potencializador da produção de anticorpos ao criar um ambiente inflamatório no local da injeção (COLAPRICO et al., 2020).

Na área farmacêutica, o hidróxido de alumínio é utilizado como antiácido em humanos e animais (BYSTRAK et al., 2015).

Existem diferentes fases cristalinas do hidróxido de alumínio, que podem ser encontrados na natureza ou podem ser sintetizados, como os polimorfos gibbsita (γ -Al(OH)₃), bayerita (α -Al(OH)₃) e nordstrandita (Al(OH)₃), que diferem entre si em termos de empilhamento das camadas duplas de grupos hidroxila. Outros exemplos de hidróxidos de alumínio são a boemita (γ -AlOOH) e diásporo (AlOOH). As propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio variam de acordo com o tipo de fase (ROCHA, 2013).

Sua produção em escala industrial é realizada a partir do mineral bauxita, por meio do processo Bayer. Este processo envolve a dissolução da bauxita com o hidróxido de sódio para a obtenção de uma solução de aluminato de sódio. Os resíduos sólidos são removidos e o hidróxido de alumínio é então precipitado e, na sequência, ocorre a etapa de separação do gel de hidróxido de alumínio. Posteriormente, é realizada a etapa de lavagem, seguida de secagem para a obtenção o hidróxido de alumínio em pó (LOGINOVA e SHOPPERT, 2014).

A produção de Al(OH)₃ a partir de resíduos de alumínio tem valor comercial e, tal produto já possui um grande mercado. Além disso, o hidróxido de alumínio produzido torna-se um produto ecologicamente correto e possui amplas aplicações, dentre elas, para a produção de compostos do tipo hidrotalcita (hidróxidos duplos constituídos por magnésio e alumínio) que pode ser alcançada por lixiviação dos íons Al³⁺, na forma de hidróxido oriundo dos resíduos de alumínio, seguido por reação com íons divalentes (ZAWRAH et al., 2019).

2.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

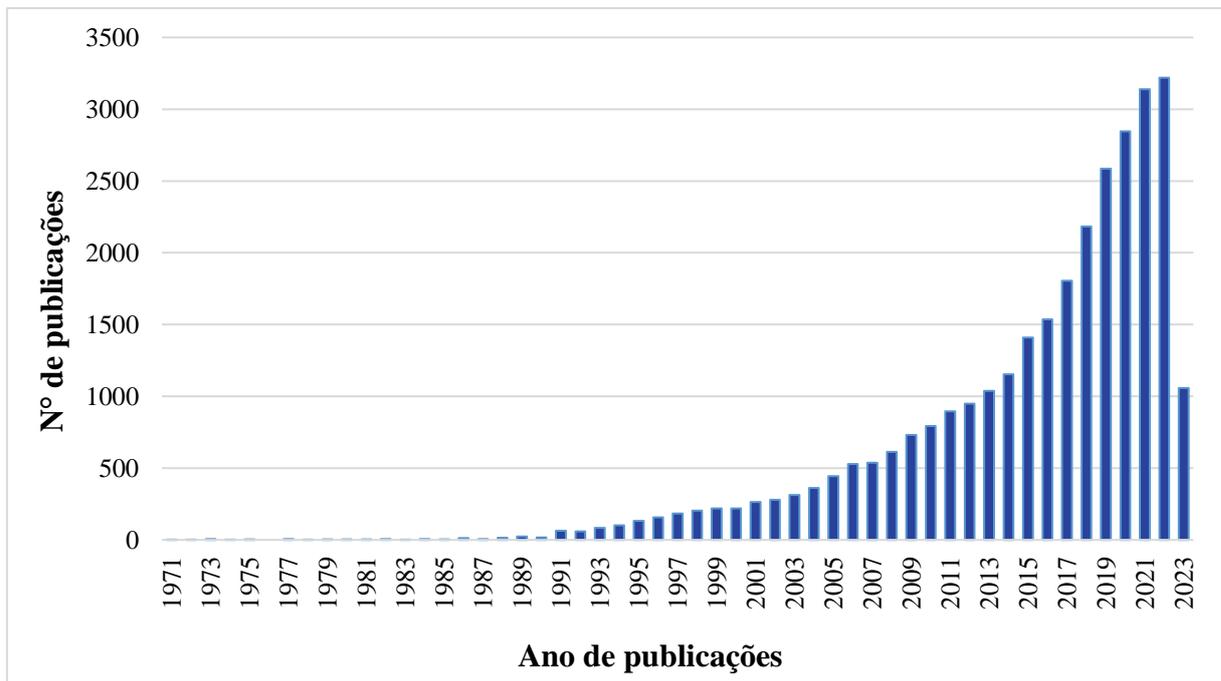
Materiais inorgânicos em camadas, chamados de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), foram descobertos na Suécia em 1842, e descrito como um mineral branco que podia facilmente ser macerado, resultando em um pó semelhante ao talco. Este mineral foi chamado de hidrotalcita (CAVANI et al., 1991).

A fórmula exata para a hidrotalcita é [Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃).4H₂O], e foi apresentada por E. Manasse, Professor de Mineralogia da Universidade de Florença (Itália), sendo este também o primeiro a reconhecer a função essencial dos íons carbonatos para a estrutura, com grande poder de estabilização das lamelas (MANASSE, 1915). Na década de 1930, as primeiras sínteses de HDL foram conduzidas por Feitknecht, produzindo estes materiais pela reação de precipitação controlada de sais metálicos em solução aquosa e meio básico (REICHLÉ, 2012).

De acordo com a Comissão de Novos Materiais, Nomenclatura e Classificação (CNMNC) da International Mineralogical Association, estima-se a existência de mais de 40 espécies de minerais naturais que se enquadram na classificação e descrição de HDL (MILLS et al., 2012).

A denominação "argilas aniônicas" é utilizada para designar os hidróxidos duplos lamelares, naturais ou sintéticos, que são formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre as camadas (ABU-THABIT et al., 2015). O termo HDL tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais, destacando a presença dos dois cátions metálicos na lamela destes compostos. A partir de uma consulta na base de dados *Web of Science*, conforme apresentada na Figura 1, pode-se observar o crescimento das publicações relacionadas ao HDL desde 1970. Para o levantamento foram utilizadas as seguintes palavras-chave: *LDH*, *layered double hydroxide*, *lamellar metal hydroxide* e *mixed metal hydroxide*.

Figura 1 – Número de publicações relacionadas com HDL.



Fonte: Base de dados *Web of Science*, 2023.

Os dados apresentados na Figura 1 mostram um aumento do número de publicações relacionadas ao HDL, principalmente a partir da década de 90, nas quais as pesquisas

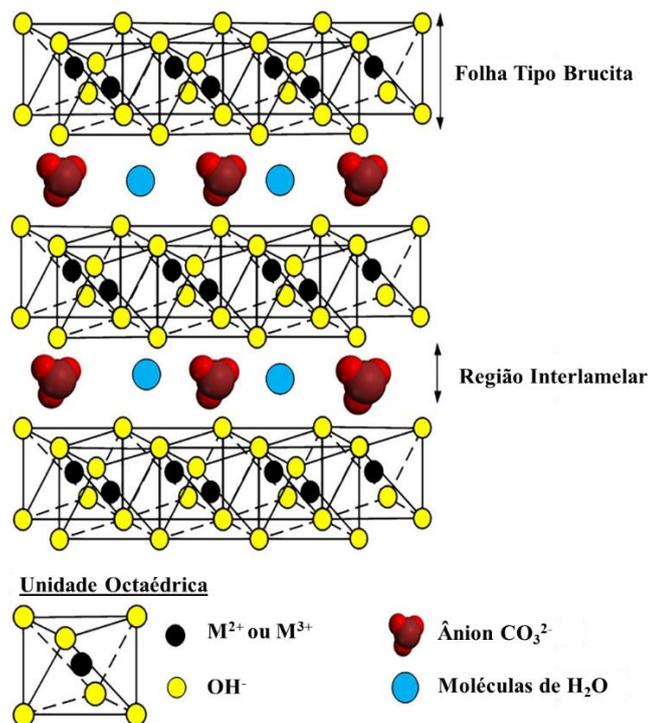
apresentaram um melhor entendimento da estrutura, o desenvolvimento de métodos de síntese e a aplicabilidade desses materiais.

2.3.1 Estrutura

A estrutura dos HDL pode ser explicada com base na estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$, em que as lamelas são neutras com o cátion de magnésio localizado no centro do octaedro e tendo nos vértices ânions hidroxila. As camadas de hidróxido são empilhadas umas sobre as outras e mantidas juntas por forças de Van Der Waals e ligações de hidrogênio. A substituição de alguns dos íons divalentes na estrutura da brucita por íons trivalentes resulta na formação de camadas de hidróxido de metal misto com carga positiva, e a intercalação de ânions nas regiões entre camadas contrabalança a carga residual positiva nas camadas (DANIEL, 2020).

O HDL tem uma estrutura octaédrica na qual cátions metálicos são acomodados no centro do octaedro de compartilhamento de bordas e, cada cátion (M^{2+} ou M^{3+}) contém seis íons OH^- que são localizados nos cantos e formam folhas infinitas (BUKHTIYAROVA, 2019; MISHRA et al., 2018). Com o objetivo de estabilizar as lamelas, ânions hidratados que podem ser inorgânicos ou orgânicos, são intercalados na região interlamelar, promovendo um empilhamento das camadas de hidróxido. A Figura 2 representa um esquema estrutural de um HDL e uma unidade octaédrica.

Figura 2 – Estrutura do HDL.



Fonte: Adaptada de YANG et al., 2021.

Uma das características estruturais importantes dos HDL é que os cátions M^{2+} ou M^{3+} são distribuídos de maneira uniforme nas camadas de hidróxido. Todos os íons metálicos bivalentes que variam entre Mg^{2+} ou Zn^{2+} , com um raio iônico entre 0,65 e 0,80 Å, e todos os íons trivalentes do metal de transição com um raio iônico no intervalo entre 0,62 e 0,69 Å (com exceção do $Al^{3+} = 0,50$ Å) pode entrar nas camadas de hidróxido do HDL (MISHRA et al., 2018).

Cátions metálicos com raios iônicos superiores (Ca, Cd, Sc e La) parecem ser incompatíveis para a formação de camadas semelhantes à brucita. Se o raio de um dos cátions metálicos for muito alto, a coordenação octaédrica será perdida pela abertura de um lado do octaedro no domínio interlamelar, levando a uma coordenação adicional com uma molécula de água da região interlamelar (MISHRA et al., 2018).

Os compostos HDL podem ser apresentados pela fórmula geral exibida na Equação 1.



Em que:

M^{2+} representa um cátion divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+});

M^{3+} representa um cátion trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+});

A^{n-} representa um ânion na região interlamelar, com carga n^- . Pode ser qualquer ânion compensador de carga (orgânico ou inorgânico), por exemplo: haletos (fluoretos, cloretos, etc.), oxianions (carbonatos, nitratos, etc.), oxo- e poli-oxometalados (dicromatos, $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(V_{10}O_{28})^{6-}$, etc.);

x representa a razão $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$;

m representa a quantidade de moléculas de água que ocupam os sítios na região interlamelar.

A natureza e a proporção dos cátions que compõem as lamelas, a natureza e a posição dos ânions interlamelares e o tipo de empilhamento das lamelas, são as principais características que descrevem os HDL. Sendo assim, uma grande variedade de HDLs podem ser sintetizados por meio da combinação de diferentes cátions (M^{2+} e M^{3+}), além de diversas razões M^{2+}/M^{3+} (PRADO, 2016). A Tabela 3 apresenta as possíveis combinações de cátions divalentes e trivalentes na formação do HDL.

Tabela 3 – Combinações de cátions divalentes com trivalentes para a produção de HDL.

Cátions	Trivalente									
	Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	x	x	x					x		
Ni	x	x	x		x		x			
Zn	x		x							
Cu	x		x							
Co	x				x					x
Mn	x					x			x	
Fe	x	x								
Ca	x									
Li**	x									

* Tetraivalente, ** Monoivalente.

Fonte: Adaptada de CREPALDI e VALIM, 1998.

Em função do tipo precursor e método de síntese escolhidos, os HDL podem apresentar propriedades interessantes, como área superficial elevada, estabilidade térmica e alta capacidade de troca aniônica.

2.3.2 Métodos de síntese

Diversas técnicas podem ser aplicadas para a síntese de HDLs e a seleção do método depende muito do tipo de cátions que estarão presentes nas camadas de hidróxido, dos ânions intercalados e das propriedades físico-químicas desejadas, como pureza de fase, cristalinidade, porosidade, morfologia e características eletrônicas e ópticas dos materiais finais. Os métodos para a síntese de HDL podem ser divididos em duas categorias (RICHETTA et al., 2017):

(I) Métodos diretos - o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo as principais estratégias a co-precipitação, hidrólise da uréia, método do sal-óxido, método sol-gel e síntese hidrotérmica.

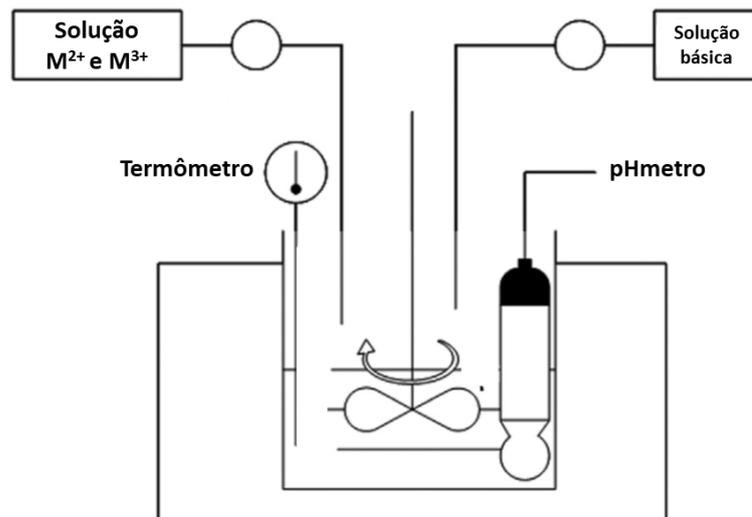
(II) Métodos indiretos – um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído. Os métodos indiretos usados são a troca aniônica, troca aniônica por regeneração de material calcinado, reconstrução (ou reidratação) e a delaminação seguida de reempilhamento.

2.3.2.1 Método de co-precipitação

Apesar da crescente consciência sobre a importância dos métodos sintéticos para desenvolver aplicações específicas de quaisquer materiais, a abordagem de síntese via co-precipitação continua sendo o método mais popular e mais amplamente difundido de preparação de HDL para todas as aplicações possíveis deste material multifuncional.

O método de co-precipitação consiste na adição lenta de uma solução contendo o ânion alvo a ser intercalado em um recipiente contendo a solução de cátions metálicos divalentes e trivalentes em uma proporção apropriada, seguido do aumento do pH pela adição de uma base que leva à precipitação do HDL (MISHRA et al., 2018). A Figura 3 apresenta o esquema de síntese do HDL a partir do método de co-precipitação.

Figura 3 – Síntese do HDL pelo método de co-precipitação.



Fonte: Adaptada de BUKHTIYAROVA, 2019.

Desde que foi desenvolvido por Miyata (1975), muitas modificações do método de co-precipitação foram exploradas, porém a estratégia de síntese em si não foi alterada. Contudo, uma visão mais próxima desse método relatado por vários pesquisadores indica grande liberdade nas condições experimentais reais aplicadas em laboratório. Uma das diferenças comuns no uso desse método é a variação do pH usado para precipitar hidróxidos. A outra diferença inclui várias concentrações de precursor que podem variar de soluções diluídas a concentradas. Ambos os fatores, pH e concentrações, podem provavelmente influenciar nas propriedades do produto final.

O método de síntese do HDL por co-precipitação pode ser realizado em pH constante ou variável, e em geral o pH tem efeito crucial nas propriedades químicas, estruturais e texturais. No método de pH variável as soluções de sais de metais são adicionadas a uma solução de Na_2CO_3 até que o pH atinja um valor especificado, e então uma solução de NaOH é adicionada para manter o valor de pH até que a precipitação esteja completa (SHANMUGANATHAN, et al., 2014). Já no método de co-precipitação a pH constante, as soluções de sais mistos (sais de metais divalentes e trivalentes) e a solução de base são adicionados simultaneamente gota a gota. A Tabela 4 apresenta o pH utilizado para síntese de HDLs em diferentes trabalhos.

Tabela 4 – pH utilizado para a síntese do HDL.

HDL	pH	Referência
Mg-Al	10,5	Rahman et al. (2021)
Mg-Al	10	Amamra et al. (2021)
Mg-Al	8	Chatterjee et al. (2019)
Mg-Al	10-12	Salomão et al. (2011)
Zn-Cr	6	Koilraj et al. (2013)
Zn-Al	8-12	Sertsova et al. (2015)
Zn-Ti-Al	10	Santamaría et al. (2020)
Cu-Al	9	Sertsova et al. (2015)
Co-Fe-La	10	Li et al. (2020)
Ca-Fe	13	Szabados et al. (2021)

Fonte: Autor, 2023.

Segundo Mishra et al. (2018), dependendo das condições de precipitação, tais como o pH do meio reacional, a concentração da solução base, a natureza da solução base, o tempo de envelhecimento, a temperatura de envelhecimento, a concentração total de cátions e as proporções molares $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, hidrotalcitas bem cristalizadas ou materiais amorfos podem ser obtidos.

Os sais de nitratos ou cloretos são mais frequentemente utilizados para co-precipitação de HDL, porém óxidos e hidróxidos de metais também podem ser utilizados. No estudo

realizado por Albiston et al. (1996) foi utilizado óxido de magnésio (MgO) como fonte de metal divalente, Salomão et al. (2011) utilizaram óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) como materiais de partida, este método foi desenvolvido principalmente com o objetivo de eliminar a presença de impurezas (íons cloreto e nitrato) que são gerados no método de co-precipitação utilizando sais. Os autores deste estudo concluíram que o HDL foi formado como resultado do mecanismo de hidratação/dissolução/co-precipitação, em que todos os três processos ocorreram quase simultaneamente.

2.3.2.2 Método de hidrólise da ureia

A precipitação dos cátions metálicos pela decomposição da ureia se apresenta como um dos métodos mais atraentes, pois resulta em HDL cristalinos. A ureia é usada como agente precipitante, e é altamente solúvel em água, com uma taxa de hidrólise que pode ser facilmente controlada pelo controle da temperatura da reação (NG'ETICH, et al., 2021).

A ureia é uma base de Brønsted fraca ($pK_b = 13,8$) e a hidrólise ocorre em duas etapas, conforme Equações 2 e 3. A etapa inicial é a que avança lentamente com a formação de cianato de amônio (NH₄CNO). A última etapa envolve a reação de cianato com a água para formar carbonato de amônio em uma reação de hidrólise relativamente rápida (CONSTANTINO et al., 1998).



Neste método, a solução contendo os íons metálicos é misturada a uma solução de ureia e é mantida a temperaturas em torno de 100°C por várias horas (CAVANI et al., 1991). A hidrólise da ureia gera os íons carbonato e hidroxila lamelares. O processo ocorre com pH aproximadamente igual a 9 e garante a obtenção de materiais livres de impurezas. Geralmente este método leva à formação de materiais com cristalinidade superior aos materiais produzidos pelo método de co-precipitação (CHAGAS et al., 2012).

2.3.2.3 Método sol-gel

Os procedimentos típicos que tratam este método de síntese de HDL envolvem a dissolução do alcóxido de metal em etanol com a adição de HCl para ajustar o pH a cerca de 3. Esta primeira solução é adicionada gota a gota a outro alcóxido de metal dissolvido em etanol e a mistura é refluxada durante 3 h sob agitação contínua. Por fim, o pH da solução é aumentado até aproximadamente 10 pela adição de NaOH, e a solução é refluxada ou envelhecida até a formação de um gel. O gel é então isolado por centrifugação ou filtração, lavado várias vezes com etanol e água deionizada e seco (SHANMUGANATHAN et al., 2014; LOPEZ et al., 1996). Os HDL preparados pelo método de sol-gel apresentaram uma área superficial específica mais alta do que os preparados pelo método de co-precipitação (TICHIT et al., 2005).

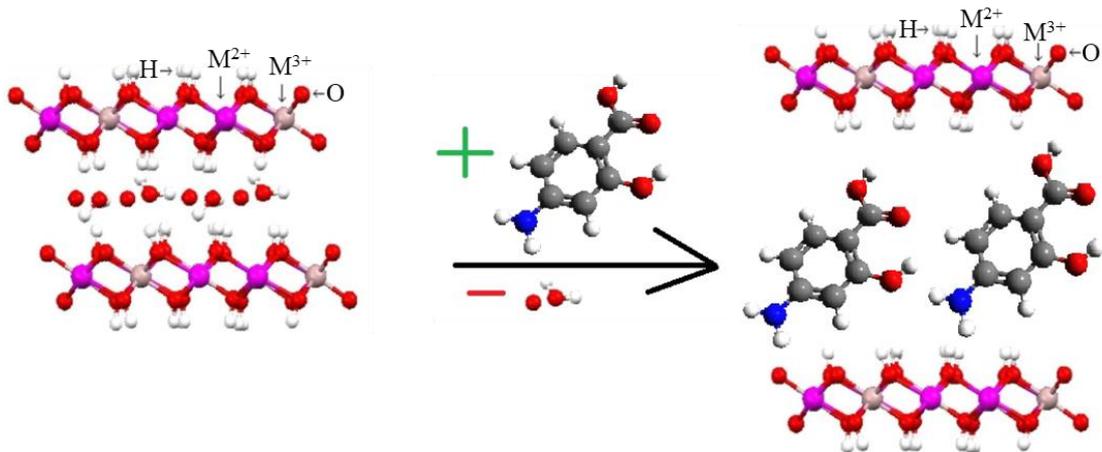
2.3.2.4 Método de tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico pode ser utilizado de maneira complementar ao método de co-precipitação com o objetivo de melhorar a cristalinidade do HDL sintetizado (SHANMUGANATHAN et al., 2014), pois permite controlar o tamanho da partícula e a sua distribuição. Também é um método importante para avaliar como a temperatura influencia na estrutura cristalina (OLFS et al., 2009; OGAWA et al., 2000).

2.3.2.5 Método de troca aniônica

O método de troca aniônica tem sido efetivamente útil para a intercalação de diferentes tipos de ânions. Também conhecido como um método indireto, no qual o HDL é primeiramente preparado pelo método de co-precipitação com os ânions hospedeiros, mais comumente NO_3^- , CO_3^{2-} , e Cl^- , sendo a troca mais fácil do que os ânions multicarregados (MISHRA et al., 2018). A Figura 4 apresenta o processo típico de troca aniônica.

Figura 4 – Representação esquemática do processo de troca aniônica.



Fonte: SAIFULLAH et al., 2015.

Este método indireto é baseado no fato de que a estrutura lamelar do HDL é altamente propensa à difusão e troca aniônica. Essa propriedade tem sido explorada para sintetizar novas fases de HDL usando reações de troca aniônica, que podem ser descritas pela Equação 4. Nesse caso a constante de equilíbrio da reação depende da interação eletrostática e a energia livre de uma forma que os íons de entrada, com maior densidade de carga, são favorecidos. Por exemplo, para os íons monovalentes a lista comparativa de seletividade de íons é $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{I}^-$. Na prática, a agitação de uma suspensão aquosa dos precursores de HDL ou do HDL pré-sintetizado na presença de um grande excesso do sal do ânion a ser intercalado é o suficiente para que a reação ocorra (RICHETTA et al., 2017).



De acordo com Mishra et al. (2018), as principais características associadas às reações de troca aniônica do HDL são as seguintes: (i) a escolha do solvente apropriado favorecerá o mesmo; (ii) esse processo depende da composição química das camadas do tipo brucita, (iii) o processo de troca aniônica será mais favorável em altas temperaturas e; (iv) o pH de trabalho deve ser 4,0 ou acima de 4,0, já que em valores mais baixos as camadas de hidroxila se quebram.

O método de troca aniônica também é útil para inserir diferentes tipos de drogas no HDL, tornando-o um material elegível para aplicações biológicas e farmacêuticas (MISHRA et al., 2017; RYU et al., 2010).

2.3.2.6 Método de reconstrução / reidratação

Uma das propriedades notáveis dos HDL é a recuperação da estrutura original após submetê-lo à calcinação entre 400 e 500 °C, seguida de reidratação (DANIEL, 2020). Quando o HDL é aquecido entre 400 e 500 °C, transforma-se em óxidos de metal mistos e, o aquecimento a temperatura mais altas afetará a reconstrução do HDL devido à formação de espinélios estáveis (MISHRA et al., 2018).

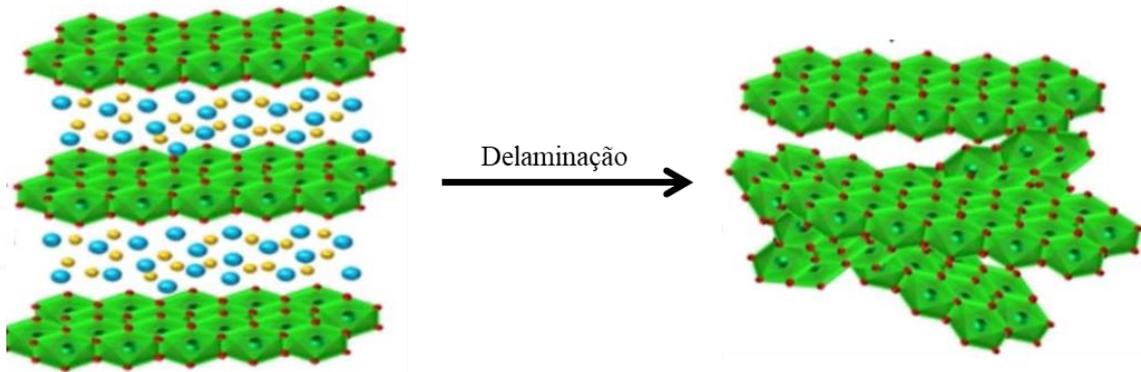
O processo geral de reidratação deve ser realizado em uma atmosfera inerte de nitrogênio. Essa mudança estrutural também é conhecida como efeito memória, em que este efeito diminui com o aumento da temperatura, devido à formação de espinélios (CHATTERJEE et al., 2019; DANIEL, 2020). Este método pode ser usado para a síntese de HDL com quaisquer ânions inorgânicos ou orgânicos (SAIFULLAH et al., 2015; MISHRA et al., 2018; RICHETTA et al., 2017). Em seu trabalho, Nakayama et al. (2004) incorporou na estrutura em camadas do HDL ânions orgânicos, como aminoácidos e peptídeos.

No método de reconstrução, os HDLs obtidos são pouco cristalizados e haverá a intercalação parcial em comparação como os métodos de co-precipitação e troca aniônica (MOYO et al., 2008).

2.3.2.7 Método de delaminação

A abordagem da delaminação é baseada na destruição da estrutura em camadas do HDL, conforme ilustrado na Figura 5. Neste método ocorre a separação completa do HDL em folhas individuais, usando solvente polar, de modo que uma suspensão coloidal estável seja obtida. A solução aquosa do ânion orgânico é adicionada a esta solução coloidal em uma atmosfera inerte de nitrogênio. Em seguida, a solução coloidal é submetida à secagem do solvente sob vácuo a diferentes temperaturas, obtendo-se as nanofolhas (DANIEL, 2020; RICHETTA et al., 2017).

Figura 5 – Representação esquemática do processo de delaminação.



Fonte: Adaptada de MISHRA et al., 2018.

A delaminação pode ser realizada por vários métodos, especialmente se os HDL modificados organicamente são usados. Por exemplo, ânions orgânicos intercalados como metóxido, acetato e lactato favorecem à delaminação em água (WANG et al., 2012). Alternativamente, os HDLs baseados em nitrato (WU et al., 2006) ou intercalados com aminoácidos (HIBINO, 2004) podem ser delaminados em formamida (RICHETTA et al., 2017).

2.3.3 Síntese de HDL a partir de resíduos

Embora muitos estudos estejam focados na preparação de HDL a partir de reagentes de grau analítico com o objetivo de melhorar suas propriedades, pouca atenção foi dada à sua síntese a partir de fontes alternativas. A principal vantagem dessa estratégia é representada pelo baixo custo na preparação do HDL, devido ao uso de resíduos recuperados ou reciclados, no lugar de reagentes de grau analítico.

No estudo realizado por Zawrah et al. (2019) foram sintetizados HDL do tipo Mg-Al-CO₃-HDL a partir do método de co-precipitação seguido de tratamento hidrotérmico à 180 °C, sendo utilizado como fonte de metal trivalente o hidróxido de alumínio extraído da escória de alumínio.

Murayama et al. (2012) sintetizaram HDLs do tipo Mg-Al, Ca-Al e Zn-Al utilizando lixiviados de escória de alumínio dissolvidos em soluções de HCl e NaOH. Os HDLs foram preparados por co-precipitação, e o alumínio lixiviado foi misturado as soluções contendo os metais divalentes mantendo uma razão molar de M²⁺/M³⁺ de 2,5. Os pHs de síntese dos HDLs

Mg-Al, Ca-Al e Zn-Al foram mantidos em 11, 12 e 8 respectivamente, o tempo de envelhecimento foi 24 h sob agitação, seguido de lavagem dos precipitados e secagem a 70 °C.

A lama vermelha, resíduo gerado no refino do mineral bauxita para produzir alumínio, foi utilizada no estudo realizado por Cunha (2011), como precursor para sintetizar HDL, pelo método de co-precipitação a pH variável. Para realização das sínteses foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio, soluções de cloreto de magnésio hexa-hidratado e lama vermelha dissolvida em ácido clorídrico, atendendo a estequiometria dos hidróxidos duplos lamelares, com a razão $x (M^{3+}/M^{3+}+M^{2+})$ variando de 0,2 a 0,4. Após a formação do precipitado e término do gotejamento, os compostos foram submetidos a um tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas para avaliar seu efeito sobre a formação e cristalinidade dos compostos. Os HDL sintetizados pelo método de co-precipitação a pH variável apresentaram boa cristalinidade e valores de espaçamento basal similares aos encontrados na literatura.

No trabalho desenvolvido por Santamaría et al. (2020) foi utilizado soluções de alumínio obtidas da extração alcalina de resíduos de escória salina como fonte de alumínio para a síntese de hidrotalcitas de Zn-Al-Ti pelo método de co-precipitação. Utilizou-se o zinco, como cátion divalente, e uma combinação de Al e Ti em várias proporções, como cátion trivalente. Este método de preparação de materiais e seu uso conferiu uma aplicabilidade importante, não relatada anteriormente, às escórias salinas de alumínio.

Li et al. (2012) desenvolveram um método simples para a síntese de HDL do tipo Ca/Al e Ca/Fe HDLs a partir de cascas de ovos de galinha. As cascas foram limpas e calcinadas para gerar óxido de cálcio, este foi disperso em água com auxílio de ondas ultrassônicas e soluções de alumínio ou cloreto de ferro foram adicionadas a suspensão de óxido de cálcio. A análise de DRX dos produtos obtidos a partir da síntese apresentou padrões que poderiam ser atribuídos aos HDLs obtidos a partir de reagentes puros.

Coheci et al. (2019) estudaram a síntese do HDL Zn-Al, usando como fonte alternativa de zinco as cinzas obtidas do processo de galvanização por imersão a quente. A cinza de zinco foi tratada com ácido clorídrico, seguida de um processo de purificação, para a obtenção da solução de cloreto de zinco. O HDL foi sintetizado pelo método de co-precipitação. A análise estrutural por difração de raios X confirmou que a amostra sintetizada era um hidróxido duplo em camadas de Zn-Al-CO₃.

Wang et al. (2016) avaliaram o uso da escória de aço, oriundo de empresa siderúrgica, como matéria-prima para síntese de HDL Ca/Mg/Al/Fe a partir do método de co-precipitação. A escória de aço foi primeiramente dissolvida em solução de ácido acético com uma razão molar de 1:25 e agitada à 90 °C por 2 h. Após a reação, a solução foi filtrada e o pH do sistema

foi ajustado usando Ca(OH)_2 . Após a lavagem com água deionizada, os HDL Ca/Mg/Al/Fe foram isolados por filtração e secagem à 80 °C. Os resultados demonstraram que o HDL produzido a partir da escória de aço é um material promissor para diversas aplicações.

A escória de alto forno, resultante das atividades de fabricação de ferro, há muito é considerada um problema para o meio ambiente. Apesar de um grande número de pesquisas, a transformação da escória de alto forno em produtos de alto valor agregado ainda são desafiadores. Sendo assim, Guo et al. (2019) apresentaram uma solução viável para a produção de hidróxidos duplos estratificados e a formação de seus derivados óxidos, aproveitando a composição catiônica da escória de alto forno. A síntese do HDL foi realizada pelo método convencional de co-precipitação, sendo avaliados o efeito do pH (10, 11, 12 e 13) e o efeito da temperatura (60 – 90 °C).

Padhan et al. (2014) avaliaram a recuperação do níquel a partir de uma solução de resíduos contendo Ni, Fe, Cu, Zn e As, oriundo de uma planta de refino de cobre. A solução residual contendo níquel foi utilizada para a produção do hidróxido duplo revestido de Ni-Al. O HDL Ni-Al foi sintetizado pelo método de co-precipitação com NaOH a pH = 10, onde a razão $[\text{Ni}]/[\text{Al}]$ foi de 2:1. A formação do HDL Ni-Al foi confirmada pelo estudo de difratometria de raios X.

Lupa et al. (2019) apresentaram um novo HDL Mg-Fe obtido de fontes secundárias usando uma solução residual ácida resultante da etapa de decapagem do processo de galvanização por imersão a quente como um precursor de ferro. O HDL sintetizado usando o método de co-precipitação apresentou as características estruturais e morfológicas semelhantes às propriedades de hidróxidos duplos em camadas sintetizados a partir de reagentes de grau analítico. As impurezas presentes nas soluções residuais, além dos íons de ferro, não interferiram na estrutura do HDL obtido. Em efeito, as novas tecnologias propostas apresentaram benefícios econômicos e de proteção ambiental.

2.3.4 Propriedades

Devido aos diferentes métodos de síntese, bem como a variedade de cátions e ânions que podem ser intercalados, os HDL apresentam diversas propriedades que oferecem uma ampla gama de aplicações.

2.3.4.1 Estabilidade térmica

A hidrotalcita e seus similares sintéticos, sistema (Mg-Al-CO₃), são os HDLs mais estudados quanto a sua estabilidade térmica. Observa-se, tanto para o mineral natural quanto para os materiais sintéticos, que existem faixas de temperatura em que certas espécies são decompostas, e tais faixas variam pouco de um material para outro. Em atmosfera inerte, tem-se a perda de água de hidratação em uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C. A partir de 200 °C até cerca de 450 °C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um oxi-hidróxido duplo. De 450 °C até cerca de 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar (CREPALDI e VALIM., 1998).

A decomposição térmica da hidrotalcita é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda de carbonato do material inicial. A estrutura lamelar inicial da hidrotalcita forma uma mistura de MgO e MgAl₂O₄ como produto final da decomposição térmica. Os produtos formados apresentam um grande aumento na área superficial e no volume de poros (FARIAS, 2011).

Para se determinar a estabilidade térmica dos HDLs, utiliza-se a análise termogravimétrica. Assim, a decomposição do material pode ser dividida em quatro etapas (RIVES, 2002; CREPALDI e VALIM., 1998) de remoção: (i) de moléculas de água adsorvidas na superfície do material, (ii) de moléculas de água interlamelares, (iii) dos grupos hidroxilas das lamelas e (iv) dos ânions interlamelares.

A decomposição térmica dos HDL dá origem à formação de óxidos mistos que apresentam características importantes, tais como: elevada área superficial, efeito sinérgico entre os elementos favorecendo o desenvolvimento de propriedades básicas e o efeito memória que permite a regeneração da estrutura original do HDL (CAVANI et al., 1991; KANNAN, 2006).

2.3.4.2 Efeito memória

A conversão dos óxidos mistos em HDL é conhecida como regeneração, reconstrução, restauração, reidratação ou processo de calcinação-reidratação, efeito de memória estrutural ou simplesmente efeito memória (DUAN e EVANS, 2006).

A estratégia do efeito memória abrange a destruição do material e sua estrutura em camadas, primeiro em altas temperaturas para a produção de óxidos mistos, colocando o novo

produto (sem estrutura em camadas) em uma solução aquosa e, permitindo que a estrutura em camadas seja reconstruída. Esta reconstrução é geralmente acompanhada pela captura de ânions aquosos na região interlamelar recém formada, resultando na mudança (uma extensão) no aumento da distância intercamada (CHUBAR et al., 2017).

A composição química das folhas do HDL e a temperatura de aquecimento durante o tratamento térmico tem uma influência significativa no processo de reconstrução. O efeito memória pode ser reduzido aumentando a temperatura de calcinação do HDL, pois o aumento da temperatura de calcinação resulta na formação progressiva de espinélios estáveis. Levando-se em conta que apenas a fase amorfa dos óxidos mistos dá origem à regeneração da estrutura original do HDL, a formação desta fase é um fator decisivo (DUAN e EVANS, 2006).

2.3.4.3 Capacidade de troca iônica

Apesar das argilas aniônicas se constituírem em uma das principais classes de trocadores de ânions, são raros os trabalhos específicos sobre a quantificação da capacidade de troca iônica destes materiais. Esta capacidade é utilizada, quase que exclusivamente, para se realizar troca de ânions interlamelares com a intenção de preparar novos materiais (DUAN e EVANS, 2006).

A capacidade de troca aniônica dos HDL pode ser afetada pela natureza dos ânions interlamelares inicialmente presentes e a densidade de carga da camada, isto é, a relação molar M^{2+}/M^{3+} nas folhas de brucita. Quando a densidade da carga de ânion na camada é muito alta, a reação de troca pode se torna difícil, e os HDL têm maiores afinidades para ânions multivalentes em comparação com os ânions monovalentes (DUAN e EVANS, 2006; MIYATA, 1983).

De um modo geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion a ser intercalado (CREPALDI e VALIM, 1998). Esta capacidade de troca iônica possibilita a aplicação dos HDLs em áreas como catálise, adsorção, farmacêutica, entre outras.

2.3.5 Aplicações

Os HDL, preparados diretamente ou após tratamento térmico, são materiais promissores para um grande número de aplicações práticas em catálise, adsorção, farmacêutica, fotoquímica, eletroquímica e outras áreas. A sua versatilidade, propriedades de fácil

adaptabilidade e baixo custo, tornam a produção de materiais projetados para atender a requisitos específicos (DUAN e EVANS, 2006).

2.3.5.1 Aplicação na área farmacêutica

Os HDL encontraram aplicações significativas na medicina, especialmente em formulações farmacêuticas. Estudos recentes têm se concentrado na intercalação e liberação controlada de compostos farmacologicamente ativos de materiais de HDL, aproveitando sua biocompatibilidade, composição química variável, capacidade de intercalar fármacos aniônicos e seu caráter alcalino.

As tendências atuais na tecnologia farmacêutica requerem que as formulações sejam capazes de manter os níveis da droga farmacologicamente ativo por longos períodos, evitando a administração repetida e/ou focalizar a liberação do fármaco em seu alvo farmacêutico. A região intercamada dos HDL pode ser considerada um micro-vaso no qual o fármaco é armazenado de forma ordenada, mantendo sua integridade, e protegido da ação da luz e do oxigênio. Após a administração do composto de intercalação, o fármaco pode ser liberado por meio de um processo de desintercalação, que ocorre devido à troca iônica ou reações de deslocamento. Esse sistema de administração de drogas poderia reduzir os efeitos colaterais das drogas associadas a altos níveis plasmáticos e, ao mesmo tempo, prolongar a vida ativa da droga. A taxa de difusão do fármaco para fora do composto de intercalação é controlada pela força da interação hospedeiro-hóspede, a rigidez das camadas e o comprimento do caminho de difusão (DUAN e EVANS, 2006).

No estudo realizado por Pagano et al. (2019) com HDL do tipo ZnAl-HDL e MgAl-HDL associados a ácido fólico para aplicação em uma formulação tópica, teve a finalidade de resolver problemas relacionado à solubilidade, e evitar a formação de produtos tóxicos. Foi observada uma liberação prolongada e, o estudo destaca o papel dos hidróxidos duplos lamelares no desenvolvimento de sistemas de distribuição de medicamentos, atuando como promotores de estabilidade e como moduladores de liberação de substâncias farmacologicamente ativas.

Hussein-Al-Ali et al. (2012) realizaram um estudo de liberação *in vitro* do fármaco cetirizina por meio dos HDLs ZnAl-HDL e MgAl-HDL. Foi observado que o MgAl-HDL proporcionou uma melhor taxa de liberação do fármaco, sob meio de dissolução simulando as condições do intestino delgado, com pH 7,4 e as misturas realizadas com a cetirizina e o MgAl-HDL liberaram todo o fármaco em torno de 5 minutos. Os autores concluíram que o maior

tempo para liberação da cetirizina a partir da matriz do MgAl-HDL, deve-se ao fato que a densidade de carga deste ser maior que a do ZnAl-HDL, fazendo com que o fármaco permaneça mais fortemente ligado as suas lamelas.

A intercalação das formas aniônicas de diclofenaco e o antiinflamatórios naproxeno em hidróxidos duplos em camadas de CaFe-HDL foram estudadas por Szabados et al. (2021). Os testes de liberação de drogas *in vitro* registraram a liberação lenta das moléculas orgânicas da superfície externa e da região interlamelar das partículas de HDL dependendo das técnicas de intercalação aplicada. A liberação de moléculas de drogas foi de 15-70% mais lenta para as formas encapsuladas em HDL comparadas com os hidrogéis sem HDLs.

No estudo realizado por Anirudhan et al. (2020) foram desenvolvidos nanocompósitos contendo MgAl-HDL utilizados para o tratamento de câncer de mama por meio de aplicação quimio-fototérmica. A droga testada foi o cloridrato de doxorrubicina (DOX), sendo a primeira etapa do estudo a síntese de nanopartículas de hidróxido duplo lamelar de isocianato (HDL-NCO), a segunda etapa foi a síntese de quitosana tiolada funcionalizada com isocianato (HDL-NCO-TCS) e a última etapa consistiu na síntese de nanocompósito de ouro revestido com hidróxido duplo lamelar funcionalizado (HDL-NCO-TCS/AuNP). O fármaco formou um complexo com material por meio de interações eletrostáticas, o que pode melhorar o encapsulamento, aumentando a eficiência de carregamento do DOX. Segundo os pesquisadores, o estudo demonstrou que a presença de nanopartículas de HDL-NCO pode servir como uma ferramenta potencial para imagens não invasivas e para administração de fármacos direcionados a órgãos.

A adsorção de diclofenaco de sódio em hidróxido de duplo lamelar foi estudado por Amamra et al. (2021). O MgAl-HDL foi sintetizado pelo método de co-precipitação, a faixa de pH mais favorável para o encapsulamento de diclofenaco de sódio foi entre 8. A utilização de um modelo estatístico permitiu descrever as isotermas de adsorção, indicando também que cada sítio do HDL adsorveu várias moléculas da droga, que é um resultado positivo em termos de encapsulamento desta molécula no material. O estudo demonstrou que o encapsulamento da droga no espaço interlamelar do HDL sintetizado poderá facilitar a administração da droga, minimizar os efeitos colaterais e aumenta a atividade por um efeito prolongado e controlado.

2.3.5.2 Aplicação na área de catálise

Como resultado de sua relativa facilidade de síntese, os HDLs representam uma fonte barata, versátil e potencialmente reciclável de uma variedade de suportes de catalisador,

precursores de catalisador ou catalisadores propriamente ditos. Em particular, os óxidos metálicos mistos obtidos por decomposição térmica controlada de HDL têm grandes áreas de superfície específicas (100 – 300 m²/g), propriedades básicas, uma dispersão homogênea e termicamente estável dos componentes de íons metálicos, efeitos sinérgicos entre os elementos e a possibilidade de reconstrução de estrutura em condições moderadas (DUAN e EVANS, 2006).

No estudo realizado por Reyna-Villanueva et al. (2019) foi avaliada a produção de biodiesel usando MgAl-HDL e derivados óxidos mistos como catalisadores. Foram preparados HDL com diferentes razões molares Mg/Al utilizando como agente precipitante Na₂CO₃ ou NH₃. Para a síntese do biodiesel foi utilizado óleo de girassol e foi avaliada a relação entre propriedades físico-químicas e texturais dos materiais e a atividade catalítica. Os resultados mostraram que duas amostras dos óxidos mistos obtidos a partir da calcinação a 450° C dos HDLs apresentaram as melhores atividades catalíticas e, segundo os autores do estudo, a razão molar de cátions é um dos parâmetros mais importantes que afetam a atividade catalítica dos HDLs na reação de transesterificação. O estudo mostrou que quando a razão molar dos cátions aumenta, a basicidade e a atividade catalítica das amostras diminuem. Foi reportado também que os sítios básicos desempenham um papel importante na reação de transesterificação e que o uso de Na₂CO₃ como agente precipitante produziu amostras com estrutura cristalina uniforme e maior área específica, volume total de poro, diâmetro médio de poro e basicidade em relação às amostras que utilizaram NH₃. Na ausência da calcinação, os HDLs não apresentaram atividade catalítica para a reação de transesterificação. A calcinação aumentou a área específica, volume total dos poros e basicidade do material.

O hidróxido duplo lamelar (NiMn-HDL) foi utilizado como catalisador para oxidação de 5-hidroximetilfurfural em 2,5-diformilfurano usando oxigênio molecular como único oxidante no estudo realizado por Zhou et al. (2021). As espécies de Ni²⁺ e Mn³⁺ são sítios cataliticamente ativos, apresentam reciclabilidade e estabilidade que foram observados para o NiMn-HDL sintetizado. O catalisador gerou uma conversão de 97,5% e seletividade de 88,5 %. Além disso, o NiMn-HDL apresentou boa estabilidade catalítica e estrutural nas condições de reação.

A síntese eletroquímica de amônia utilizando como catalisador o hidróxido duplo lamelar (CoFe-HDL) foi avaliada no estudo realizado por Qiao et al. (2020). O CoFe-HDL foi sintetizado pelo método hidrotérmico e exibiu uma atividade catalítica com taxa de geração de 1,1 x 10⁻⁹ mol.s⁻¹cm⁻². O desempenho catalítico do hidróxido duplo em camadas de CoFe foi atribuído aos locais de adsorção de N₂ abundantes fornecidos pela nano-estrutura

tridimensional livre de aglutinante e a sinergia entre os átomos de Co e Fe na camada. Este trabalho proporcionou uma prática experimental na produção mais limpa de amônia diretamente a partir de N_2 e H_2O impulsionada por eletricidade renovável.

Li et al. (2020) realizaram um estudo sobre a aplicação do hidróxido duplo em camadas de NiFe parcialmente cristalinas como catalisador para a reação de evolução de oxigênio (REO). Segundo os autores, o catalisador produzido exibiu alta atividade REO devido ao efeito sinérgico entre os átomos de Ni e Fe, a ultrafina estrutura lamelar de NiFe-HDL e os canais formados podem expor locais mais ativos e beneficiar a transferência de elétrons e massa entre o catalisador e as espécies ativas. Além disso, o catalisador apresentou estabilidade a longo prazo e seu desempenho foi superior comparado a maioria dos catalisadores baseados em NiFe relatados, o que tornou grande a viabilidade em aplicações industriais práticas.

Um estudo sobre a degradação de tetraciclina por peroximonossulfato catalisado por hidróxido duplo lamelar de CoFeLa-HDL obtido pelo método de co-precipitação foi realizado por Li et al. (2020). A eficiência de degradação de tetraciclina foi de 90,1% em 10 min e vários fatores (razões molares Co:Fe:La, dosagem de catalisador, pH inicial, ânions, etc.) afetaram a remoção de tetraciclina no sistema CoFeLa-HDL/peroximonossulfato. Os experimentos de reutilização do HDL produzido mostraram que o material pode ser utilizado por quatro vezes.

2.3.5.3 Aplicação na área de adsorção

Existe um interesse considerável no uso de HDL para remover espécies carregadas negativamente devido a seus altos níveis de adsorção de espécies aniônicas que podem ser explicados por sua grande área de superfície, sua alta capacidade de troca aniônica e espaço interlamelar flexível, que é acessível a espécies moleculares polares, bem como ânions, e pode acomodar diversos materiais como contaminantes do solo, sedimentos e água (BHATTACHARJEE et al., 2004; DUAN e EVANS, 2006).

Os HDLs podem adsorver espécies de ânions da solução por três mecanismos diferentes: adsorção de superfície, troca aniônica intercamada e reconstrução de um precursor de HDL calcinado pelo “efeito memória”. O “efeito memória” é uma de suas características mais atraentes como adsorventes para espécies aniônicas. A calcinação permite a reciclagem e reutilização dos adsorventes com eliminação de contaminantes orgânicos. Em geral, os contaminantes que podem ser adsorvidos pelos HDLs são aqueles de caráter aniônico, tanto inorgânicos quanto orgânicos (DUAN e EVANS, 2006).

A adsorção de oxiânion Se(IV) em MgAl-HDL foi estudado por Jiménez-López et al. (2021). O HDL foi sintetizado pelo método de co-precipitação utilizando o ânion carbonato (CO_3^{2-}) para intercalar as camadas de hidróxido duplo, em pH = 5 e T = 25 °C. A capacidade máxima de adsorção para Se(IV) foi 134,4 mg/g. A calcinação do HDL à 550 °C eliminou os carbonatos interlamelares e a estrutura lamelar do HDL foi parcialmente reconstruída por hidratação em soluções aquosas com ou sem Se(IV). A adsorção de Se(IV) e a reconstrução da estrutura em camadas ocorreu simultaneamente e, segundo os autores, a eliminação de carbonatos e a reconstrução da estrutura em camadas aumentou a capacidade de adsorção do Se(IV).

No estudo realizado por Huo et al. (2022), foi avaliada a capacidade de adsorção de ácido perfluorooctanóico (PFOA) por ZnAl-HDL e MgAl-HDL obtidos pelo método de co-precipitação. Comparado com o MgAl-HDL, o ZnAl-HDL mostrou maior capacidade de adsorção, maior afinidade de adsorção e cinética de adsorção mais rápida para o PFOA, o que pode ser atribuído à maior carga superficial, maior área superficial e espaçamento basal ligeiramente maior do ZnAl-HDL, o que tornou os sítios de adsorção prontamente acessíveis.

A adsorção de NO₂ por MgAl-HDL e óxido misto derivado deste, foi avaliada na pesquisa realizada por Hanif et al. (2021). O método de co-precipitação foi utilizado para a síntese do hidróxido duplo lamelar e, para a obtenção dos óxidos mistos, o HDL sintetizado foi calcinado a 450 °C por 6 h. A capacidade de adsorção do MgAl-HDL foi de 1,94 mmol/g e a do óxido misto foi de 2,26 mmol/g. Segundo os autores, as capacidades de adsorção de NO₂ dos dois materiais são parecidas devido às suas densidades de sítios básicos acessíveis serem semelhantes (MgAl-HDL: 4,12 mmol/g e óxidos mistos: 4,49 mmol/g). Além disso, as capacidades de adsorção seguiram a mesma ordem para as áreas superficiais, 94,7 m²/g para o MgAl-HDL e 145,8 m²/g para o óxido misto. Este estudo não apenas fornece um adsorvente promissor para lidar com a poluição ambiental de NO₂, mas também apresenta uma estratégia de projeto para o desenvolvimento de adsorventes com sítios básicos altamente expostos para o controle de outros poluentes de gases ácidos.

A água contaminada com sulfato foi tratada por MgAl-HDL no estudo realizado por Rahman et al. (2021), sendo o HDL preparado por meio do método de co-precipitação e, este adsorvente apresentou valor máximo de adsorção de 135,14 mg/g. De acordo com os autores, a energia de ativação do HDL indicou que a adsorção de sulfato segue predominantemente um mecanismo de troca aniônica, em que os íons SO_4^{2-} no meio aquoso substituem íons NO_3^-

intercalados. Os parâmetros termodinâmicos também foram calculados, a reação foi endotérmica e o HDLs proporcionaram a adsorção espontânea de sulfato.

Os hidróxidos duplos lamelares ZnAl-HDL e MgFe-HDL foram utilizados como adsorventes para remoção do 2-nitrofenol de soluções aquosas no estudo realizado por Sellaoui et al. (2020). Os resultados experimentais indicaram que ambos os adsorventes exibiram altas capacidades de adsorção, sendo as capacidades máximas de adsorção de 2-nitrofenol de 710 mg/g para ZnAl-HDL e 650 mg/g para MgFe-HDL. No estudo feito por Edañol et al. (2020), Mg-Al-CO₃ HDL foi preparado pelo método de co-precipitação em faixa de pH 9,9-10,1 e aplicado para adsorção de íons fosfato(V). A capacidade máxima de adsorção de íons fosfato(V) em Mg-Al-CO₃ HDL foi de 23,792 mg/g.

2.4 Adsorção

A adsorção é um processo de separação de moléculas presentes em fluido (líquido ou gás) por meio da sua fixação em um sólido. Portanto, o processo de adsorção é um fenômeno de transferência de massa que exige o contato de duas fases. A substância sólida (adsorvente) pode seletivamente remover as substâncias dissolvidas da solução (adsorvato) de uma fase para a outra (KAUSAR et al., 2018).

A depender do tipo de força de interação que ocorrem entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente, é possível distinguir dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). No processo de fisissorção, a maioria das espécies são adsorvidas rapidamente (RUTHVEN, 2008), a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls e, portanto, reversível na maioria dos casos (NASCIMENTO et. al.; 2014). Ao passo que a quimissorção requer maiores tempos de contato para alcançar o equilíbrio, pois envolve a formação de ligações químicas mais fortes entre o adsorvato e o adsorvente e, deste modo, a adsorção química é geralmente irreversível (YAGUB et. al.; 2014). Na Tabela 5 são apresentadas as principais diferenças ente a adsorção física e química.

Tabela 5 – Diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Não-específica	Específica
Baixa entalpia de adsorção $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Alta entalpia de adsorção $\Delta H^\circ > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas
As espécies são adsorvidas rapidamente	As espécies são adsorvidas lentamente
Processo reversível	Processo irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons, formando ligação química

Fonte: Adaptada de Ruthven, 2008.

Um dos fatores importantes que deve ser levado em consideração, pois fornece informações primordiais sobre o processo de adsorção é o estudo cinético entre as espécies envolvidas. A seguir, são apresentados os modelos cinéticos mais utilizados no estudo de adsorção.

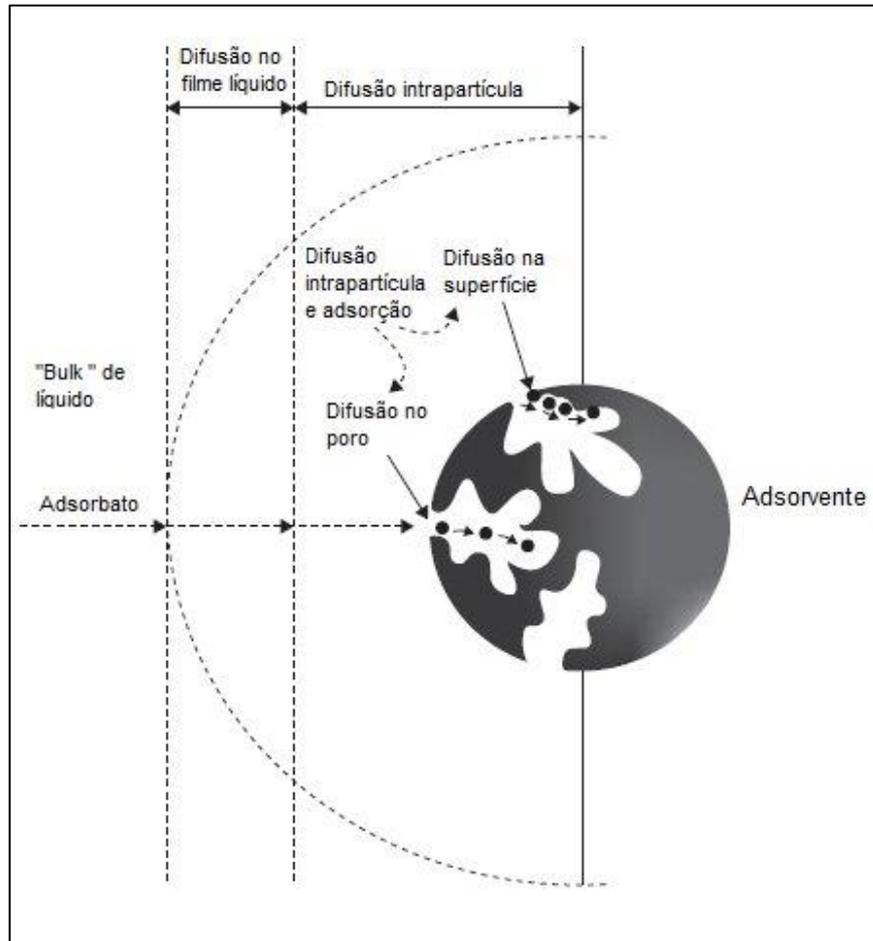
2.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve informações sobre o tempo requerido para cada equilíbrio, e também a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade de adsorção pode ser afetada pelas características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (SCHIMMEL, 2008).

Segundo Nascimento et. al. (2014), a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos: (I) Transferência de massa externa - corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula. (II) Difusão no poro – ocasionada pela difusão

de moléculas no fluido para o interior dos poros. (III) Difusão na superfície – corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro. A Figura 6 ilustra os mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção.

Figura 6 – Representação das etapas da cinética de adsorção.



Fonte: VALE, 2015.

Portanto, modelos cinéticos são aplicados com a finalidade de analisar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Dentre os modelos existentes na literatura, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LARGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (BLANCHARD et. al., 1984; HO e MCKAY, 1999) são mais utilizados.

O modelo cinético desenvolvido por LARGERGREN (1898), conhecido como pseudo-primeira ordem, define que apenas uma etapa é determinante para a velocidade de adsorção. A expressão do modelo de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade de adsorção do sólido, é descrita pela Equação 5 (LARGERGREN, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1});

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

k_1 = constante de velocidade do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t = tempo (min).

Por sua vez, o modelo de pseudo-segunda ordem descreve o envolvimento de duas etapas consecutivas no processo de adsorção: a difusão externa e a difusão por entre os poros do sólido. Esse modelo propõe que a etapa de limitação da taxa pode ser a adsorção química envolvendo o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO e MCKAY, 1999). A expressão do modelo de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 6:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1});

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

k_2 = constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);

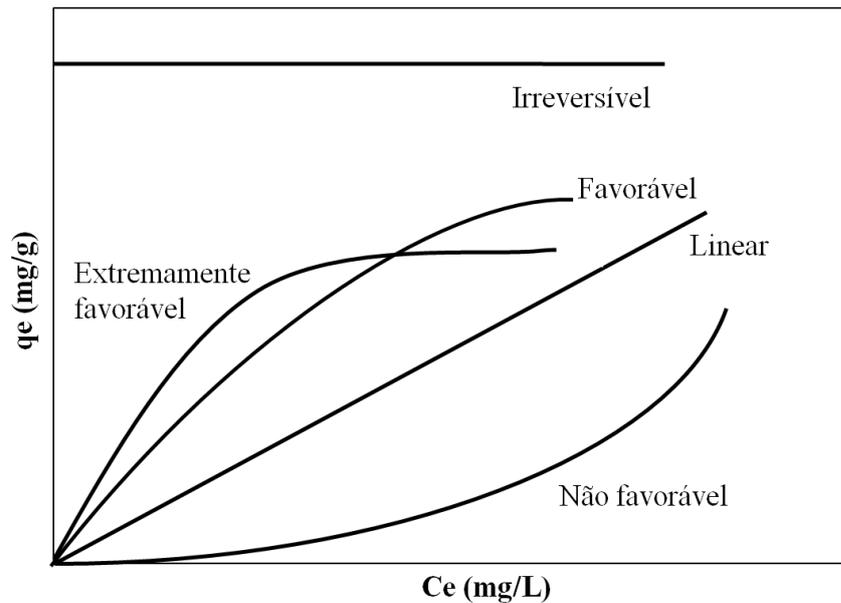
t = tempo (min).

2.4.2 Isoterma de adsorção

Um sistema adsorvato-adsorvente é considerado em equilíbrio quando, por maior que seja o tempo de contato entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida, não há variação na concentração da fase fluida. Este equilíbrio de fases pode ser representado por isotermas de adsorção, ou seja, curvas à temperatura constante no qual relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração da solução no equilíbrio (ARAÚJO et. al., 2017).

A determinação das isotermas é fundamental, pois suas formas permitem estimar o mecanismo e a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Na Figura 7 estão representadas as formas mais comuns das isotermas, em que a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg/L, e a quantidade de soluto retido no adsorvente (q_e), apresentada em mg/g.

Figura 7 – Tipos de isotermas.



Fonte: Adaptada de MCCABE et al., 1993.

As isotermas podem ser classificadas de acordo com as formas de suas curvas, como apresentado na Figura 7. A isoterma linear, que sai da origem, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas côncavas são favoráveis, pois a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Já as isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis, no qual revelam que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida é baixa, mesmo para uma alta concentração (NASCIMENTO et. al., 2014). As isotermas desfavoráveis são raras, mas importantes para entender o processo de regeneração, isto é, a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida (MCCABE et al., 1993).

Equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas com a finalidade de interpretar ou prever as isotermas. Dentre os modelos de isotermas mais comumente utilizados, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich.

O modelo de isoterma proposto por Langmuir (1918) considera que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, formação de uma única camada sobre o adsorvente; a energia de adsorção é igual em todos os sítios e não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (ARAÚJO et. al., 2017). A Equação 7 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

$q_{m\acute{a}x}$ = quantidade máxima de cobertura em monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_L = constante da isoterma de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação empírica baseada na adsorção em multicamada, com distribuição não uniforme de calor. Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias diferentes, e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura de superfície (EL HADDAD et al., 2014; BALDISSARELLI, 2006). A expressão da isoterma de Freundlich é representada pela Equação 8:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_F = constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)^{1/n};

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

1/n = fator de heterogeneidade.

As constantes K_F e 1/n são constantes de Freundlich características do sistema, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (ARAÚJO et. al., 2017).

O modelo de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui. Empiricamente, o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da

cobertura superficial pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície. Portanto, a equação do modelo de isoterma de Freundlich pode aplicar-se a superfícies não uniformes (NASCIMENTO et. al., 2017).

A isoterma de BET, representada pela Equação 9, assume a uniformidade da energia de adsorção na superfície, mas considera que a adsorção acontece em multicamadas, de modo que, na situação limite em que a adsorção ocorre em monocamada, a equação do modelo de isoterma de BET se reduz à equação do modelo de isoterma de Langmuir (FRANCO et. al., 2017; VALE, 2015).

$$q_e = \frac{q_{BET} \cdot K_1 \cdot C_e}{(1 + K_2 \cdot C_e)(1 - K_2 \cdot C_e + K_1 \cdot C_e)} \quad (9)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_{BET} = capacidade de adsorção da monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_1 e K_2 = constante da isoterma de BET ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Dubinin e Radushkevich reportaram que a curva característica de adsorção está relacionada à estrutura porosa do adsorvente (VENEU et. al., 2016). A equação de Dubinin-Radushkevich (Eq. 10) foi originalmente desenvolvida para processos de adsorção baseados no preenchimento de poros de adsorvente com superfície não homogênea e, em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção considerando distribuição gaussiana e superfícies heterogêneas (NASCIMENTO et. al., 2014).

$$q_e = q_{mDR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (10)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_{mDR} = capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$);

β = constante de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$);

ε = potencial de Polanyi ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O potencial ε é representado pela Equação 11:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (11)$$

Onde:

R = constante universal dos gases (8,1314 J.mol⁻¹);

T = temperatura (K);

C_e = concentração de equilíbrio (mol.L⁻¹);

OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) a partir de resíduos de alumínio, caracterizá-los e avaliar a aplicabilidade do material na área de adsorção.

3.2 Específicos

- ✓ Sintetizar o hidróxido de alumínio a partir do resíduo de esquadrias de alumínio;
- ✓ Sintetizar o HDL Mg/Al a partir do hidróxido de alumínio oriundo do resíduo de esquadrias de alumínio;
- ✓ Avaliar os métodos de síntese do HDL Mg/Al na formação de compostos do tipo hidrotalcita;
- ✓ Caracterizar os produtos a partir das técnicas de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), DRX (Difração de Raio-X), BET (Técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller), EDX (Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva), ICP OES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente), TGA (Termogravimetria);
- ✓ Avaliar a aplicação do HDL Mg/Al sintetizado como material adsorventes através dos parâmetros envolvidos no processo de adsorção (efeito do pH, dosagem, cinética, isoterma e termodinâmica) para os adsorvatos ácido salicílico e o alaranjado de metila;
- ✓ Analisar os dados da curva cinética de adsorção pelos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- ✓ Analisar os dados das isotermas de adsorção pelos modelos de Langmuir, Freundlich, BET e Dubinin-Radushkevich;
- ✓ Determinar os parâmetros termodinâmicos: entalpia, energia livre de Gibbs e entropia.

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Resíduo de Alumínio

O resíduo de alumínio utilizado como fonte do metal trivalente (Al^{3+}) para a síntese do HDL é oriundo de uma fábrica de esquadrias de alumínio, localizada no Município de Maceió – AL. A Figura 8 mostra o resíduo de alumínio fornecido pela fábrica.

Figura 8 – Resíduo de alumínio da fábrica de esquadrias de alumínio.



Fonte: Autor, 2023.

O resíduo de alumínio gerado na fábrica é proveniente do processo produtivo de esquadrias de alumínio. Este material é descartado como lixo comum pela empresa por não ser possível passar por um processo de reciclagem, visto constituir uma mistura de pó de PVC e alumínio, de difícil separação. Os resíduos de PVC se originam do corte de placas que são realizadas no mesmo galpão.

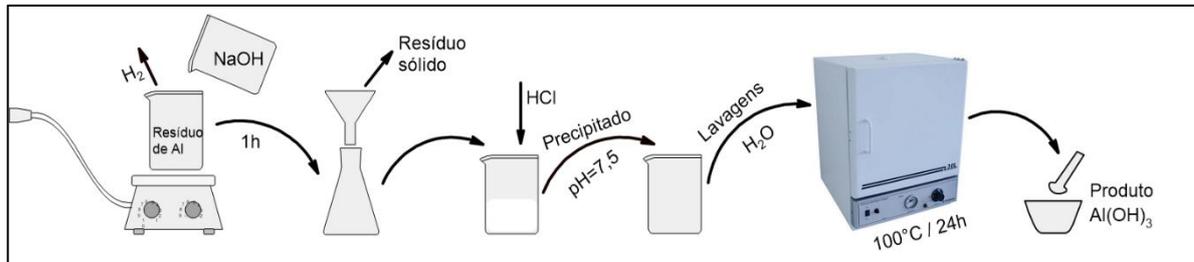
4.2 Lixiviação Básica

O processo de lixiviação básica foi utilizado para a produção do hidróxido de alumínio, ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a partir do resíduo de alumínio. Foram utilizados 10 g do resíduo e dissolvidos em 100 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Este procedimento deve ser realizado em uma área livre ou sob sucção até a dissolução completa devido a liberação do gás hidrogênio (H_2) que aumenta durante a agitação do sistema.

Após a dissolução completa, a mistura foi filtrada para separação dos resíduos sólidos. Na sequência, foi adicionado HCl ao filtrado até atingir o $\text{pH} = 7,5$. O precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$

foi lavado com água deionizada e seco à 100 °C por 24 h e, por fim, o sólido foi macerado para obtenção de um pó fino (FERNANDES et al., 2021; ZAWRAH et al., 2019). A Figura 9 apresenta um esquema do processo de lixiviação básica para obtenção do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 9 – Processo de lixiviação básica.



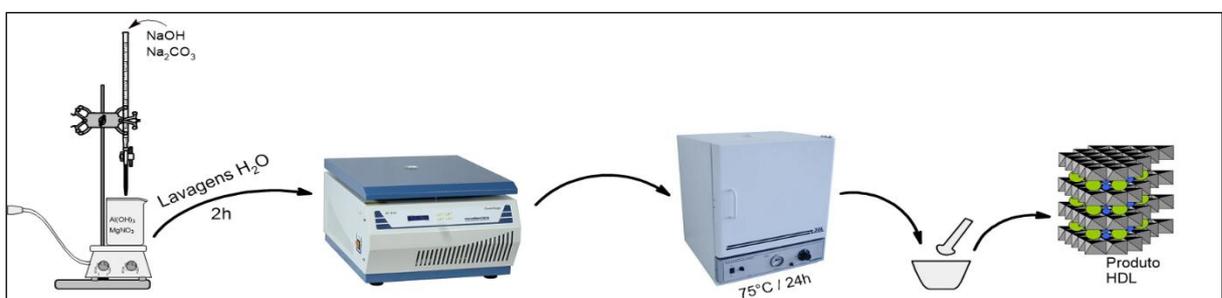
Fonte: Autor, 2023.

4.3 Síntese do HDL Mg/Al

4.3.1 Método de co-precipitação

Para a preparação de HDL Mg/Al usando como insumo o $\text{Al}(\text{OH})_3$ oriundo do resíduo de alumínio foi utilizado o método de co-precipitação. Inicialmente, 0,075 mol de nitrato de magnésio foi dissolvido em 100 mL de água deionizada; em seguida, 0,025 mol de hidróxido de alumínio em pó foi adicionado à solução de nitrato de magnésio para formar a solução X. Em outro recipiente, 0,2 mol de hidróxido de sódio e 0,05 mol de carbonato de sódio foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada para formar a solução Y. Na sequência, a solução Y foi cuidadosamente adicionada à suspensão X com agitação vigorosa (ZAWRAH et al., 2019). Após um tempo, em torno de 2 horas, a solução resultante foi lavada com água deionizada e passou por centrifugação. Por fim, o material foi colocado para secar em estufa à 75°C por 24h e, após seco o sólido foi macerado para obtenção de um pó fino. A Figura 10 apresenta o fluxograma do método de co-precipitação.

Figura 10 – Fluxograma do método de co-precipitação.



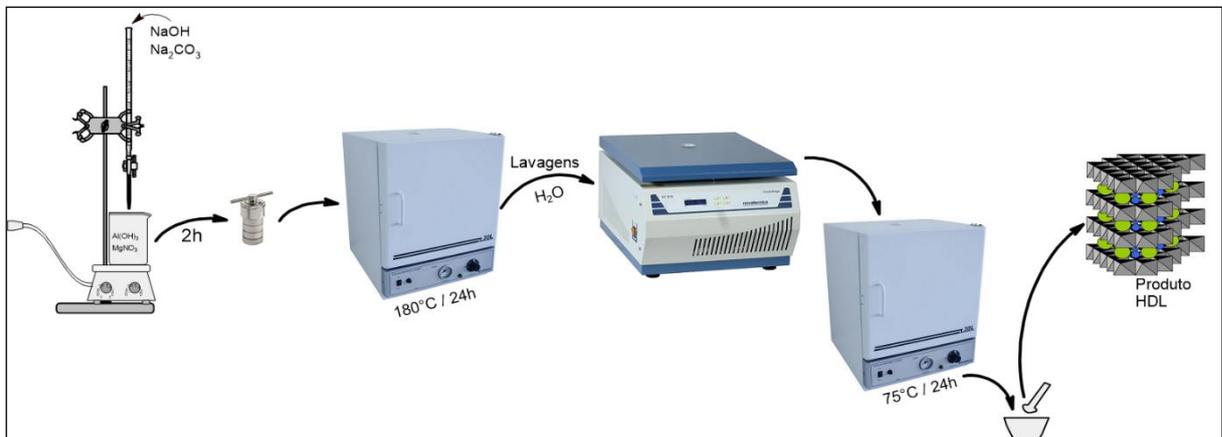
Fonte: Autor, 2023.

O método de síntese apresentado também foi realizado utilizando hidróxido de alumínio comercial, a título de estudo comparativo. Os materiais obtidos através do método de co-precipitação foram denominados HDL_C e HDL_R, sendo HDL a partir do hidróxido de alumínio comercial e HDL a partir do resíduo de alumínio, respectivamente.

4.3.2 Método de co-precipitação e tratamento hidrotérmico

Para a síntese de HDLs de Mg/Al foi realizado o método de co-precipitação seguido de tratamento hidrotérmico, como ilustrado na Figura 11. Inicialmente, o método de síntese por co-precipitação seguiu o mesmo procedimento descrito no item 4.3.1 e, após realizada as misturas das soluções X e Y a mesma foi inserida em uma autoclave e colocada em estufa a 180 °C por 24 h. Na sequência, o material passou por um processo de lavagens com água deionizada e por centrifugação. Por fim, o material foi colocado para secar em estufa à 75 °C por 24 h e, após seco o sólido foi macerado para obtenção de um pó fino (ZAWRAH et al., 2019).

Figura 11 – Fluxograma do método de co-precipitação seguido por tratamento hidrotérmico.



Fonte: Autor, 2023.

O método de síntese apresentado também foi realizado utilizando hidróxido de alumínio comercial a título de estudo comparativo. Os materiais obtidos através do método de co-precipitação seguido por tratamento hidrotérmico foram denominados HDL_{HC}, e HDL_{HR}, sendo HDL a partir do hidróxido de alumínio comercial e HDL a partir do resíduo de alumínio, respectivamente.

4.4 Caracterização dos materiais

Para o estudo das propriedades estruturais dos HDLs, diversas técnicas analíticas convencionais têm sido usadas para a caracterização dos mesmos. Para o presente trabalho, a caracterização dos materiais foi feita através de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e área superficial específica (BET).

4.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) determina de forma qualitativa e quantitativa os elementos que estão presentes no material. A análise foi conduzida no equipamento EDX 800HS, Shimadzu, sendo o material colocado sobre o porta-amostra e analisado em atmosfera à vácuo.

4.4.2 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

A espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) tem como finalidade de avaliar as concentrações dos metais Mg e Al presentes nos HDL sintetizados. A análise foi realizada no equipamento espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos, sendo a amostra digerida utilizando uma mistura de 3:1 de HNO₃ e H₂O₂ e aquecimento a 100°C em bloco digestor (TANAKA et al., 2019).

4.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)

Para a verificação dos grupos funcionais dos materiais foi realizada a análise de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR). As análises foram efetuadas em um espectrofotômetro FTIR IRPrestige-21, modelo Shimadzu, com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.4.4 Difração de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X, conduzida em equipamento marca Shimadzu modelo XRD-7000, tem como objetivo a determinação da estrutura cristalina e das propriedades estruturais dos materiais lamelares. As medidas de difração de raios-X foram obtidas pelo método pó, sendo a faixa de varredura (2θ) de $5 - 70^\circ$ com variação de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

O tamanho do cristal do hidróxido de alumínio preparado a partir do processo de lixiviação básica, bem como os HDLs sintetizados, foram estimados usando os dados de raios X pela equação de Scherrer (Equação 12):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Onde:

D = tamanho da partícula (nm);

K = constante de Sherrer. Para ausência de informação do cristal, $K = 0,91$;

λ = comprimento de onda da radiação utilizada. Para o cobre, $\lambda = 0,154059$ nm;

β = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração (radiano);

θ = ângulo de Bragg determinado pelo pico da amostra (radiano).

4.4.5 Área superficial específica (BET)

Os valores da área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros das amostras foram determinados a partir do método descrito por Brunauer-Emmett-Teller, o qual mede a adsorção isotérmica do N_2 baseada na equação de BET. Para isso, foi realizada uma degaseificação da amostra sob vácuo à 250°C por 18 h (KULJIRASETH et al., 2019).

4.4.6 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinação da degradação térmica, utilizando o analisador térmico simultâneo SDT 650 da TA Instruments. A degradação térmica foi conduzida em um módulo termogravimétrico com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em

uma atmosfera de nitrogênio. A amostra foi aquecida de 30 °C a 900 °C (KULJIRASETH et al., 2019).

4.4.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) tem como finalidade avaliar o valor de pH no qual os materiais adsorventes sintetizados apresentam carga eletricamente neutra, ou seja, quando o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (HENRIQUE, 2020).

O procedimento consiste em colocar em contato 0,1 g do material adsorvente (HDL_R e HDL_{HR}) e 40 mL da solução de NaCl (0,1 mol.L⁻¹) com valores de pH variados (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustando com soluções de 1 mol.L⁻¹ de HCl ou NaOH. Após ajustado o pH, as amostras foram colocadas em uma incubadora shaker sob agitação de 150 rpm à 25 °C por 24 horas. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e o pH foi aferido (LEITE, 2018).

4.5 Estudo preliminar – Teste de afinidade

Foram realizados ensaios preliminares de adsorção para verificar a aplicação dos HDLs sintetizados a partir do resíduo de alumínio (HDL_R e HDL_{HR}) na remoção de corantes e fármacos em solução aquosa. Os corantes em estudo foram: alaranjado de metila ($\lambda = 464$ nm), azul de metileno ($\lambda = 663$ nm) e vermelho congo ($\lambda = 510$ nm). Enquanto os fármacos utilizados no teste preliminar foram: ácido salicílico ($\lambda = 296$ nm), amoxicilina ($\lambda = 272$ nm), cafeína ($\lambda = 271$ nm), diclofenaco de sódio ($\lambda = 275$ nm), paracetamol ($\lambda = 248$ nm), propranolol ($\lambda = 290$ nm) e rifampicina ($\lambda = 474$ nm).

Os testes foram realizados em banho finito, onde 0,05 g do material adsorvente foi colocado em contato com 10 mL da solução do corante ou fármaco em uma incubadora *shaker* (Solab SL-222), sob agitação de 150 rpm por 24 horas. Após esse período, a solução foi centrifugada a 2000 rpm por 5 minutos e a concentração final foi determinada por espectrofotometria UV-visível (Shimadzu - UV-2600). As porcentagens de remoção foram calculadas conforme Equação 13. Os experimentos foram realizados em triplicata.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (13)$$

Onde:

C₀ = concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_f = concentração final do adsorvato (mg.L⁻¹).

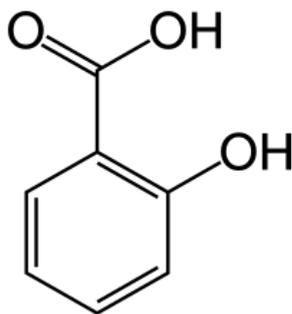
4.6 Adsorvatos

Os adsorvatos utilizados nos ensaios de adsorção foram o fármaco ácido salicílico (Labsynth, P.A.) e o corante alaranjado de metila (Química Moderna, P.A.). Foram realizadas soluções em diferentes concentrações para aplicação no estudo adsorativo. As leituras de absorvâncias foram determinadas pelo espectrofotômetro UV-visível nos comprimentos de onda de 296 nm para o ácido salicílico e 464 nm para o alaranjado de metila, respectivamente. A curva de calibração, gráfico da concentração em função da absorvância, foi realizada para determinar as concentrações dos adsorvatos durante os estudos.

O ácido salicílico (AS) ou ácido 2-hidroxibenzóico (Figura 12A), possui fórmula estrutural $C_7H_6O_3$, é um ácido fenólico cristalino amplamente utilizado nas indústrias química, farmacêutica e cosmética (AHMED et. al., 2018). A presença do AS em efluentes de águas residuais e origem de água potável é considerado como um poluente emergente de preocupação, apresentando efeitos colaterais prejudiciais para os seres humanos, tais como: dores de cabeça, náuseas, doenças hepáticas e renais (TAOUFIK et. al., 2021; FU et. al., 2015). Portanto, a remoção eficiente do ácido salicílico de soluções aquosas tornou-se uma questão fundamental do ponto de vista econômico e de saúde.

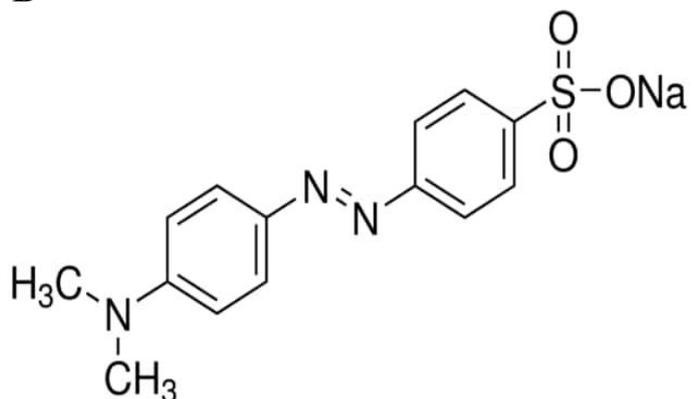
Figura 12 – Características físico-químicas do ácido salicílico (A) e alaranjado de metila (B).

A



Massa molar = 138 g.mol^{-1}
 $pK_a = 2,98$.
 $pH = 5,0$

B



Massa molar = 327 g.mol^{-1}
 $pK_a = 3,47$.
 $pH = 5,0$

Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/>.

O alaranjado de metila (AM), ou p-dimetil-aminoazobenzenossultonato de sódio, possui fórmula estrutural $C_{14}H_{14} N_3NaO_3S$, é um corante aniônico e possui a estrutura química

representada na Figura 12B (DARWISH et. al., 2019). O AM é um corante azo, solúvel em água, que é amplamente utilizado na indústria têxtil, impressão, fabricação de papel, farmacêutica, indústrias de alimentos e em laboratórios de pesquisa (WU et. al., 2019). É um indicador de pH frequentemente usado na titulação devido sua cor clara e distinta variação em diferentes valores de pH (KA et. al., 2020). A liberação excessiva do AM é muito prejudicial ao meio ambiente devido seus intermediários de degradação serem tóxicos, cancerígenos e mutagênicos para diversas espécies (WU et. al., 2019). Diante dos efeitos tóxicos e estrutura complexa não biodegradável, o alaranjado de metila foi escolhido como o corante modelo para o presente trabalho.

4.7 Adsorção de ácido salicílico e alaranjado de metila

Para alcançar a eficiência no processo de adsorção vários fatores precisam ser analisados, tais como: pH, massa do adsorvente, concentração do adsorvato, velocidade de agitação, tempo de contato e temperatura. Sendo assim, nos itens a seguir foram realizados ensaios de adsorção para avaliar os impactos destes fatores através da variável resposta capacidade adsortiva e/ou % Remoção.

4.7.1 Efeito do pH

Inicialmente foi avaliado o efeito do pH na remoção do ácido salicílico, sendo realizada uma solução com concentração de 25 g.L^{-1} e ajustada para os pHs 5, 7, 9 e 11 com HCl à 10% e NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As alíquotas de 20 mL de solução de AS foram colocadas em contato com 0,05 g do adsorvente (HDL_R) e levadas para a incubadora *shaker* nas seguintes condições: $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 rpm e 24 horas. Na sequência, foi realizada a centrifugação para separação dos sólidos em suspensão e determinada as concentrações por espectrofotômetro UV-vis. As porcentagens de remoção foram calculadas conforme Equação 13. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Para o corante alaranjado de metila o teste de efeito do pH não foi realizado pelo fato do corante ser um indicador ácido-base frequentemente usado em titulação por causa da sua variação de cor em diferentes valores de pH. Conforme descrito por Ka et. al (2020), o AM apresenta coloração vermelha em meio ácido e amarela em meio básico.

4.7.2 Efeito da dosagem de adsorvente

Para avaliar a influência da dose do adsorvente no processo de adsorção do AS e do AM, foi variada a massa do HDL_R de 0,025 g à 1,0 g. Soluções com concentração de 25 g.L⁻¹ foram produzidas para o AS e para o AM e alíquotas de 20 mL de solução foram levadas para a incubadora *shaker* nas seguintes condições: 30 °C, 150 rpm e 24 horas. Na sequência, foi realizada a centrifugação para separação dos sólidos em suspensão e determinada as concentrações por espectrofotômetro UV-vis. Os experimentos foram realizados em duplicata. As porcentagens de remoção e a quantidade adsorvida foram calculadas conforme Equações 13 e 14, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f).V}{M} \quad (14)$$

Onde:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg.g⁻¹);

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_f = concentração final do adsorvato (mg.L⁻¹);

M = massa de adsorvente (mg);

V = volume da solução (L).

4.7.3 Cinética de adsorção

As curvas cinéticas foram realizadas em banho finito à 30 °C. Nos ensaios foram adicionados aos frascos 20 mL das soluções de ácido salicílico e alaranjado de metila em três diferentes concentrações (25 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹) e colocado em contato com 7,5 g.L⁻¹ e 4,0 g.L⁻¹ de HDL_R para o AS e AM, respectivamente. As amostras foram levadas para uma incubadora *shaker* à 150 rpm em diferentes intervalos de tempo (5 a 180 min).

Após o tempo pré-determinado, as amostras foram centrifugadas e a aferição da concentração dos poluentes foi realizada por espectrofotômetro UV-vis e avaliada a quantidade adsorvida de AS e AM em função do tempo de contato. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Para avaliar o comportamento cinético do processo de adsorção do AS e AM em HDL_R, os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (IZADKHAH et al., 2023; MALESIC-ELEFTHERIADOU et al., 2022), conforme as Equações 5 e 6, respectivamente.

4.7.4 Isoterma de adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado com a finalidade de avaliar o efeito a quantidade adsorvida do AS e AM, em solução, a temperatura constante. Os testes foram conduzidos em um sistema de banho finito, utilizando 7,5 g.L⁻¹ e 4,0 g.L⁻¹ de HDL_R para o AS e AM, respectivamente. Em frascos contendo 20 mL das soluções do fármaco e do corante, com faixas de concentrações iniciais de 25 à 600 mg.L⁻¹, foram mantidas em contato com o adsorvente durante 90 minutos para o AS e 60 minutos para o AM, sob agitação constante de 150 rpm na incubadora *shaker* nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C (FERNANDES et. al., 2021).

Na sequência, as amostras foram centrifugadas e a aferição da concentração das soluções foram realizadas por espectrofotômetro UV-vis e avaliada a quantidade adsorvida de AS e AM em função da concentração de equilíbrio. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do ácido salicílico e do alaranjado de metila foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, BET e Dubinin-Radushkevich, conforme Equações 7, 8, 9 e 10 respectivamente.

4.7.5 Parâmetros termodinâmicos

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos é fundamental, pois permite determinar a espontaneidade do processo, se é regido majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica e indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção) (NASCIMENTO et. al.; 2014).

A análise dos parâmetros termodinâmicos, sob condições de equilíbrio, apresenta informações significativas sobre o processo de adsorção. Sendo assim, a energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°) foram avaliados a partir das isotermas de adsorção. Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos é necessária a determinação da constante de equilíbrio termodinâmico (K_b), representado pela Equação 15, e os parâmetros ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados empregando as Equações 16 e 17 (YADAV e DASGUPTA; 2022).

$$K_b = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K_b \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (17)$$

Onde: R ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases, T (K) é a temperatura absoluta, K_b é a constante de equilíbrio termodinâmico, C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) são as concentrações inicial e de equilíbrio.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do hidróxido de alumínio

5.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) determina de forma qualitativa e quantitativa os elementos que estão presentes no material. A Tabela 6 apresenta a composição elementar do hidróxido de alumínio produzido a partir da lixiviação básica do resíduo.

Tabela 6 - Composição do hidróxido de alumínio produzido a partir do resíduo de alumínio.

Elementos	Percentual (%)
Al	97,84
Si	1,14
S	0,44
K	0,29
Ca	0,09
Cu	0,05
Cr	0,04
Fe	0,03
Ga	0,03
Zn	0,02

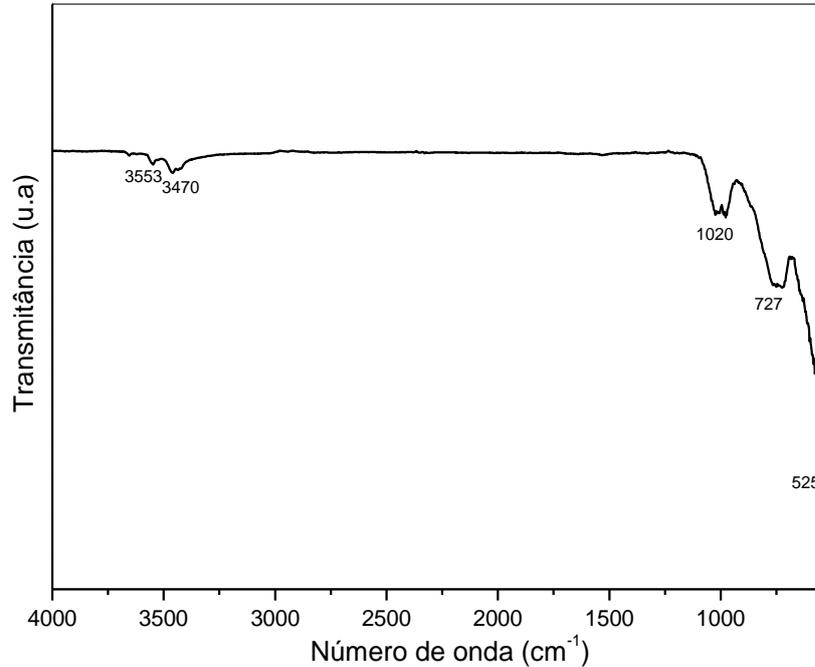
Fonte: Autor, 2023.

Os resultados indicam, como esperado, que o material apresenta uma alta concentração de alumínio (Al), em torno de 98%, e demonstra uma viabilidade para o uso do hidróxido de alumínio produzido a partir do resíduo para a síntese do HDL. Foram detectados, em proporções menores, silício (Si), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), gálio (Ga) e zinco (Zn), provavelmente oriundos dos metais que formam a liga das esquadrias de alumínio.

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR)

Na Figura 13 é apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho médio para o pó de hidróxido de alumínio sintetizado a partir do resíduo de alumínio.

Figura 13 – Espectro do FT-IR de $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.



Fonte: Autor, 2023.

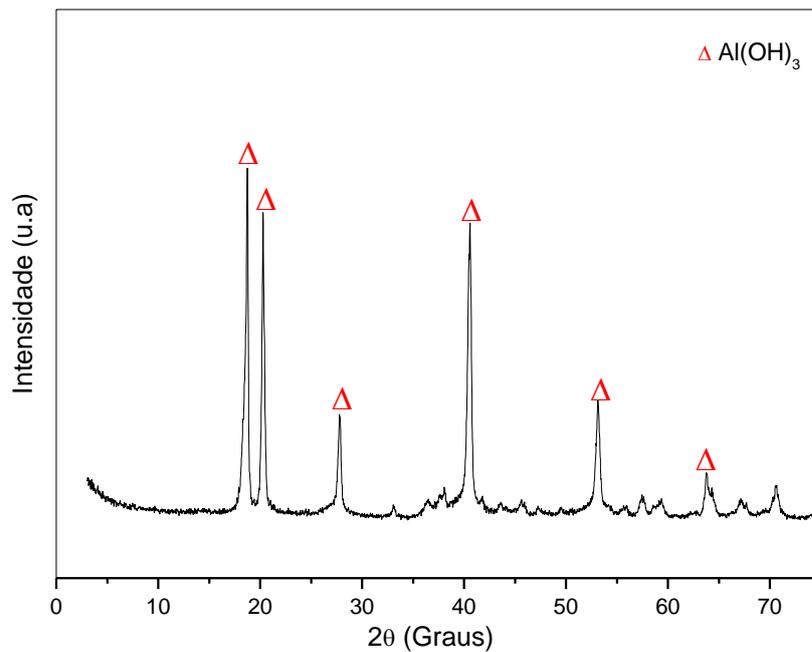
As bandas de absorção observadas no espectro de FT-IR do hidróxido de alumínio (Figura 13) sintetizado são típicas do hidróxido de alumínio, conforme relatado por González-Gómez et. al. (2019), Zawrah et. al. (2019) e Zhao et. al. (2011). As bandas em 1020, 727 e 525 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento do grupo Al-O. As bandas de absorção em 3553 e 3470 cm^{-1} correspondem ao grupo OH adsorvidos na superfície do material.

5.1.3 Difração de raios-X (DRX)

O padrão de DRX do hidróxido de alumínio preparado a partir do resíduo de alumínio (Figura 14) apresenta picos intensos e agudos, indicando uma alta cristalinidade do material. As reflexões características em 2θ igual a 18,62, 20,31, 27,77, 40,54, 53,08 e 63,68° são exibidas no padrão de DRX. Estas reflexões indicam que o produto é uma gibbsita monoclinica ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (ZAWRAH et al., 2019) e seus valores estão de acordo com a ficha cristalográfica

ICDD 96-153-6778 (ZAIDI et al., 2021). Nenhum pico de impureza foi detectado, indicando que o produto é bastante puro e que o processo de lixiviação básica realizado é favorável para a produção de hidróxido de alumínio. Os dados corroboram com os resultados obtidos por Zaidi et. al. (2021), Dong et. al. (2020) e Zawrah et. al. (2018).

Figura 14 – Padrão de DRX do Al(OH)_3 preparado a partir do resíduo de alumínio.



Fonte: Autor, 2023.

O tamanho do cristalito do hidróxido de alumínio sintetizado a partir do resíduo de alumínio, calculado pela equação de Scherrer, usando os resultados dos dados de DRX, é de cerca de 20 nm.

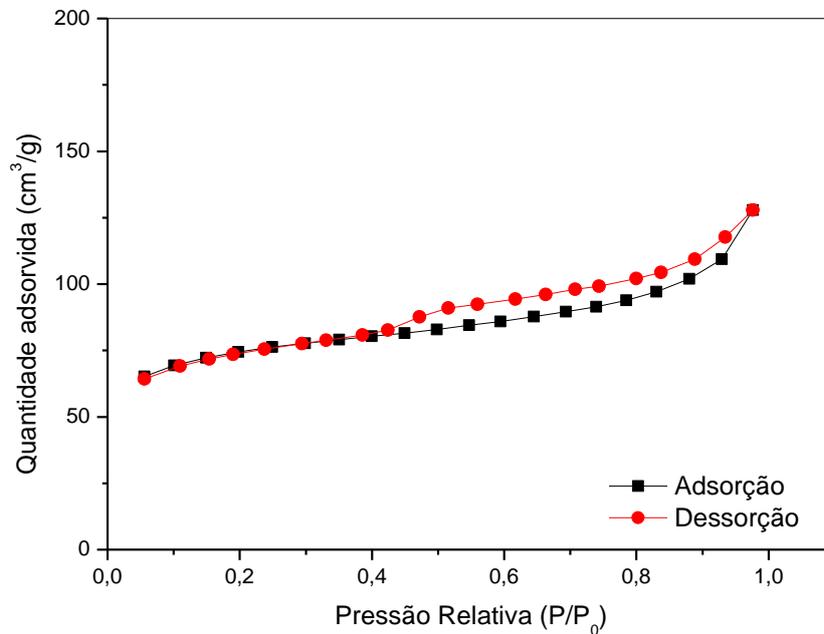
5.1.4 Análise textural

De acordo com a classificação IUPAC, a partir da Figura 15 pode-se verificar que a isoterma apresenta um perfil semelhante a do tipo IV, com a presença de histerese, que são típicas de sólidos mesoporosos. Os resultados da classificação dos tipos de isotermas estão de acordo com os obtidos por Wang et. al. (2014).

O material apresentou uma área superficial de $236 \text{ m}^2/\text{g}$, calculado pelo método BET. Esse valor de área superficial é alto em comparação com outros reportados na literatura, como

é o caso dos trabalhos de Souza et. al. (2015) e Wang et. al. (2014) que obtiveram resultados de $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e $5,8 - 95,6 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

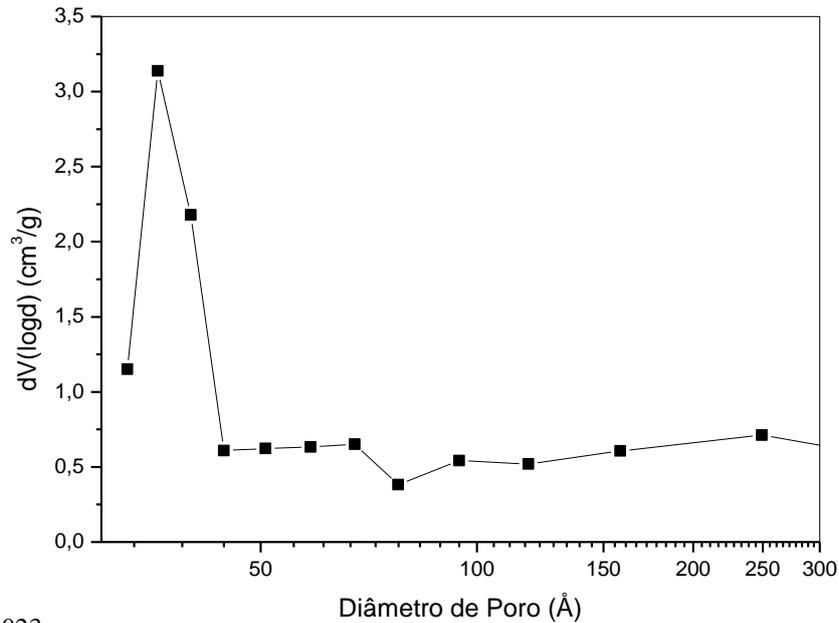
Figura 15 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 à 77K do $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.



Fonte: Autor, 2023.

A distribuição do tamanho de poro do hidróxido de alumínio foi determinada através do método BJH (Barret – Joyner - Halenda), conforme apresentada na Figura 16. O volume total de poros foi de $0,099 \text{ cm}^3/\text{g}$ e o diâmetro médio dos poros foi de 36 \AA . Este resultado reforça que o material é mesoporoso, pois seu diâmetro está entre $20 < \Phi < 500 \text{ \AA}$, em acordo com o tipo isoterma apresentada na Figura 15.

Figura 16 – Distribuição do tamanho de poro do $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado a partir do resíduo de alumínio.

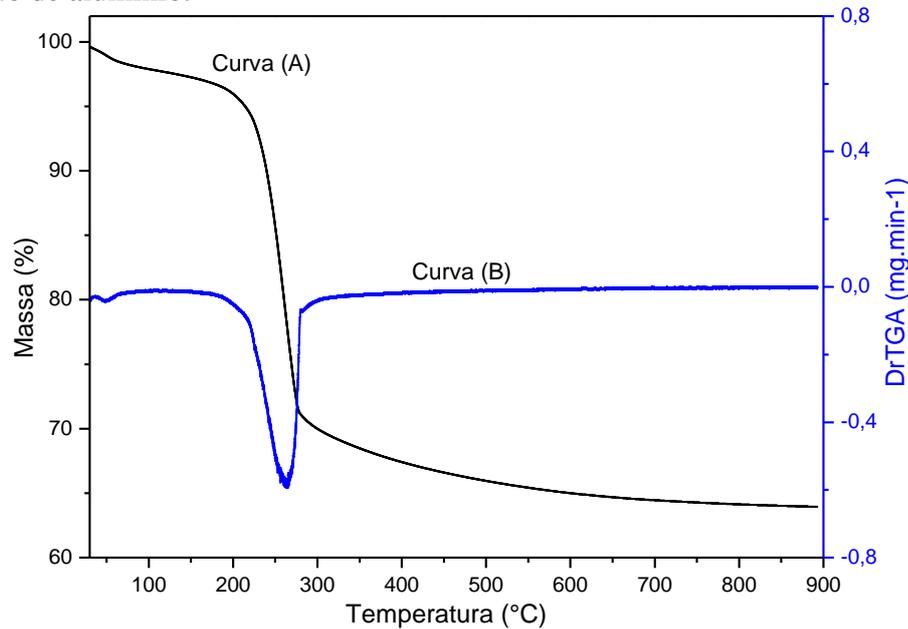


Fonte: Autor, 2023.

5.1.5 Termogravimetria (TGA)

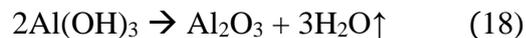
O estudo do comportamento térmico tem como objetivo observar as curvas de perdas de massa, a análise termogravimétrica (TGA), e as transformações de fase através da análise térmica diferencial (DrTGA) em função da temperatura. A Figura 17 fornece o gráfico da perda de massa em função da temperatura, curva (A), e o gráfico da análise térmica diferencial em função da temperatura, curva (B).

Figura 17 – Curvas (A) termogravimétrica (TGA) e (B) análise térmica diferencial (DrTGA) do hidróxido de alumínio.



Fonte: Autor, 2023.

O hidróxido de alumínio apresentou em sua curva termogravimétrica (A), uma perda de massa de 34,5 %, relativa à água fisicamente adsorvida. A perda de massa total está de acordo com o valor teórico de 34,6% para a desidratação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, como indicado pela Equação 18.



De acordo com o que pode ser observado na curva (B) da Figura 17 (DrTGA), o pico endotérmico apresentado a 265°C confirma a desidratação do hidróxido de alumínio. Os resultados estão de acordo com os obtido por Fernandes et. al. (2021), Souza et. al. (2015) e Du et. al. (2009).

5.2 Caracterização do HDL Mg/Al

A partir do $\text{Al}(\text{OH})_3$ comercial e do resíduo de alumínio, os HDL obtidos através do método de co-precipitação (HDL_C e HDL_R) e do tratamento hidrotérmico (HDL_{HC} , e HDL_{HR}) foram caracterizados.

5.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A composição elementar do HDL Mg/Al sintetizado foi determinada de forma quantitativa a partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição dos HDLs Mg/Al sintetizados.

Elementos	Percentual (%)			
	HDL _C	HDL _R	HDL _{HC}	HDL _{HR}
Al	97,68	97,65	94,98	97,79
Ca	1,57	1,60	3,53	1,24
Cu	0,35	0,19	0,40	0,41
Mn	0,21	-	0,31	-
Fe	0,19	0,14	0,16	0,20
Zn	-	0,08	0,43	0,35

Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 7 mostra que o material apresenta uma alta concentração de alumínio (Al) > 97% e, em proporções menores, cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn). A partir dos resultados do EDX das amostras dos HDLs Mg/Al não foi identificado o elemento químico magnésio (Mg), este que faz parte da formação do HDL como o metal divalente. Segundo Cunha et. al. (2011), deve-se considerar que a técnica de EDX é menos precisa porque os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} apresentam picos de emissão muito próximos e podem interferir no resultado da análise. Sendo assim, foi realizada a técnica de ICP OES para quantificação dos elementos Mg e Al presentes no HDL.

5.2.2 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da quantificação dos metais Mg e Al e a razão Mg:Al a partir da técnica de ICP OES para os HDLs Mg/Al sintetizados.

Tabela 8 – Resultados de ICP OES para os HDLs Mg/Al sintetizados.

Amostras	Mg (%)	Al (%)	Mg:Al
HDL _C	23,14	9,49	2,4:1
HDL _R	23,17	9,98	2,3:1
HDL _{HC}	26,61	7,55	3,5:1
HDL _{HR}	25,75	8,36	3,1:1

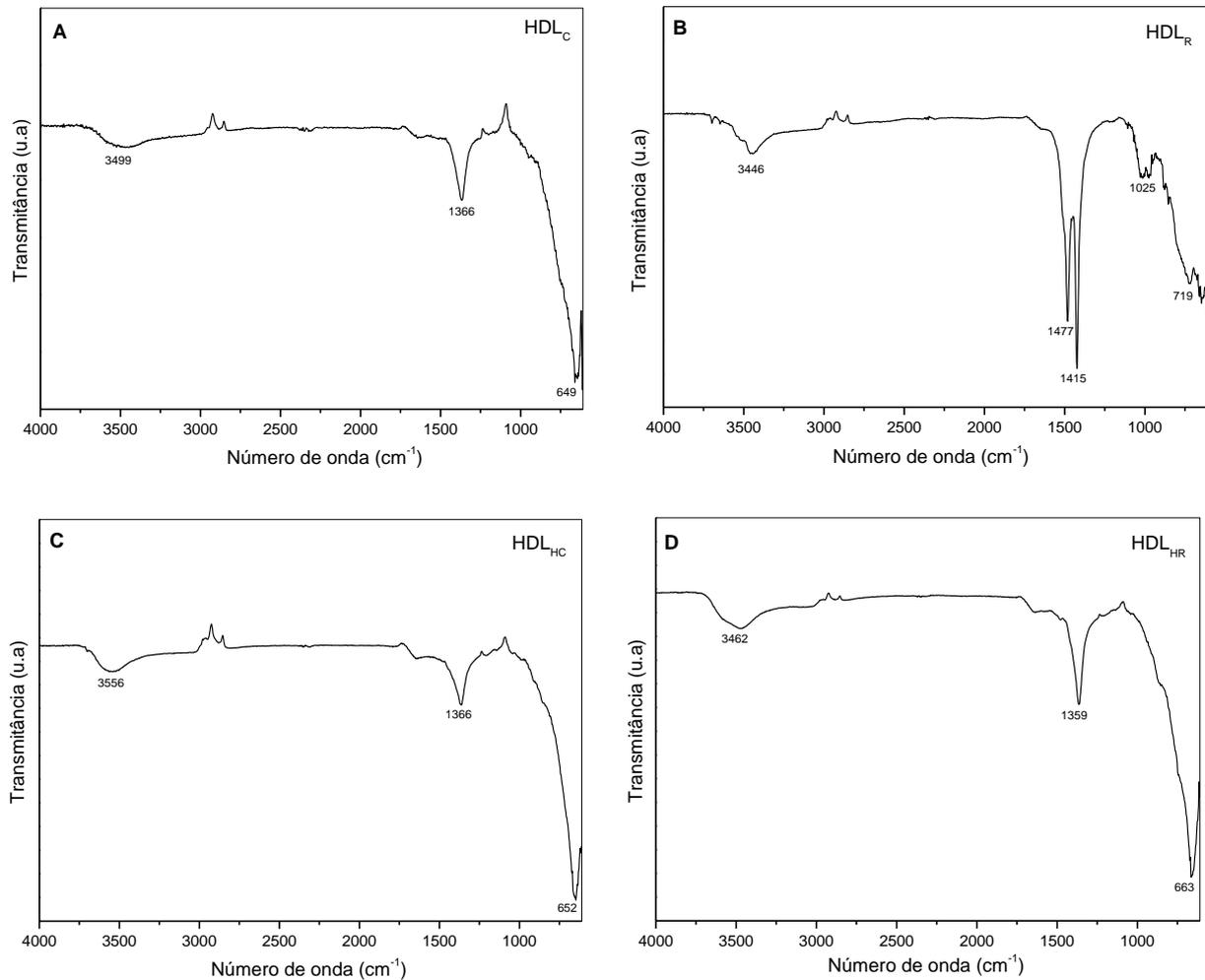
Fonte: Autor, 2023.

A partir dos resultados de ICP OES foi possível confirmar a presença dos metais Mg e Al, indicando que os HDLs foram produzidos de forma satisfatória. Para o HDL_{HC} e HDL_{HR} as proporções Mg:Al foram próximas às teóricas. No caso do HDL_C e HDL_R foi obtido Mg:Al equivalente à 2,4:1 e 2,3:1, respectivamente, valores abaixo da razão 3:1. Segundo Prado (2016), estes resultados podem ser explicados pela possível lixiviação do cátion Mg²⁺ durante a síntese.

5.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)

Na Figura 18 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para os HDLs Mg/Al sintetizados a partir do Al(OH)₃ comercial e do resíduo de alumínio através do processo de co-precipitação (HDL_C e HDL_R) e do tratamento hidrotérmico (HDL_{HC} e HDL_{HR}). Pode-se destacar a presença das bandas em 3556-3446, 1447-1359, 1025, 719-649 cm⁻¹.

Figura 18 – Espectros na região do infravermelho para (A) HDL_C, (B) HDL_R, (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}.



Fonte: Autor, 2023.

O espectro do FT-IR para os HDLs Mg/Al, Figura 18, apresenta bandas características do HDL intercaladas com carbonato. As bandas em 3556, 3446 e 3462 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento de ligações O-H de grupos hidroxilas, moléculas de água intercaladas e água fisicamente adsorvida. As bandas localizadas em 1447, 1415, 1366 e 1359 cm^{-1} podem indicar os diferentes modos vibracionais dos ânions CO_3^{2-} presentes nas camadas interlamelares dos HDLs produzidos.

A banda de absorção em 1025 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de alongamento de Al-OH. As bandas entre 400 e 800 cm^{-1} podem ser devido à superposição das absorções vibracionais dos óxidos de magnésio e alumínio. Sendo assim, os picos em 719, 663, 652 e 649 cm^{-1} podem ser atribuídos à banda de Mg-O ou Al-O.

Os comprimentos de ondas referentes aos grupos químicos do HDL sintetizados não divergiram sendo o insumo do hidróxido de alumínio comercial ou resíduo. As bandas

identificadas foram similares aos obtidos por Neto et. al. (2021), Zawrah et al. (2019), Volli et al. (2016) e Lv et al. (2006).

5.2.4 Difração de raios-X (DRX)

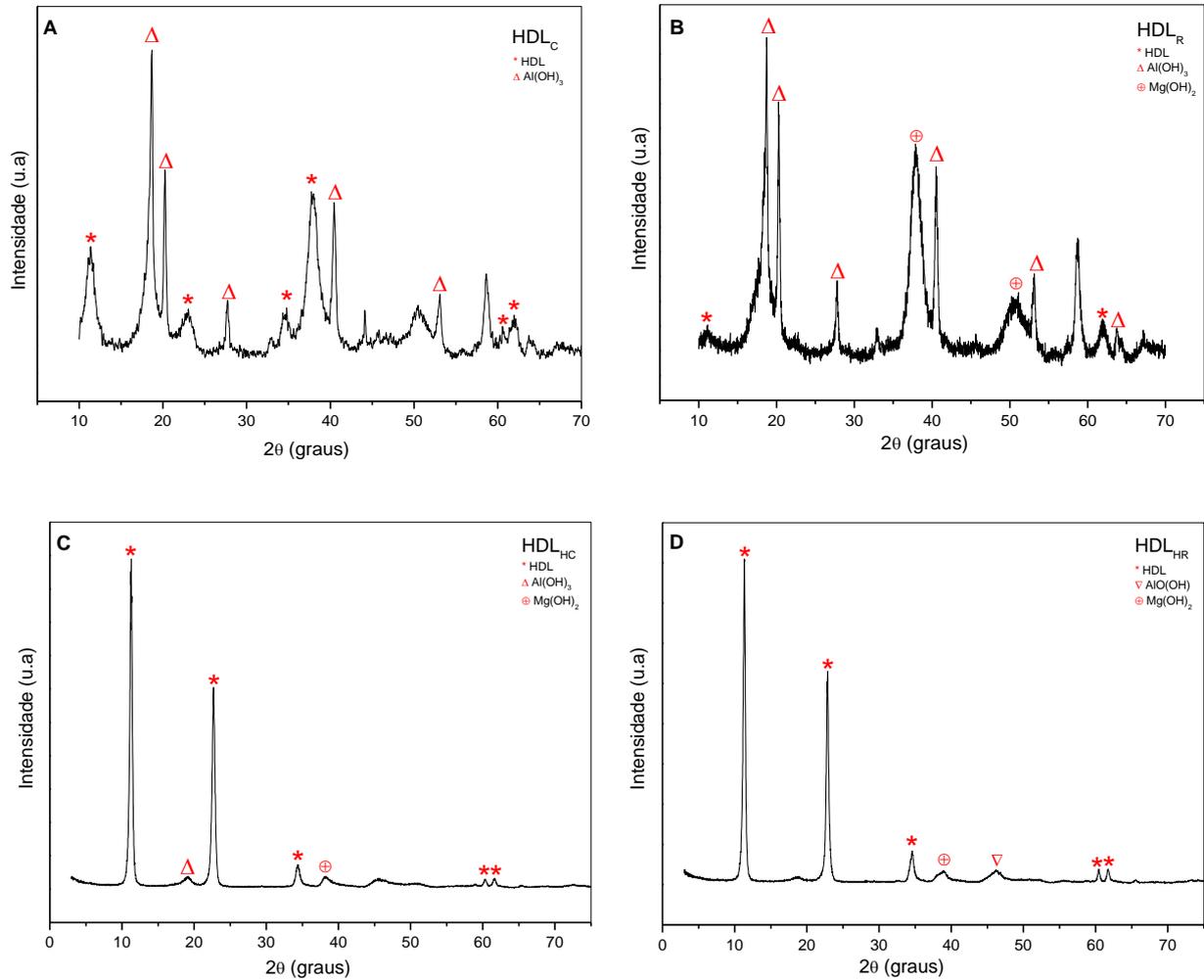
A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios-X para os HDL Mg/Al sintetizados a partir do $\text{Al}(\text{OH})_3$ comercial e do resíduo de alumínio através do processo de co-precipitação (HDL_C e HDL_R) e do tratamento hidrotérmico (HDL_{HC} e HDL_{HR}).

Os HDL produzidos apresentaram padrões característicos dos materiais do tipo hidrotalcita em todos os difratogramas (JCPDF n° 00-014-0191). O padrão de difração de raios X da amostra HDL_C , Figura 19 (A), mostra que para a síntese de co-precipitação forma-se um material com picos mais largos e menos intensos e, portanto, com baixa cristalinidade. A amostra HDL_R , Figura 19 (B), apresenta picos característicos do insumo ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o que demonstra que o material não foi totalmente convertido a partir da síntese de co-precipitação utilizando o resíduo de alumínio.

A Figura 19 (C) e (D) apresenta o difratograma para as amostras que passaram por tratamento hidrotérmico, HDL_{HC} e HDL_{HR} . Observa-se que os picos de difração são mais finos e intensos para o HDL produzido a partir do tratamento hidrotérmico, possuindo uma maior cristalinidade.

Os difratogramas apresentados na Figura 19 exibem picos característicos para: HDL, boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) (JCPDS n° 00-021-1307), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (ICDD 96-153-6778) e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (JCPDS n° 35-0821). Os picos característicos de HDL são observados em 2θ igual a 11,58, 23,29, 34,76, 60,64 e 61,94 °. O pico característico de $\text{AlO}(\text{OH})$ é exibidos em 2θ igual a 46,42 °. Enquanto os picos característicos de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) são identificados em 2θ igual a 18,6, 20,67, 27,73, 40,59, 53,06 e 63,83 ° e 2θ igual a 38,0 e 51,14 °, respectivamente. Os dados corroboram com os resultados obtidos por Zaidi et. al. (2021), Dong et. al. (2020), Wu et. al. (2019) e Zawrah et. al. (2018).

Figura 19 – Difratogramas de raios X para (A) HDL_C, (B) HDL_R, (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}.



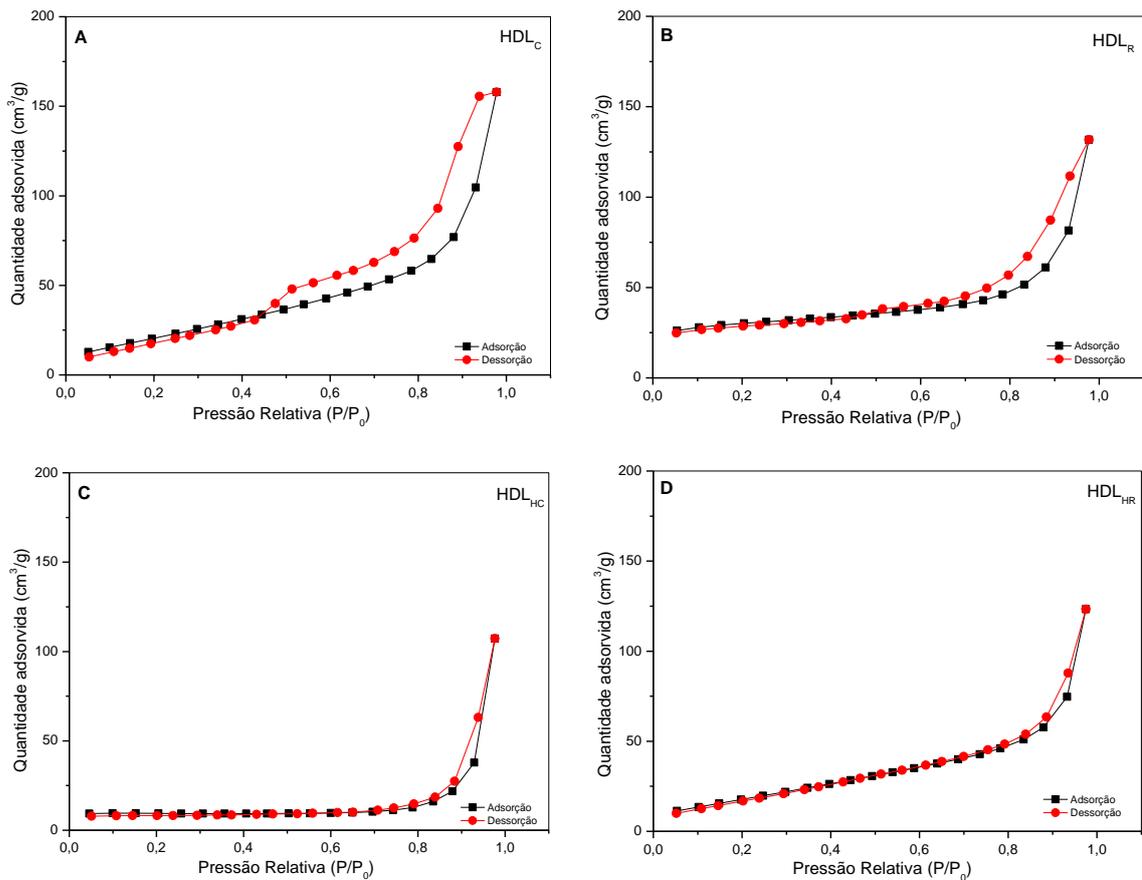
Fonte: Autor, 2023.

A partir da equação de Scherrer e, usando os resultados dos dados de DRX (Figura 19), o tamanho do cristalito do HDL_C, HDL_R, HDL_{HC} e HDL_{HR} são cerca de 8,3, 3,3, 16,6 e 19,0 nm, respectivamente.

5.2.5 Análise textural

Na Figura 20 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 à 77 K para os HDLs Mg/Al sintetizados a partir do $Al(OH)_3$ comercial e do resíduo de alumínio através do processo de co-precipitação (HDL_C e HDL_R) e do tratamento hidrotérmico (HDL_{HC} e HDL_{HR}).

Figura 20 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 à 77K para (A) HDL_C, (B) HDL_R, (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR}.



Fonte: Autor, 2023.

De acordo com a classificação IUPACas isotermas dos HDL produzidos podem ser classificadas como tipo IV e apresentam histerese do tipo H3 em altas pressões relativas (P/P_0), o que evidencia a existência de estrutura mesoporosa com agregados não rígidos de partículas com forma de placa criando poros em fenda com formas e tamanhos variados (THOMMES et al., 2015).

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do volume de poros e o diâmetro médio de poros, determinados através do método BJH, e a área superficial a partir da técnica de BET.

Tabela 9 – Resultados texturais dos HDLs Mg/Al produzidos.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume dos poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poros (Å)
HDL _C	84,31	0,263	36
HDL _R	96,08	0,183	39
HDL _{HC}	27,66	0,168	255
HDL _{HR}	71,87	0,181	36

Fonte: Autor, 2023.

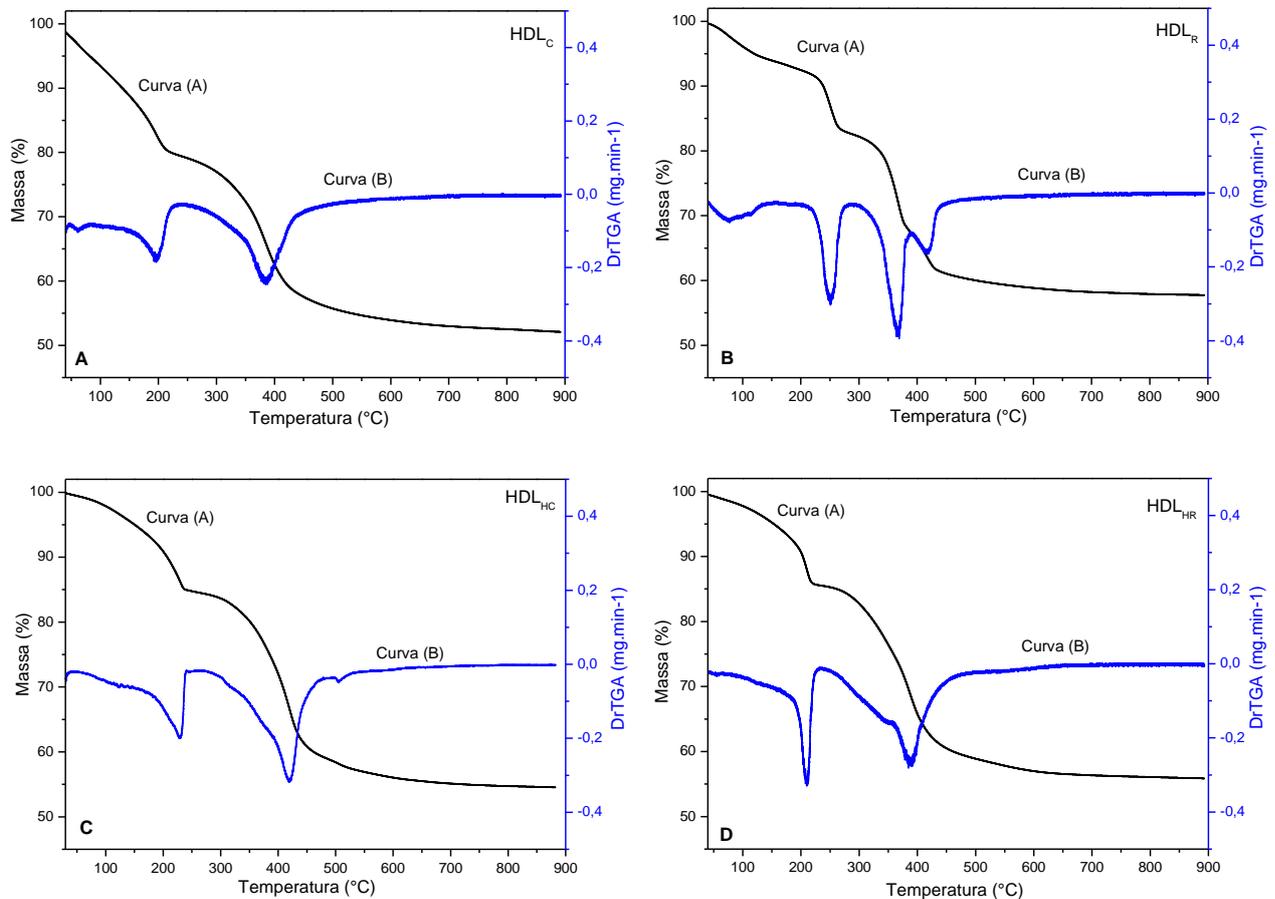
Os resultados de diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 9 reforçam que o material é mesoporoso, seu diâmetro está entre $20 < \Phi < 500 \text{ \AA}$, confirmando com o tipo isoterma apresentada na Figura 20. Os valores das áreas superficiais foram maiores para as amostras sintetizadas apenas pelo método de co-precipitação, sendo maior para o HDL produzido a partir do resíduo de alumínio. Relacionando estes resultados com a cristalinidade, observa-se que as amostras mais cristalinas apresentaram os menores valores de área superficial.

Os valores de área superficial dos HDLs sintetizados são maiores que os obtidos por Neto et. al. (2021), Harizi et. al. (2018), Tanaka et. al. (2019) e Vieira (2009). Portanto, os HDLs apresentam uma diversidade em tamanhos de área superficial, tendo em vista as diferentes metodologias de síntese e sistemas de composições possíveis, contribuindo para sua aplicabilidade em diversas áreas de estudo.

5.2.6 Termogravimetria (TGA)

A Figura 21 fornece o gráfico da perda de massa em função da temperatura, curva (A), e o gráfico da análise térmica diferencial em função da temperatura, curva (B), para os HDLs Mg/Al sintetizados a partir do $\text{Al}(\text{OH})_3$ comercial e do resíduo de alumínio através do processo de co-precipitação (HDL_C e HDL_R) e do tratamento hidrotérmico (HDL_{HC} e HDL_{HR}).

Figura 21 – Curvas (A) termogravimétrica (TGA) e (B) análise térmica diferencial (DrTGA) para (A) HDL_C , (B) HDL_R , (C) HDL_{HC} e (D) HDL_{HR} .



Fonte: Autor, 2023.

As curvas dos materiais HDL_C , HDL_{HC} e HDL_{HR} apresentam duas etapas de decomposição térmica, verificadas pela inflexão das curvas de DTG. O material HDL_R apresentou 3 etapas de decomposição térmica. A Tabela 10 apresenta as faixas de temperatura de decomposição e perdas de massa dos materiais sintetizados conforme análise termogravimétrica.

Tabela 10 – Faixas de temperatura de decomposição e perdas de massa dos HDLs Mg/Al produzidos.

Amostra	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3	
	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
HDL _C	124 - 234	11	261 - 465	21	-	-
HDL _R	209 - 286	10	307 - 391	15	396 - 457	6
HDL _{HC}	145 - 252	11	275 - 479	25	-	-
HDL _{HR}	135 - 236	11	250 - 482	26	-	-

Fonte: Autor, 2023.

A etapa 1 de decomposição térmica, apresentada na Figura 21 e Tabela 10, refere-se a perda de moléculas de água entre as camadas, onde essas moléculas de água estão adsorvidas na superfície dos cristalitos e intercaladas entre as lamelas. As temperaturas de taxa máxima foram 196, 253, 228 e 210 °C para HDL_C, HDL_R, HDL_{HC} e HDL_{HR}, respectivamente.

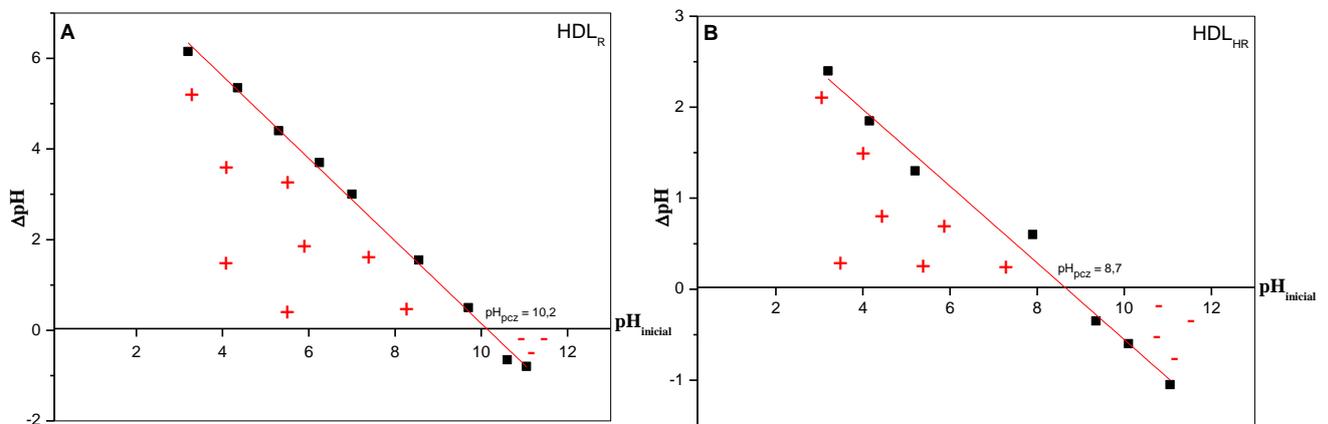
Na etapa 2 ocorre o processo de desidroxilação das lamelas com liberação de água. Nesta etapa de decomposição térmica também é possível notar a perda de CO₂ proveniente dos ânions CO₃²⁻ intercalados entre as lamelas. Para a etapa 2, as temperaturas de taxa máxima foram 385, 368, 423 e 388 °C para HDL_C, HDL_R, HDL_{HC} e HDL_{HR}, respectivamente.

A etapa 3, identificada na amostra HDL_R, também se refere ao processo de desidroxilação descrita na etapa 2. A temperaturas de taxa máxima para esta etapa foi de 419°C. As perdas de massa total para HDL_C, HDL_R, HDL_{HC} e HDL_{HR} foram 32, 31, 36 e 37 %, respectivamente. Os resultados obtidos corroboram aos relatados por Neto et. al. (2021), Harizi et. al. (2019), Cochechi et. al. (2019), Kuljiraseth et. al. (2019) e Cunha et. al. (2011).

5.2.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Com a finalidade de determinar a densidade das cargas na superfície dos adsorventes, foi obtido o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Na Figura 22 estão apresentados os gráficos de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, correspondendo os pontos de carga zero para os HDLs sintetizados a partir o resíduo de alumínio pelos métodos de co-precipitação (HDL_{R}) e hidrotérmico (HDL_{HR}).

Figura 22 – Ponto de carga zero para os HDLs sintetizados a partir o resíduo de alumínio: (A) HDL_{R} e (B) HDL_{HR} .



Fonte: Autor, 2023.

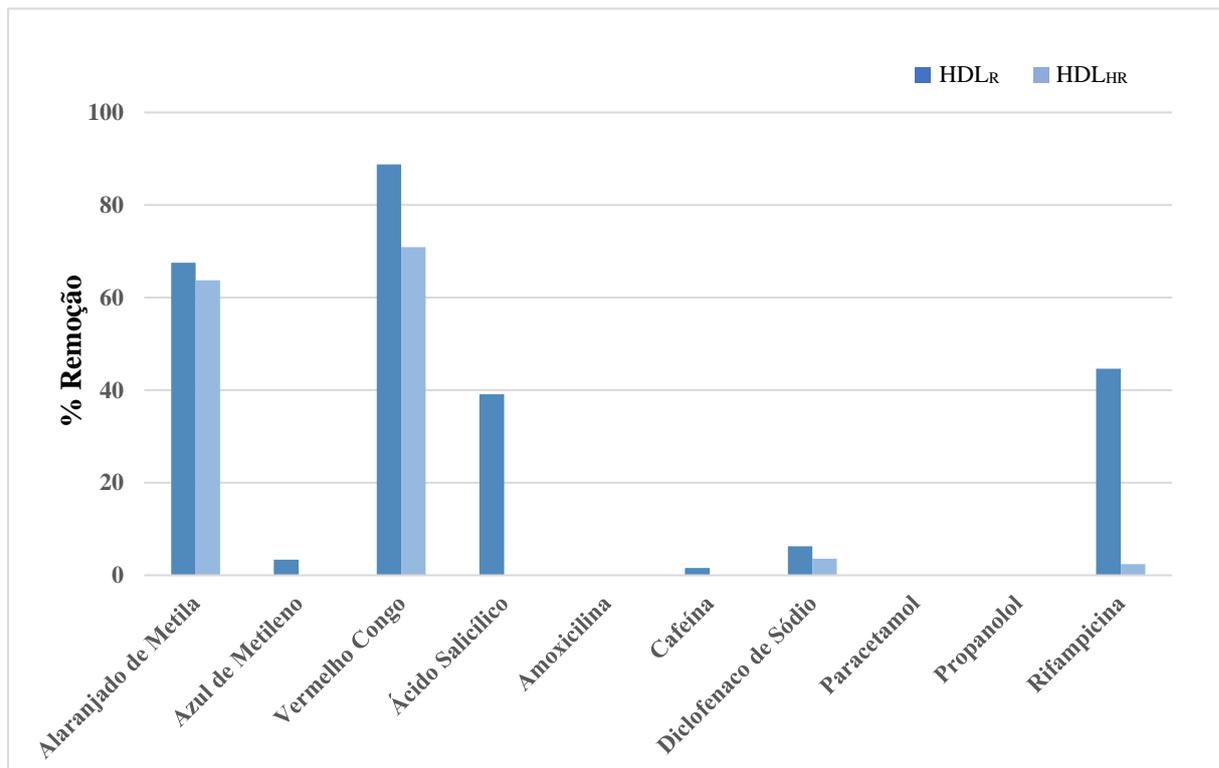
A partir da Figura 22 é possível determinar o pH_{PCZ} de 10,2 e 8,7 para os HDL_{R} e HDL_{HR} , respectivamente. Dessa forma, para os valores de pH da solução maiores que 10,2 para HDL_{R} e 8,7 para HDL_{HR} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), assume-se que a adsorção de espécies químicas positivas seja favorecida em razão da superfície estar carregada negativamente. Já para valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a adsorção será preferencialmente de espécies negativas. O potencial de carga da superfície dos materiais pode-se alterar devido à dissociação dos grupos funcionais na presença de íons H^+ e OH^- (LEITE, 2018).

Portanto, é possível confirmar que os HDLs sintetizados apresentam um caráter básico. Os resultados obtidos, referente ao caráter básico dos materiais, corroboram aos relatados por Borges et. al. (2020), Farghali et. al. (2022) e Yang et. al. (2021) que sintetizaram HDLs Mg/Al.

5.3 Estudo preliminar – Teste de afinidade

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares de adsorção com o objetivo de verificar a viabilidade do uso dos HDLs sintetizados a partir do resíduo de alumínio (HDL_R e HDL_{HR}). A Figura 23 apresenta o resultado do teste de afinidade dos HDLs na remoção de corantes e fármacos em solução aquosa.

Figura 23 – Teste de afinidade dos HDLs com corantes e fármacos em solução aquosa.



Fonte: Autor, 2023.

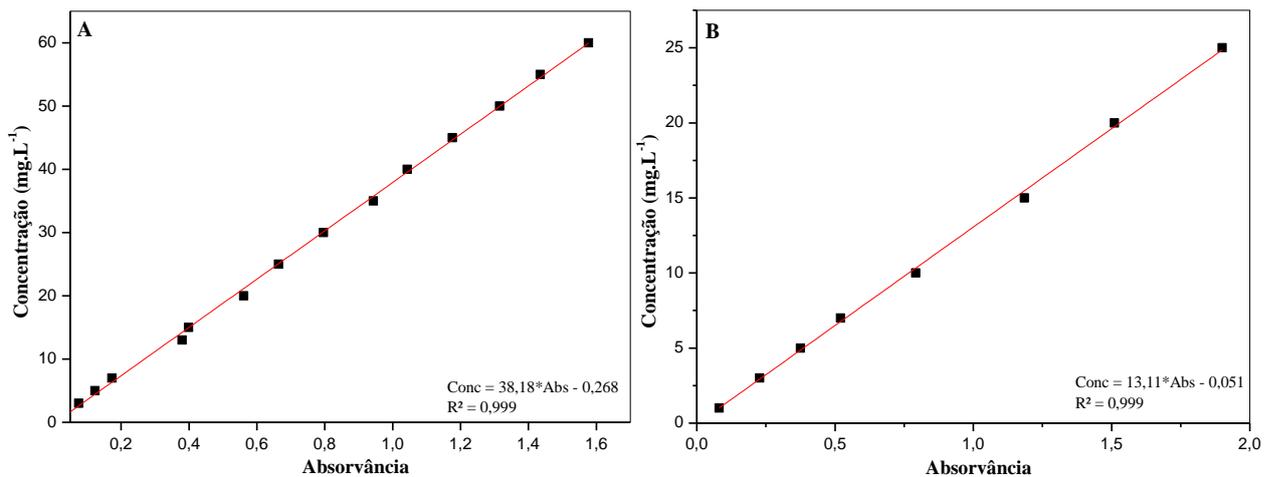
A partir da Figura 23 observa-se que o HDL_R apresentou melhores resultados de capacidade de remoção que o HDL_{HR} para os corantes alaranjado de metila, azul de metileno e vermelho congo, alcançando 67,5%, 3,4% e 88,8%, respectivamente. Do mesmo modo, o HDL_R apresentou melhores resultados de capacidade de remoção que o HDL_{HR} para os fármacos ácido salicílico, cafeína, diclofenaco de sódio e rifampicina, atingindo um percentual de remoção de 39,1%, 1,6%, 6,3% e 44,6%, respectivamente. Para os fármacos amoxicilina, paracetamol e propranolol os HDLs não apresentaram capacidade adsorvente.

Diante do exposto, o HDL_R foi selecionado como adsorvente para realização dos estudos de adsorção para o corante alaranjado de metila e o fármaco ácido salicílico em solução aquosa por apresentar resultados satisfatórios no estudo preliminar.

5.4 Curva de calibração

A partir das soluções padrões com concentração de 1 g.L^{-1} , foram feitas diluições de 1 à 60 mg.L^{-1} para o ácido salicílico e 1 à 25 mg.L^{-1} para o corante alaranjado de metila, sendo construídas as curvas de calibração dos adsorvatos, conforme representada pela Figura 24.

Figura 24 – Curva de calibração do ácido salicílico (A) e alaranjado de metila (B).



Fonte: Autor, 2023.

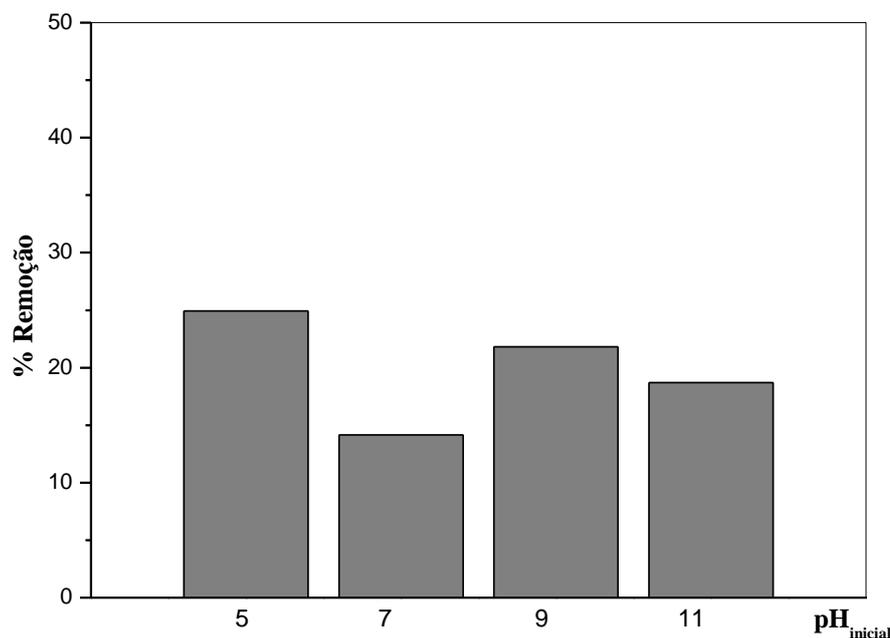
A determinação das concentrações do ácido salicílico e do alaranjado de metila em solução aquosa para o estudo adsorptivo foram obtidos a partir da equação da curva de calibração para os respectivos valores de absorvância lidos do espectrofotômetro UV-visível.

5.5 Adsorção de ácido salicílico e alaranjado de metila

5.5.1 Efeito do pH

O pH da solução é um dos parâmetros fundamentais que controlam a eficiência da adsorção. A Figura 25 apresenta o efeito dos valores de pH inicial na adsorção do ácido salicílico (AS) em solução aquosa.

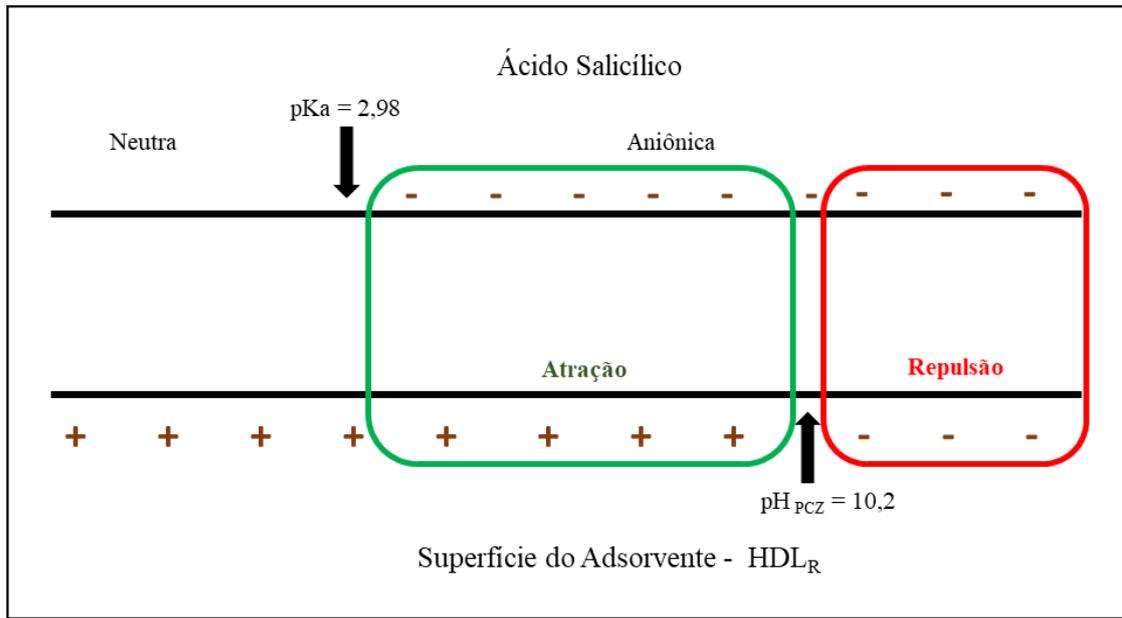
Figura 25 – Efeito do pH no processo de adsorção do AS no adsorvente HDL_R.



Fonte: Autor, 2023.

Observa-se que para o pH = 5 ocorreu uma maior eficiência na adsorção do ácido salicílico com o adsorvente HDL_R, alcançando 25% de remoção e, à medida que o pH aumentou houve uma redução na capacidade de remoção do fármaco. A eficiência da adsorção pode ser explicada em termos das propriedades de carga da superfície do HDL_R, o qual possui cargas variáveis que resultam da adsorção de íons da solução, como H⁺ ou OH⁻. Portanto, conforme apresentado na Figura 22, o pH_{PCZ} do HDL_R foi de 10,2, ou seja, é observada uma melhor adsorção do AS em pH < pH_{PCZ} = 10,2 devido à atração eletrostática da carga positiva do adsorvente e os sítios negativos sobre as moléculas do fármaco. Entretanto, a eficiência de remoção é reduzida em pH altamente alcalino (pH > pH_{PCZ} = 10,2), atribuída à repulsão eletrostática entre espécies com carga análoga, conforme representado na Figura 26.

Figura 26 – Modelo esquemático da relação das moléculas do AS e a superfície do HDL_R.



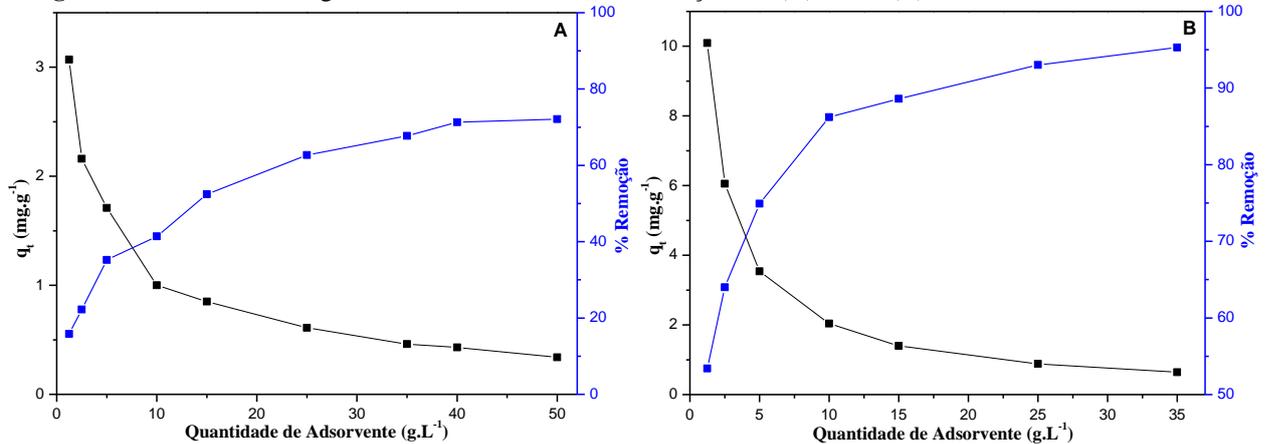
Fonte: Autor, 2023.

A partir da Figura 26 é possível observar, de forma esquemática, a relação da molécula do ácido salicílico e a superfície do HDL_R com o seu pH_{PCZ}. A partir dos resultados obtidos, quanto a melhor eficiência de remoção, foi selecionado o pH = 5 (pH do ácido salicílico) para o estudo do efeito da dose do adsorvente na remoção do AS.

5.5.2 Efeito da dosagem de adsorvente

Além do efeito do pH, a dosagem do adsorvente também é importante para o estudo de adsorção, apresentando informações sobre sua viabilidade quanto ao processo. A Figura 27 apresenta os resultados do efeito da dosagem do HDL_R, quanto à capacidade adsortiva e ao percentual de remoção do AS (pH = 5) e o AM (pH = 5).

Figura 27 – Efeito da dosagem do adsorvente HDL_R na adsorção AS (A) e AM (B).



Fonte: Autor, 2023.

A curva A da Figura 27, referente a adsorção do AS, demonstrou que a partir do aumento da dosagem do adsorvente de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ para 50 g.L^{-1} o percentual de remoção aumentou de 15,8 % para 72,1 %. Já a curva B, referente a adsorção do AM, evidenciou que o aumento da dose do HDL_R de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ para 35 g.L^{-1} o percentual de remoção aumentou de 53,0 % para 95,3 %. Segundo Akdemir et. al. (2022), Caponi et. al. (2022) e Kumari et. al. (2021), esse efeito pode ser explicado pela maior disponibilidade de sítios ativos.

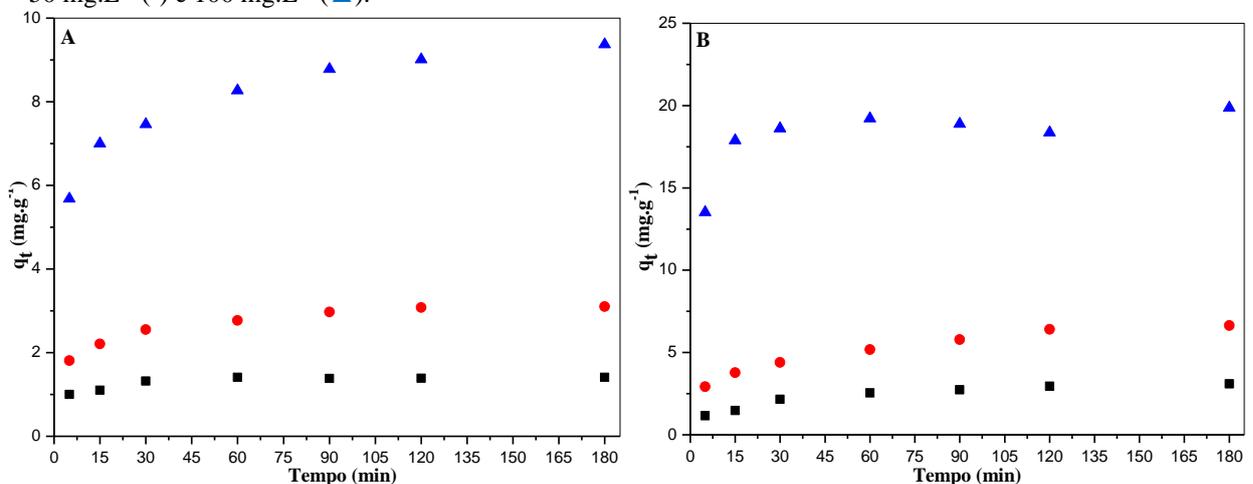
Contudo, também pode-se observar na Figura 27 o efeito inverso quanto à capacidade de adsorção, no qual os valores diminuíram de $3,07 \text{ mg.g}^{-1}$ para $0,34 \text{ mg.g}^{-1}$ e $10,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para $0,64 \text{ mg.g}^{-1}$ para o AS e o AM, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pela relação inversa das equações de capacidade de adsorção e % Remoção.

De acordo com Georgin et. al. (2022), o ponto de intersecção das curvas pode ser utilizado como indicador da dosagem ideal para o sistema. Deste modo, as dosagens do HDL_R para o AS e AM são $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ e $4,0 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente. Estas dosagens do adsorvente foram selecionadas para as próximas etapas experimentais: estudo cinético, isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos.

5.5.3 Cinética de adsorção

O tempo de equilíbrio é um parâmetro importante, pois a partir deste fator é possível indicar o comportamento cinético da adsorção. Com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio, foi realizado o estudo da adsorção do AS e AM em função do tempo de contato, conforme Figura 28.

Figura 28 – Efeito do tempo de contato na adsorção AS (A) e AM (B) em diferentes concentrações: 25 mg.L^{-1} (■), 50 mg.L^{-1} (●) e 100 mg.L^{-1} (▲).



Fonte: Autor, 2023.

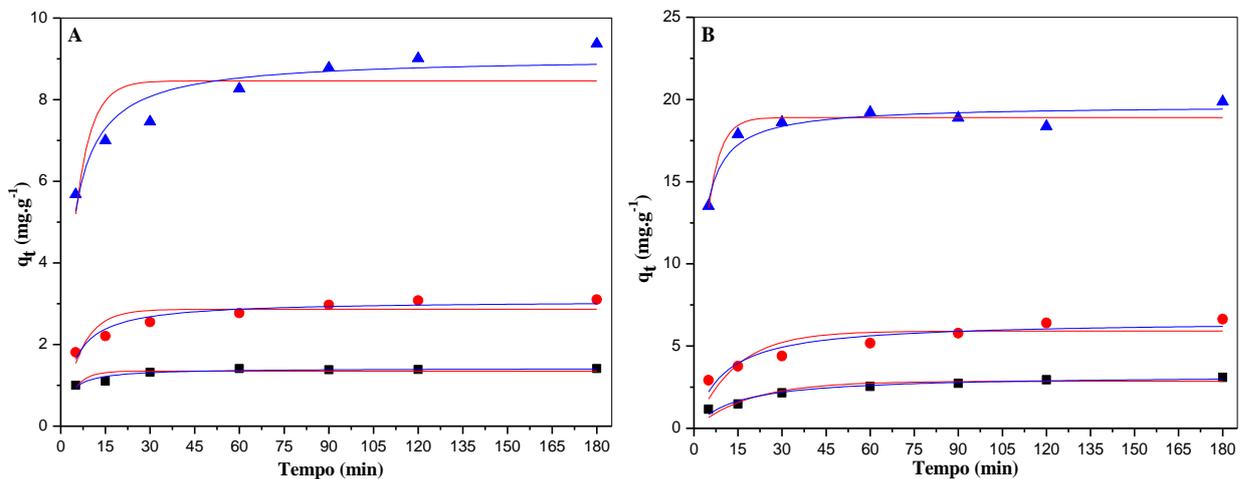
A Figura 28 mostra que a adsorção do AS e do AM no HDL_R ocorre relativamente rápida, ou seja, nos 5 minutos iniciais já apresenta resultados independentemente da concentração inicial, o qual sugere uma boa afinidade entre adsorvente e adsorvatos.

O fato da etapa inicial da adsorção ocorrer de forma rápida pode ser explicado pela maior quantidade de sítios ativos disponíveis e, no decorrer do tempo, essa quantidade diminui e começam a ocorrer forças repulsivas, o qual dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes e para o interior dos poros (COUTO JUNIOR, 2014).

A partir da Figura 28, nota-se que, com o acréscimo da concentração dos adsorvatos, variando de 25 à 100 mg.L⁻¹, a capacidade adsorptiva do material também aumenta, devido a presença de mais moléculas do contaminante em solução que podem interagir com o adsorvente. Também é possível observar que os tempos de equilíbrio foram de 90 min para o AS e 60 min para AM e, a partir desses tempos o processo adsorptivo fica mais lento.

Com a finalidade de descrever o mecanismo de interação entre adsorvato-adsorvente, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são aplicados aos dados experimentais. A Figura 29 apresenta os resultados dos modelos cinéticos nas três concentrações estudadas para o AS e o AM.

Figura 29 – Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (---) e Pseudo-segunda ordem (---) na adsorção AS (A) e AM (B) em diferentes concentrações: 25 mg.L⁻¹ (■), 50 mg.L⁻¹ (●) e 100 mg.L⁻¹ (▲).



Fonte: Autor, 2023.

O gráfico do tempo de contato em função da quantidade adsorvida, Figura 29, mostra que os ajustes proporcionados pelo modelo de pseudo-segunda ordem foram mais favoráveis que os apresentados pelo modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do AS e AM. Os dados referentes as constantes cinéticas e os valores estatísticos dos modelos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da adsorção do ácido salicílico (AS) e alaranjado de metila (AM) no HDL_R.

Adsorvato	Conc. (mg.L ⁻¹)	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
			q _{e calc} (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	Erro	R ²	q _{e calc} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Erro	R ²
AS	25	1,38	1,34	0,24	0,05	0,57	1,41	0,28	0,03	0,86
	50	2,97	2,86	0,15	0,13	0,65	3,07	0,07	0,08	0,91
	100	8,78	8,46	0,29	0,36	0,60	9,04	0,03	0,25	0,88
AM	25	2,54	2,86	0,05	0,15	0,87	3,23	0,02	0,14	0,95
	50	5,18	5,91	0,07	0,41	0,66	6,53	0,01	0,38	0,85
	100	19,22	18,91	0,25	0,25	0,92	19,64	0,02	0,31	0,92

Fonte: Autor, 2023.

Comparando os parâmetros da Tabela 11, tem-se que os coeficientes de correlação estão mais próximos à unidade nas três concentrações estudadas do AS e AM para o modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, os valores de q_{e calc} estão próximos aos valores de q_{e exp}, e os erros associados são menores, reforçando a aplicabilidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Portanto, estes resultados indicam que o processo de quimissorção é mais favorável e envolve mais de uma etapa.

Uma vez que o modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na suposição de que a etapa limitante do processo de adsorção é a química, isto sugere um envolvimento no compartilhamento ou troca de elétrons entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (HO e MCKAY; 1999). Sendo assim, a quimissorção provavelmente ocorre entre as cargas negativas das moléculas do AS e do AM com os grupos funcionais presentes no HDL_R.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também foi representativo para autores que avaliaram a adsorção do ácido salicílico. Malesic-Eleftheriadou et. al. (2022) analisaram a remoção do AS, a partir de mistura de matrizes aquosas de multicomponentes, utilizando biossorventes de carvão ativado oriundo da casca de laranja. Santamaría et. al. (2020) estudaram o desempenho da adsorção do AS em HDLs sintetizados com diferentes Me²⁺ (Co, Mg, Ni e Zn) e Al³⁺ (extraído de resíduos de escória salina de alumínio), com proporção de 3:1 pelo método de co-precipitação. Yang et. al. (2020) produziram polímeros à base de fósforo com o objetivo de avaliar seu desempenho a partir da adsorção do AS em solução aquosa.

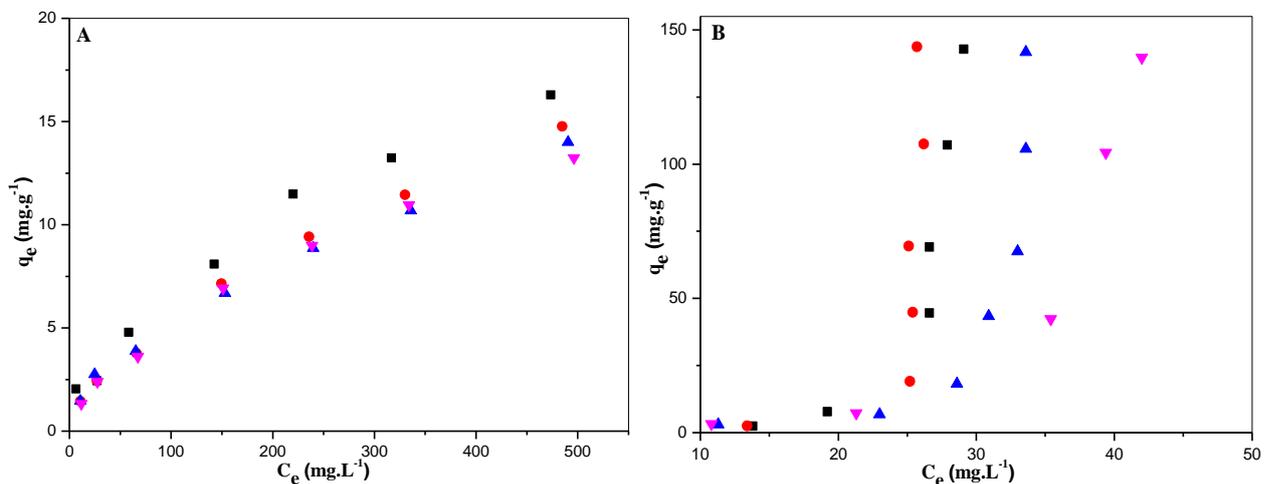
Quanto ao corante alaranjado de metila, outros trabalhos também corroboram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta os melhores ajustes no estudo cinético de adsorção. Yadav e Dasgupta (2022) avaliaram o efeito do tempo, pH e temperatura na cinética de adsorção do corante alaranjado de metila em solução aquosa, sendo utilizado como adsorvente o HDL

MgAl intercalado com nitrato modificado. Hu et. al. (2020) sintetizaram nanofolhas de HDL-NiFe/nanocompósitos de fibra de carbono usando rota hidrotérmica e avaliaram seu desempenho na remoção do corante aniônico. Grover et. al. (2019) desenvolveram hidróxidos duplos em camadas de Zn-Al, com razão molar 2:1, a partir da hidrólise da uréia seguida de troca iônica e intercalada com surfactante na adsorção de corantes orgânicos, dentre eles, o alaranjado de metila. Zaghouane-Boudiaf et. al. (2012) estudaram a remoção do AM a partir de hidrotalcitas não calcinadas (MgNiAl-CO₃) e calcinadas (MgNiAl-C) em um sistema em batelada. Ni et. al. (2007) investigaram as propriedades da adsorção do corante AM por hidróxidos duplos calcinados com razão molar Zn/Al de 3:1 em solução aquosa.

5.5.4 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção permite estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente. A partir da relação entre a quantidade adsorvida (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e) obtém-se a curva da isoterma de adsorção, conforme apresentada na Figura 30.

Figura 30 – Isotermas de adsorção do AS (A) e AM (B) em diferentes temperaturas: 30 °C (■), 40 °C (●), 50 °C (▲) e 60 °C (▼).



Fonte: Autor, 2023.

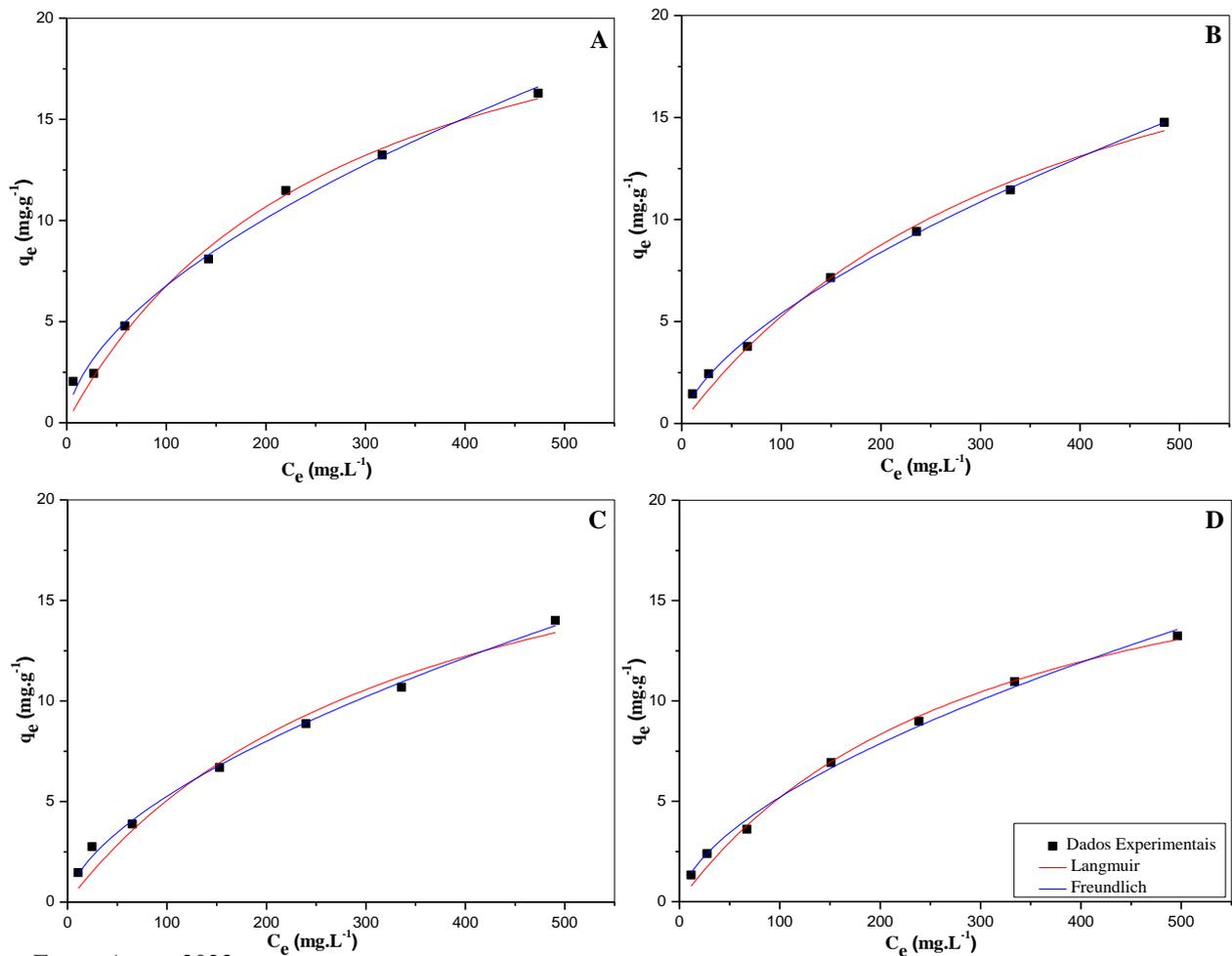
A Figura 30 ilustra o comportamento das isotermas de adsorção para o fármaco AS e para o corante AM nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Nota-se que o perfil de todas as isotermas do AS (Figura 30 A) são favoráveis, uma vez que possuem o formato côncavo. As isotermas côncavas são ditas favoráveis por adsorver quantidades relativamente altas com baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato presente na fase líquida (NASCIMENTO et. al., 2014).

Contudo, as isotermas de adsorção do AM, Figura 30 B, são desfavoráveis ou não favoráveis, pois apresentam um perfil de curva convexo. Segundo Moreira (2008), a isoterma desfavorável demonstra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato em solução aquosa.

A partir da Figura 30 também é possível observar que com o aumento da temperatura de 30 à 60 °C ocorre um decréscimo na quantidade adsorvida do AS e do AM, o que indica que os processos em estudo possuem características exotérmicas.

Para definir o mecanismo e as características da adsorção é necessário determinar o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais. Para este fim, foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, na sua forma não-linear, para descrever os dados de equilíbrio obtidos nas quatro temperaturas. Os resultados para o fármaco AS estão expostos na Tabela 12 e a aplicação dos modelos é apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção do fármaco AS em diferentes temperaturas: 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D).



Fonte: Autor, 2023.

Na Figura 31 é possível observar os gráficos da quantidade adsorvida do AS (q_e) em função da concentração de equilíbrio (C_e), para as quatro temperaturas estudadas, apresentando uma comparação entre os dados experimentais e as curvas teóricas de cada modelo de isoterma de adsorção. A adequação dos modelos foi avaliada com base nos parâmetros obtidos, o coeficiente de correlação (R^2) e o erro médio relativo (%ARE). Nota-se, a partir da Tabela 12, que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou em todas as temperaturas avaliadas, apresentando $R^2 = 0,99$ e menores valores de %ARE.

O modelo de Freundlich considera que os sítios de adsorção têm diferentes afinidades pelo adsorvato, ou seja, a adsorção é feita em uma superfície heterogênea, no qual os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiro, e adsorção em multicamadas. Também se considera que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencial exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento da concentração (MOREIRA., 2008).

Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do ácido salicílico (AS) em diferentes temperaturas.

MODELOS	PARÂMETROS	30°C	40°C	50°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	25,28	26,13	23,21	21,18
	K_L (L/mg)	0,003	0,002	0,003	0,003
	ARE (%)	2,98	3,36	4,17	1,79
	R^2	0,98	0,99	0,97	0,99
Freundlich	n	1,73	1,57	1,66	1,67
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	0,47	0,29	0,33	0,33
	ARE (%)	0,10	0,03	0,04	0,05
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99

Fonte: Autor, 2023.

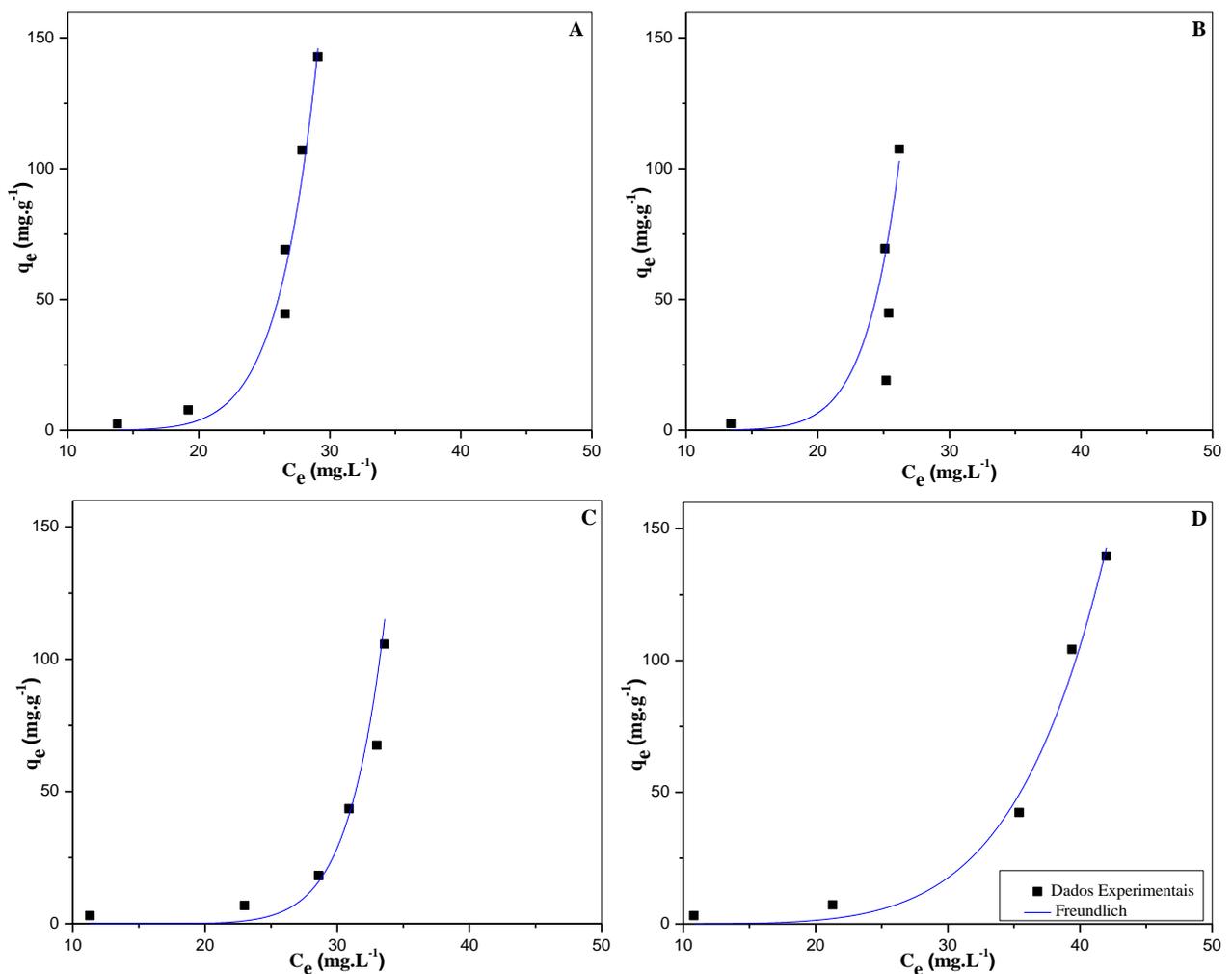
A Tabela 12 apresenta os parâmetros K_F e n do modelo de Freundlich. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et. al., 2014; FEBRIANTO et. al., 2009). É possível observar, Tabela 12, que os maiores valores de K_F e n foram na

temperatura de 30 °C, confirmando que a adsorção é favorecida em menores temperaturas, ou seja, processo exotérmico.

A partir de trabalhos publicados referente a fármacos, verifica-se que vários estudos apresentaram um bom ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich, esse comportamento pode estar relacionado às baixas concentrações que normalmente são realizados nas pesquisas e também à presença de uma superfície heterogênea proporcionando adsorção em multicamadas (GEORGIN et. al.; 2022). Os autores Bernal et. al. (2020), Xiao et. al. (2016), Pathak et. al. (2015) e Wang et. al. (2013) estudaram a adsorção do fármaco AS e também obtiveram os melhores resultados para o modelo de Freundlich.

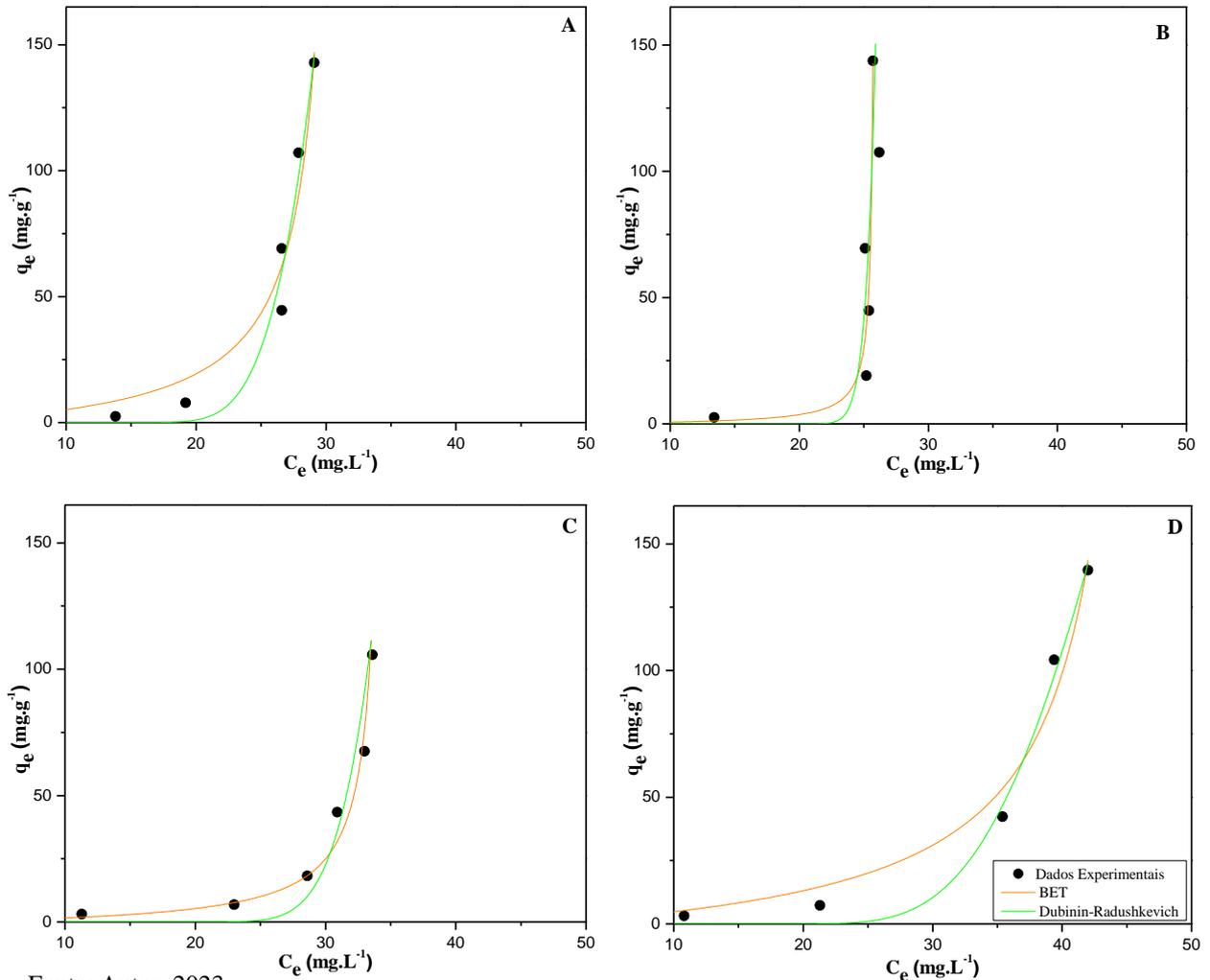
As Figura 32 e 33 apresentam os gráficos de isotermas de adsorção do AM e a aplicação dos modelos de isotermas de Freundlich, BET e Dubinin-Radushkevich. Para o modelo de isoterma de Langmuir os dados experimentais não convergiram.

Figura 32 – Aplicação do modelo de isoterma de Freundlich na adsorção do corante AM em diferentes temperaturas: 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D).



Fonte: Autor, 2023.

Figura 33 – Aplicação dos modelos de isoterma de BET e Dubinin-Radushkevich na adsorção do corante AM em diferentes temperaturas: 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D).



Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros dos modelos de isotermas de Freundlich, BET e Dubinin-Radushkevich e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e os erros médio relativo (%ARE). A adequação dos modelos foi avaliada com base nos parâmetros obtidos, no R^2 e %ARE. Nota-se, a partir da Tabela 13, que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou e apresentou os menores valores do erro médio relativo. Também é possível observar que os valores do parâmetro n do modelo de isoterma de Freundlich para as temperaturas avaliadas foram menores que 1, o que confirma a adsorção ser desfavorável, ou seja, uma baixa interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et. al., 2014).

Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do alaranjado de metila (AM) em diferentes temperaturas.

MODELOS	PARÂMETROS	30°C	40°C	50°C	60°C
Freundlich	n	0,11	0,10	0,11	0,16
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	7,11	1,62	5,47	1,09
	ARE (%)	11,26	42,00	18,9	7,39
	R^2	0,97	0,61	0,89	0,99
BET	$q_{BET} (mg.g^{-1})$	143,4	134,4	129,9	153,6
	$K_1 (L.mg^{-1})$	$2,34.10^{-3}$	$3,0.10^{-4}$	$8,4.10^{-4}$	$2,4.10^{-3}$
	$K_2 (L.mg^{-1})$	$3,43.10^{-2}$	$3,89.10^{-2}$	$2,97.10^{-2}$	$2,36.10^{-2}$
	ARE (%)	73,21	46,94	17,32	42,12
	R^2	0,91	0,60	0,90	0,94
Dubinin-Radushkevich	$q_{DR} (mg.g^{-1})$	$1,44.10^4$	$9,32.10^9$	$7,81.10^4$	$2,28.10^3$
	$\beta (kJ^2.mol^{-1})$	$6,54.10^{-4}$	$1,91.10^{-3}$	$1,08.10^{-3}$	$6,74.10^{-4}$
	ARE (%)	42,12	82,22	46,21	43,51
	R^2	0,96	0,59	0,89	0,98

Fonte: Autor, 2023.

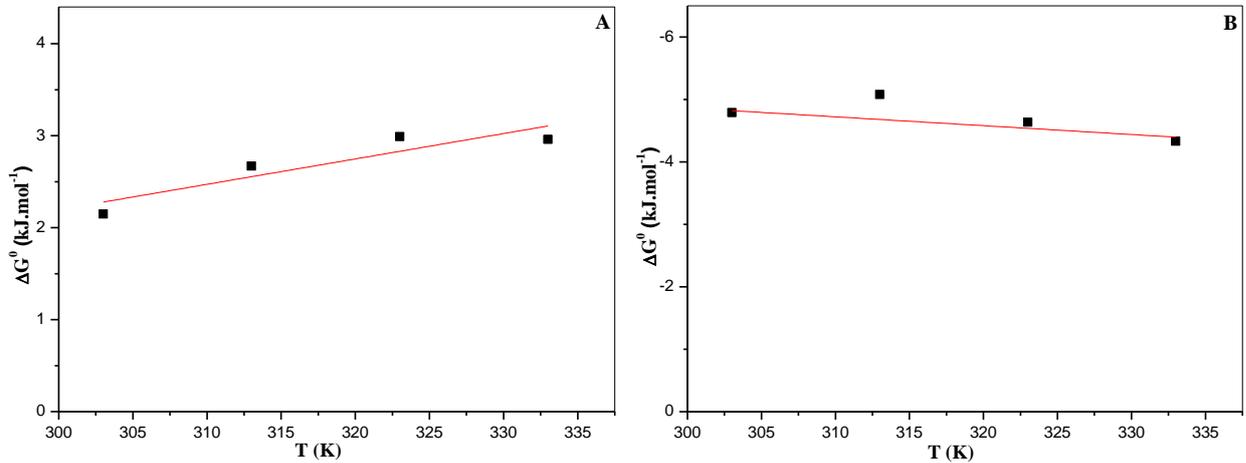
Foram relatados por outros autores que estudaram a adsorção do corante AM comportamento semelhante quanto ao dados experimentais melhor se ajustarem ao modelo de isoterma de Freundlich. Gong et. al. (2022) prepararam materiais de carbono microporosos utilizando carvão residual na adsorção do alaranjado de metila. Wu et. al. (2019) utilizaram um sistema em batelada para investigar a adsorção do AM em microesferas de dissulfeto de molibdênio (h-MoS₂). Ni et. al. (2007) avaliaram a adsorção do AM a partir de Hidróxidos Duplos Lamelares calcinados, HDL-Zn/Al.

5.5.5 Parâmetros termodinâmicos

Para melhor entender os fenômenos envolvidos na adsorção do AS e AM no HDL_R, foram determinados os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°) e a entropia

(ΔS°). A partir do gráfico de ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em função da temperatura (K), Figura 34, é possível obter os valores de ΔH° e ΔS° através dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

Figura 34 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o AS (A) e AM (B).



Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 14 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ΔS° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para a adsorção do AS e AM no HDL_R nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. Os resultados foram determinados de acordo com a metodologia e equações apresentadas no item 4.7.5.

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos da interação do ácido salicílico (AS) e alaranjado de metila (AM) no HDL_R.

Adsorvato	T (K)	K _b	ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
AS	298	0,43	2,15	-6,1	27,6
	313	0,36	2,67		
	323	0,33	2,99		
	333	0,34	2,96		
AM	298	6,69	-4,79	-9,1	14,2
	313	7,06	-5,08		
	323	5,62	-4,64		
	333	4,78	-4,33		

Fonte: Autor, 2023.

Nota-se na Tabela 14 que os valores de ΔG° foram positivos para o AS, indicando que o processo não é espontâneo para as temperaturas avaliadas. O valor negativo da entalpia indica que o processo de adsorção tem natureza exotérmica. Além disso, a magnitude do ΔH° ($-6,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) é consistente com um mecanismo envolvendo interações eletrostáticas (fisiossorção) entre o adsorvente e o adsorvato, apresentando $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (LEITE, 2018; CRINI e BADOT, 2008). Em relação ao ΔS° ($27,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), o valor positivo indica uma maior aleatoriedade na interface sólido-solução durante o processo de adsorção (TRAN et. al., 2016; NI et. al., 2007).

Para o AM, conforme Tabela 14, os valores de ΔG° foram negativos, indicando a natureza espontânea do processo. A variação da entalpia apresentou valor negativo, equivalente à $-9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sugerindo que a adsorção do alaranjado de metila no HDL_R seja de natureza física. O valor positivo da entropia, $\Delta S^\circ = 14,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, indica um aumento da entropia na interface sólido-líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente. De acordo com Nascimento et. al. (2014), os valores negativos para ΔG° acompanhados de resultados positivos para ΔS° indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente apresenta afinidade pelo adsorvato.

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A partir da análise de DRX foi possível confirmar a formação de hidróxidos duplos lamelares pelo método de co-precipitação e por tratamento hidrotérmico, sendo evidenciado um aumento da cristalinidade destes compostos para a síntese por tratamento hidrotérmico. O tamanho do cristal foi avaliado de acordo com a equação de Scherrer que apresentou valores mais altos para as sínteses com maior temperatura de reação.

Apesar da análise de FT-IR não ser suficiente para a identificação dos ânions presentes na estrutura do HDL, determinados grupos funcionais dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, permitindo a obtenção de informações estruturais úteis que, em conjunto com outras análises, possibilitam uma melhor caracterização dos materiais.

Os espectros dos HDL sintetizados (HDL_C, HDL_R, HDL_{HC} e HDL_{HR}) apresentam bandas em torno de 3462 cm⁻¹, sendo estas atribuídas aos estiramentos dos grupos hidroxilas. As bandas localizadas em torno de 1415 cm⁻¹ indicam os diferentes modos vibracionais dos ânions carbonatos presentes nas camadas interlamelares.

Os valores de área superficial, 27,66 m²/g à 96,08 m²/g, e o diâmetro do poro, 36 Å à 39 Å, foram determinados pelo método de BET. Os HDL obtidos apresentaram isotermas do tipo IV e presença de histerese do tipo H3, o que evidencia a existência de estruturas mesoporosas presentes em agregados não rígidos de partículas semelhante a placas paralelas.

O comportamento térmico dos HDL foi avaliado pelas curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DrTGA) que apresentam 2 etapas para os materiais HDL_C, HDL_{HC} e HDL_{HR} e, 3 etapas para o HDL_R, verificadas pela inflexão das curvas de DTG. A etapa 1 de decomposição térmica refere-se a perda de moléculas de água adsorvida entre as camadas e, nas etapas 2 e 3 ocorrem o processo de desidroxilação das lamelas com liberação de água.

Ainda com relação a caracterização dos materiais, os HDL sintetizados a partir do resíduo (HDL_R e HDL_{HR}), apresentaram uma química superficial com característica básica, com valores de pH_{PCZ} de 10,2 para HDL_R e 8,7 para HDL_{HR}.

A partir dos testes iniciais de afinidade, foi definido a utilização do HDL_R como adsorvente para realização dos estudos de adsorção para o fármaco ácido salicílico (AS) e o corante alaranjado metila (AM).

O estudo cinético mostrou que o equilíbrio de adsorção foi alcançado em torno de 90 min para o AS e 60 min para o AM. A partir da aplicação dos modelos cinéticos, foi possível

confirmar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou, indicando que o processo de adsorção do AS e do AM no HDL_R envolve mais de uma etapa.

Os ensaios de equilíbrio revelaram a adsorção é favorecida em menores temperaturas (processo exotérmico) e o modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os dois adsorvatos, caracterizando que os sítios de adsorção possuem diferentes afinidades, com superfície heterogênea e adsorção em multicamadas.

Em relação ao estudo termodinâmico para o AS, os resultados demonstraram que os valores positivos de ΔG° indicaram que o processo não é espontâneo para as temperaturas avaliadas. A variação da entalpia no processo de adsorção tem valor negativo ($\Delta H^\circ = -6,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sugerindo um processo exotérmico e de fisiossorção. Já o valor positivo da entropia (ΔS°) indicou uma maior aleatoriedade na interface sólido-solução durante o processo de adsorção.

Para o AM, os resultados dos parâmetros termodinâmicos demonstraram que os valores negativos de ΔG° indicaram a natureza espontânea do processo. O ΔH° apresentou valor negativo ($-9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sugerindo um processo exotérmico e adsorção física. O valor positivo de ΔS° indicou um aumento da entropia na interface sólido-líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente

Com o intuito de aperfeiçoar o estudo de adsorção apresentado, e sua possível utilização não apenas com efluentes sintéticos, seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o processo de dessorção/regeneração do material;
- Realizar os ensaios de adsorção em leito fixo;
- Estudar a capacidade adsortiva para efluentes reais;
- Utilizar o HDL para produção de novos compósitos;
- Avaliar a aplicação do HDL sintetizado como adsorvente para remoção de outros contaminantes, tais como: metais pesados, herbicidas e outros contaminantes emergentes.

REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio. Classificando a sucata. Disponível em: <<https://abal.org.br/>>. Acesso em: 01 nov. 2021.

ABDOLLAHI, E.; HEIDARI, A.; MOHAMMADI, T.; ASADI, A. A.; TOFIGHY, M. A. Application of Mg-Al LDH nanoparticles to enhance flux, hydrophilicity and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membrane: Experimental and modeling studies. **Separation and Purification Technology**, vol. 257, p.117931, 2021.

ABDULKADIR, A.; AJAYI, A.; HASSAN, M. I. Evaluating the Chemical Composition and the Molar Heat Capacities of a white Aluminum Dross. **Energy Procedia**, vol. 75, p. 2099-2105, 2015.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. 2020. Disponível em: < <https://abrelpe.org.br/>>. Acesso em: 08 nov. 2021.

ABU-THABIT, N. Y.; MAKHLOUF, A. S. H. Recent Advances in Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection Applications. **Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials**, p. 515-549, 2015.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Adsorption behavior of salicylic acid on biochar as derived from the thermal pyrolysis of barley straws. **Journal of Cleaner Production**, vol 195, p. 1162-1169, 2018.

AKDEMIR, M.; ISIK, B.; CAKAR, F.; CANKURTARAN, O. Comparison of the adsorption efficiency of cationic (Crystal Violet) and anionic (Congo Red) dyes on *Valeriana officinalis* roots: Isotherms, kinetics, thermodynamic studies, and error functions. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 291, 2022.

ALBISTON, L.; FRANKLIN, K. R.; LEE, E.; SMEULDERS, J. B. A. F. Rheology and microstructure of aqueous layered double hydroxide dispersion. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 6, p. 871-877, 1996.

ALI, B; NACEUR, B.; ABDELKADER, E.; KARIMA, E.; NOURREDINE, B. Competitive adsorption of binary dye from aqueous solutions using calcined layered double hydroxides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, vol. 102, p. 3207-3226, 2020.

AMAMRA, S.; ELKOLLI, H.; BENGUERBA, Y.; ERTO, A.; BALSAMO, M.; ERNEST, B.; BENACHOUR, D. Synthesis and characterization of layered double hydroxides aimed at encapsulation of sodium diclofenac: Theoretical and experimental study. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 338, 2021.

ANIRUDHAN, T. S.; CHITHRA, V. S. Fabrication of functionalized layered double hydroxide/chitosan nanocomposite with dual responsive drug release for the targeted therapy of breast cancer. **European Polymer Journal**, vol. 139, 2020.

ARAÚJO, D. A.; CURBELO, F. D. S.; BRAGA, R. M.; GARNICA, A. I. C. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado commercial. **Holos**, vol. 8, p. 12-31, 2017.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006, 117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BARIK, G.; PADHAN, E.; DASH, B.; SARANGI, K.; SUBBAIAH, T. Preparation of layered nickel aluminium double hydroxide from waste solution of nickel. **Minerals Engineering**, vol. 69, p. 107-112, 2014.

BÉRES, A.; PÁLINKÓ, I.; KIRICSI, I.; NAGY, J. B.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. **Applied Catalysis A: General**, vol. 182, p. 237-247, 1999.

BERNAL, V.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: Importance of chemical surface and effect of ionic strength. **Thermochimica Acta**, vol. 683, 2020.

BHATTACHARJEE, S.; DINES, T. J.; ANDERSON, J. A. Synthesis and application of layered double hydroxide-hosted catalysts for stereoselective epoxidation using molecular oxygen or air. **Journal of Catalysis**, vol. 225, p. 398-407, 2004.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, vol. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BORGES, G. A.; FERREIRA, G. M. D.; SIQUEIRA, K. P.F.; DIAS, A.; NAVARRO, K. O. N.; SILVA, S. J. B.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B. Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol.575, p. 194-205, 2020.

BYSTRAK, L. L.; HEINE, A. M.; MICHENZIN, K. A.; STOJANOVSKI, S. D. **Gastrointestinal Pharmacology**, chapter 87, p. 1234-1247, 2015.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 269, p. 494-506, 2019.

CAPONI, N.; SCHNORR, C.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; VEDOVATTO, F.; TRES, M. V.; ZABOT, G. L.; ABAIDE, E. R.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Potential of subcritical water hydrolyzed soybean husk as an alternative biosorbent to uptake basic Red 9 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol 10, 2022.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, vol. 11, p. 173-301, 1991.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A.; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, vol. 35, p. 1112-1117, 2012.

CHATTERJEE, A.; BHARADIYA, P.; HANSORA, D. Layered double hydroxide based bionanocomposites. **Applied Clay Science**, vol. 177, p. 19-36, 2019.

CHUBAR, N.; GILMOUR, R.; GERDA, V.; MICUSIK, M.; OMASTOVA, M.; HEISTER, K.; MAN, K.; MAN, P.; FRAISSARD, J.; ZAITSEV, V. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 245, p. 62-80, 2017.

COCHECI, L.; LUPA, L.; LAZAU, R.; VODA, R.; PODE, R. Zinc recovery from waste zinc ash – A new “green” route for the preparation of Zn-Al layered double hydroxide used for molybdate retention. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 787, p. 332-343, 2019.

COCHECI, L.; LUPA, L.; GHEJU, M.; GOLBAN, A.; LAZAU, R.; PODDE, R. Zn-Al-CO₃ layered double hydroxides prepared from a waste of hot-dip galvanizing process. **Clean Technologies and Environmental Policy**, vol. 20, p. 1105-1112, 2018.

COLAPRICO, A.; SENESI, S.; FERLICCA, F.; BRUNELLI, B.; UGOZZOLI, M.; PALLAORO, M.; O’HAGAN D. T. Adsorption onto aluminum hydroxide adjuvant protects antigens from degradation. **Vaccine**, vol. 38, p. 3600-3609, 2020.

COSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; NOCCHETTI, M.; VIVANI, R. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterization and Properties of the Obtained Materials. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 1439-1446, 1998.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. 2014, 257 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2014.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxido Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, vol. 21, p. 300-311, 1998.

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 recente literature. **Progress in Polymer Science**, vol. 33, p. 399-447, 2008.

CUESTA, A.; ICHIKAWA, R. U.; LONDONO-ZULUAGA, D.; DE LA TORRE, A. G.; SANTACRUZ, I.; TURRILLAS, X.; ARANDA, M. A. G. Aluminum hydroxide gel characterization within a calcium aluminat cement paste by combined Pair Distribution Function and Rietveld analyses. **Cement and Concrete Research**, vol. 96, p.1-12, 2017.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, vol. 57, p. 85-93, 2011.

DANIEL, S.; THOMAS, S. Layered double hydroxides: fundamentals to applications. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publishing, p. 1-76, 2020.

DARWISH, A. A. A.; RASHAD, M.; AL-AOH, H. A. Methyl orange adsorption comparsion on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Dyes and Pigments**, vol. 160, 2019.

DONG, Y.; ZHANG, M.; XIE, C. Effect of reaction conditions on agglomeration of aluminum hydroxide in the recovery of waste aluminum-catalyst. **Separation and Purification Technology**, vol. 248, 2020.

DU, X.; WANG, Y.; SU, X.; LI, J. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Powder Technology**, vol. 192, p. 40-46, 2009.

DUAN, X.; EVANS, G. **Structure and Bonding – Layered Double Hydroxides**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.

EDAÑOL, Y. D. G.; POBLADOR, J. A. O.; TALUSAN, T. J. E.; PAYAWAN JR, L. M. Co-precipitation synthesis of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides and its adsorption kinetics with phosphate(V) ions. **Materials Today: Proceedings**, vol. 33, p. 1809-1813, 2020.

EL HADDAD, M. et al. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 45, p. 533-540, 2014.

Estrutura molecular do ácido salicílico e alaranjado de metila. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com>> Acesso em: 16 fev. 2023.

FARGHALI, M. A.; SELIM, A. M.; KHATER, H. F.; BAGATO, N.; ALHARBI, W.; ALHARBI, K. H.; RADWAN, I. T. Optimized adsorption and effective disposal of congo red dye from wastewater: Hydrothermal fabrication of MgAl-LDH nanohydroxalcite-like materials. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 15, 2022.

FARIAS, S. B. P. **Síntese, caracterização e avaliação do grau de cristalinidade de compostos tipo hidrotalcita**. 2011, 160f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

FEBRIANO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 162, p. 616-645, 2009.

FEITKNECHT, W. Über die löslichkeitsprodukte der oxyde und des hydroxyds von kupfer und über die löslichkeit von kupferhydroxyd in natronlauge. **Helvetica Chimica Acta**, v. 27, n. 1, p. 771-775, 1944.

FERNANDES, E. P.; SILVA, T. S.; CARVALHO, C. M.; SELVASEMBIAN, R.; CHAUKURA, N.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MEILI, L. Efficient Adsorption of dyes by γ -Alumina Synthesized from Aluminum Wastes: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Toxicity Assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, p. 106198, 2021.

FRANCO, D. S. P.; CUNHA, J. M.; DORTZBACHER, G. F.; DOTTO, G. L. Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 109, p. 55-62, 2017.

FREITAS, L. L. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para a adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para**

aplicação como eletrodo. 2016, 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. *Z. Phys. Chem.*, vol. 57, p. 385, 1907.

FU, Z.; HE, C.; LI, H.; YAN, C.; CHEN, L.; HUANG, J.; LIU, Y. N. A novel hydrophilic-hydrophobic magnetic interpenetrating Polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, p. 250-257, 2015.

GAINI, L.; LAKRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, p. 627-632, 2009.

GALINDO, R.; LÓPEZ-DELGADO, A.; PADILLA, I.; YATES, M. Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. *Applied Clay Science*, vol. 95, p. 41-49, 2014.

GAO, G.; ZHU, Z.; ZHENG, J.; LIU, Z.; WANG, Q.; YAN, Y. Ultrathin magnetic Mg-Al LDH photocatalyst for enhanced CO₂ reduction: Fabrication and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 555, p. 1-10, 2019.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; MANZAR, M. S.; ZUBAIR, M.; MEILI, L.; PICCILLI, D. G. A.; SILVA, L. F. O. Adsorption of the first-line Covid treatment analgesic onto activated carbon from residual pods of erythrina *Speciosa*. *Environmental Management*, 2020.

GIL, A. Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, p. 8852-8857, 2005.

GOLBAN, A.; LUPA, L.; COCHECI, L.; PODE, R. Synthesis of MgFe Layered Double Hydroxide from Iron-Containing Acidic Residual Solution and Its Adsorption Performance. *Crystals*, vol. 9, 2019.

GONG, G.; LIANG, S.; SHI, Y.; WANG, Z.; LI, Z.; LI, R.; LU, S.; ZHANG, Y. Preparation of microporous carbon materials using residual coal from oxidative degradation of lignite as the carbon source and the mechanism and dynamics of its methyl orange adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 636, 2022.

GONZÁLES-GÓMEZ, M. A.; BELDERBOS, S.; YAÑEZ-VILAR, S.; PIÑEIRO, Y.; CLEEREN, F.; BORMANS, G.; DEROOSE, C. M.; GSELL, W.; HIMMELREICH, U.; RIVAS, J. Development of Superparamagnetic Nanoparticles Coated with Polyacrylic Acid and Aluminum Hydroxide as an Efficient Contrast Agent for Multimodal Imaging. *Nanomaterials*, vol. 9, p. 1626, 2019.

GUO, H.; JIANG, H.; LI, Y.; YAN, B.; LI, P. Evaluation of Chromate Removal Using Layered Double Hydroxides and Their Calcined Products Derived from Blast Furnace Slag. *Journal of Environmental Engineering*, vol. 145, 2019.

GROVER, A. G.; MOHIUDDIN, I.; MALIK, A. K.; AULAKH, J. S.; KIM, K. H. Zn-Al layered double hydroxides intercalated with surfactant: Synthesis and applications for efficient removal of organic dyes. **Journal of Cleaner Production**, vol. 240, 2019.

HANIF, A.; SUN, M.; WANG, T.; SHANG, S.; TSANG, D. C. W.; SHANG, J. Ambient NO₂ adsorption removal by Mg-Al layered double hydroxides and derived mixed metal oxides. **Journal of Cleaner Production**, vol. 313, 2021.

HARIZI, I.; CHEBLI, D.; BOUGUETTOUCHA, A.; ROHANI, S.; AMRANE, A. A New Mg-Al-Cu-Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and Isotherm Analysis. **Arabian Journal for Science and Engineering**, vol. 44, p. 5245-5261, 2019.

HENRIQUE, D. C. **Produção de CaAl/HDL a partir de resíduo calcinado de concha de *Mytella falcata* para remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila.** 2022, 166 f. Tese (Doutorado em Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

HENRIQUE, D. C.; QUITELA, D. U.; IDE, A. H.; LINS, P. V. S.; PERAZZINI, M. T. B.; PERAZZINI, H.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L. Mollusk shells as adsorbent for removal of endocrine disruptor in different water matrix. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, 2021.

HENRIQUE, D. C. **Conchas de *Mytella falcata* calcinadas como adsorvente alternativo para remoção eficiente do antibiótico rifampicina de soluções aquosas.** 2020, 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

HIBINO, T. Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids. **Chemistry of Materials**, vol. 16, p. 5482-5488, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, vol. 34, p. 451-465, 1999.

HU, H.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A.; YANG, S.; TIAN, Z.; CHENG, B.; HO, W. NiFe-LDH nanosheet/carbon fiber nanocomposite with enhanced anionic dye adsorption performance. **Applied Surface Science**, vol. 511, 2020.

HUO, J.; MIN, X.; DONG, Q.; XU, S.; WANG, Y. Comparison of Zn-Al and Mg-Al layered double hydroxides for adsorption of perfluorooctanoic acid. **Chemosphere**, vol. 287, 2022.

HUSSEIN-AL-ALI, S. H.; AL-QUBAISI, M.; HUSSEIN, M. Z.; ISMAIL, M.; ZAINAL, Z.; HAKIM, M. N. In vitro inhibition of histamine release behavior of cetirizine intercalated into Zn/Al- and Mg/Al-layered double hydroxides. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 13, p. 5899-5916, 2012.

IDRIS, M. S.; SUBRAMANI, S. Performance of 9.0 W light-emitting diode on various layers of magnesium oxide thin film thermal interface material. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, vol. 126, p. 646, 2020.

IZADKHAH, V.; GHORBANI-VAGHEI, R.; ALAVINIA, S.; ASADABADI, S.; EMAMI, N.; JAMEHBOZORGI, S. Fabrication of zirconium metal-organic-framework/poly triazine-phosphanimine for dye adsorption from contaminated water: Isotherms and kinetics models. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1275, 2023.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, B. A.; LEYVA-RAMOS, R.; SALAZAR-RÁBAGO, J. J.; JACOBO-AZUARA, A.; ARAGÓN-PIÑA A. Adsorption of selenium (IV) oxoanions on calcined layered double hydroxides of Mg-Al-CO₃ from aqueous solution. Effect of calcination and reconstruction of lamellar structure. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, vol. 16, 2021.

KA, S.; KI, A.; OK, R. pH indicators: A valuable gift for analytical chemistry. **Saudi Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences**, vol. 6, p. 393-400, 2020.

KANNAN, S. Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms. **Catalysis Surveys from Asia**, vol. 10, p. 117-137, 2006.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z. H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and clay modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 256, p. 395-407, 2018.

KOILRAJ, P.; KANNAN, S. Aqueous fluoride removal using ZnCr layered double hydroxides and their polymeric composites: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, vol. 234, p. 406-415, 2013.

KOOLI, F.; DEPÈGE, C.; ENNAQADI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. Rehydration of Zn-Al layered hydroxides. **Clays and Clay Minerals**, vol. 45, p. 92-98, 1997.

KULJIRASETH, J.; WANGRIYA, A.; MALONES, J. M. C.; KLYSUBUN, W.; JITKARNKA, S. Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid-basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 243, p. 415-427, 2019.

KUMARI, U.; BEHERA, S. K.; MEIKAP, B. C. A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 365, p. 868-882, 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAGERGREN, S. *Kungliga Svenska Vetenskaps - Akademiens Handlingar*, vol. 24, p. 1-39, 1898.

LEITE, B. M. **Adsorção de paracetamol e ácido acetilsalicílico em fibras de carbono ativadas e carvões ativados**. 2018, 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2018.

LI, H.; WANG, X.; WANG, T.; XIAO, F. A facile, green and time-saving method to prepare partially crystalline NiFe layered double hydroxide nanosheets on nickel foam for superior OER catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 844, 2020.

LI, X.; HOU, T.; YAN, L.; SHAN, L.; MENG, X.; ZHAO, Y. Efficient degradation of tetracycline by CoFeLa-layered double hydroxides catalyzed peroxydisulfate: Synergistic effect of radical and noradical pathways. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 398, 2020.

LI, S.; WANG, F.; JING, X.; WANG, J.; SABA, J.; LIU, Q.; GE, L.; SONG, D.; ZHANG, M. Synthesis of layered double hydroxides from eggshells. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 132, p. 39-43, 2012.

LINS, P. V. S.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; DOTTO, G. L.; YAZIDI, A.; SELLAOUI, L.; ERTO, A.; ZANTA, L. P. S.; MEILI, L. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A**, vol. 586, 2020.

LINS, P. V. S.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; ZANTA, C. L. P. S.; MEILI, L. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 26, p. 31804-31811, 2019.

LOGINOVA, I. V.; SHOPPERT, A. A. Preparation of Active Aluminum Hydroxide and Its Use for Production of Finely Dispersed Alumina. **Russian Journal of Non-Ferrous Metal**, vol. 55, p. 234-237, 2014.

LOPEZ, T.; BOSCH, P.; RAMOS, E.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; ACOSTA, D.; FIGUERAS, F. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture. **Langmuir**, vol. 12, p. 189-192, 1996.

LV, L.; HE, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, vol. 40, p. 735-743, 2006.

MAHINROOSTA, M.; ALLAHVERDI, A. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review. **Journal of Environmental Management**, vol. 223, p. 452-468, 2018.

MALESIC-ELEFTHERIADOU, N.; LIAKOS, E. V.; EVGENIDOU, E.; KYZAS, G.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. Low-cost agricultural wastes (orange peels) for the synthesis and characterization of activated carbon biosorbents in the removal of pharmaceuticals in multi-component mixtures from aqueous matrices. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 368, 2022.

MANASSE, E. Idrotalcite e piroaurite. **Atti della Società Toscana de Scienze Naturali**, v. 24, p. 92-105, 1915.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. Ed. McGraw Hill, 5^a ed., 1993.

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**, vol. 168, p. 11-20, 2019.

MILLS, S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN, J.-M. R.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, vol. 76, p. 1289-1336, 2012.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, vol. 153, p. 172-186, 2018.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S.; SETHI, D.; KUMAR, C. G. Routes and Antibacterial/Antifungal Properties of Zn-Al Layered Double Hydroxides Containing Benzoate Anion. **Environmental Engineering Science**, vol. 0, 2017.

MIYATA, S. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties – I: The systems $Mg^{2+}Al^{3+}NO_3^-$, $Mg^{2+}Al^{3+}Cl^-$, $Mg^{2+}Al^{3+}ClO_4^-$, $Ni^{2+}Al^{3+}Cl^-$ and $Zn^{2+}Al^{3+}Cl^-$. **Clays and Clay Minerals**, vol. 23, p. 369-375, 1975.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, vol. 31, p. 305-311, 1983.

MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 4, p. 10744-10766, 2016.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008, 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará – Fortaleza, 2008.

MOYO, L.; NHLAPO, N. A critical assessment of the methods for intercalating anionic surfactants in layered double hydroxides. **Journal of Materials Science**, vol. 43, p. 6144-6158, 2008.

MURAYAMA, N.; MAEKAWA, I.; USHIRO, H.; MIYOSHI, T.; SHIBATA, J.; VALIX, M. Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 110, p. 46-52, 2012.

NAKAYAMA, H.; WADA, W.; TSUHAKO, M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 269, p. 469-478, 2004.

NASCIMENTO, R. F., LIMA A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 256 f., Imprensa Universitária - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NETO, L. D. S.; ANCHIETA, C. G.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L.; FREIRE, J. T. Effect of Drying on the Fabrication of MgAl Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**, vol. 6, p. 21819-21829, 2021.

NG'ETICH, W. K.; MARTINCIGH, B. S. A critical review on layered double hydroxides: Their synthesis and application in sunscreen formulations. **Applied Clay Science**, vol. 208, 2021.

NI, Z. M.; XIA, S. J.; WANG, L. G.; XING, F. F.; PAN, G. X. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 316, p. 284-291, 2007.

OGAWA, M.; ASAI, S. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxide – Deoxycholate Intercalation Compounds. **Chemistry of Materials**, vol. 12, p. 3253-3255, 2000.

OLFS, H. W.; TORRES-DORANTE, L. O.; ECKELT, R.; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. **Applied Clay Science**, vol. 43, p. 459-464, 2009.

PAGANO, C.; PERIOLI, L.; LATTERINI, L.; NOCCHETTI, M.; CECCARINI, M. R.; MARANI, M.; RAMELLA, D.; RICCI, M. Folic acid-layered double hydroxides hybrids in skin formulations: Technological, photochemical and in vitro cytotoxicity on human keratinocytes and fibroblasts. **Applied Clay Science**, vol. 168, p. 382-395, 2019.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Utilization of banana peel for the removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions and its potential reuse. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-13, 2015.

PHILLIPS, J. D.; VANDEPERRE, L. J. Anion capture with calcium, aluminium and iron containing layered double hydroxides. **Journal of Nuclear Materials**, vol. 416, p. 225-229, 2011.

PRADO, R. G. **Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos duplos lamelares de Mg-Al e Ca-Al em reações de transesterificação para produção de biodiesel**. 2016, 134 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

QIAO, L.; DUAN, G.; ZHANG, S.; REN, Y.; SUN, Y.; TANG, Y.; WAN, P.; PANG, R.; CHEN, Y.; RUSSELL, A. G.; FAN, M. Electrochemical ammonia synthesis catalyzed with a CoFe layered double hydroxide – A new initiative in clean fuel synthesis. **Journal of Cleaner Production**, vol. 250, 2020.

RAHMAN, M. T.; KAMEDA, T.; MIURA, T.; KUMAGAI, S.; YOSHIOKA, T. Removal of sulfate from wastewater via synthetic Mg-Al layered double hydroxide: An adsorption, kinetics, and thermodynamic study. **Journal of the Indian Chemical Society**, vol. 98, 2021.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, vol. 22, p. 135-141, 1986.

REYNA-VILLANUEVA, L. R.; DIAS, J. M.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; OCAMPO-PÉREZ, R.; MARTÍNEZ-ROSALES, J. M.; PEÑAFLORES-GALINDO, T.; FUENTES, G. A. Biodiesel production using layered double hydroxides and derived mixed oxides: The role of

the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion. **Fuel**, vol. 251, p. 285-292, 2019.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 75, p. 19-25, 2002.

RICHETTA, M.; MEDAGLIA, P. G.; MATTOCCIA, A.; VARONE, A.; PIZZOFERRATO, R. Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications. **Journal of Material Sciences & Engineering**, vol. 6, p. 1-9, 2017.

ROCHA, G. A. **Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões nanométricas (morfologia fibrilar) ou com uma dimensão nanométrica (morfologia de placas/lâminas)**. 2013. 182 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. Berlin: Springer, 2008, vol. 7. **Molecular sieves, science and technology - Adsorption and Diffusion**.

RYU, S. J.; JUNG, H.; OH, J. M.; LEE, J. K.; CHOY, J. H. Layered double hydroxide as novel antibacterial drug delivery system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 71, p. 685-688, 2010.

SAHA, S.; RAY, S.; ACHARYA, R.; CHATTERJEE, T. K.; CHAKRABORTY, J. Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study. **Applied Clay Science**, vol. 135, p. 493-509, 2017.

SAIFULLAH, B.; HUSSEIN, M. Z. B. Inorganic nanoclays: structure, preparation, and biomedical applications. **International Journal of Nanomedicine**, vol. 10, p. 5609-5633, 2015.

SALOMÃO, R.; MILENA, L. M.; WAKAMATSU, M. H.; PANDOLFELLI, V. C. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. **Ceramics International**, vol. 37, p. 3063-3070, 2011.

SANTAMARÍA, L.; LÓPEZ-AIZPÚN, M.; GARCÍA-PADIAL, M.; VICENTE, M. A.; KORILI, S. A.; GIL, A. Zn-Ti-Al layered double hydroxides synthesized from aluminum saline slag wastes as efficient drug adsorbents. **Applied Clay Science**, vol. 187, 2020.

SANTAMARÍA, L.; DEVRED, F.; GAIGNEAUX, E. M.; VICENTE, M. A.; KORILI, S. A.; GIL, A. Effect of the surface Properties of Me²⁺/Al layered double hydroxides synthesized from aluminium saline slag wastes on the adsorption removal of drugs. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 309, 2020.

SANTOS, G. E. S.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; MCKAY, G.; SILVA, A. O. S.; MEILI, L. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar. **Powder Technology**, vol. 364, p. 229-240, 2020.

SANTOS, R. M. M. **Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação**. 2016, 105 f.

Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista, Araraquara - SP, 2016.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação "Stricto Sensu" em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2008.

SELLAOUI, L.; LI, Z.; BADAWI, M.; DOTTO, G. L.; BONILLA-PETRIOCIOLET, A.; CHEN, Z. Origin of the outstanding performance of Zn-Al and Mg-Fe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 314, 2020.

SERTSOVA, A. A.; SUBCHEVA, E. N.; YURTOV, E. V. Synthesis and Study of Structure Formation of Layered Double Hydroxides Based on Mg, Zn, Cu, and Al. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, vol. 60, p. 23-32, 2015.

SHANMUGANATHAN, K.; ELLISON, C. J. Layered Double Hydroxides: An Emerging Class of Flame Retardants. **Polymer Green Flame Retardants**, p. 675-707, 2014.

SHINZATO, M. C.; HYPOLITO, R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. **Waste Management**, vol. 25, p. 37-46, 2005.

SILVA, F. K.; SANTA R. A. A. B.; FIORI, M. A.; AQUINO, T. F.; SOARES, C.; MARTINS, M. A. P. M.; PADOIN, N.; RIELLA, H. G. Synthesis of aluminum hydroxide nanoparticles from the residue of aluminum anodization for application in polymer materials as antifiame agents. **Journal of Materials Research and Technology**, vol. 9, p.8937-8952, 2020.

SILVA, A. F.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. **Separation and Purification Technology**, vol. 264, 2021.

SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C. C.; FERNANDES, L.; ANTUNES, M. L. P.; KIYOHARA, P. K.; SALOMÃO, R. Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 35, p. 803-812, 2015.

SOUZA, J. R. P. **Efeito da sinterização e da moagem de alta energia na microestrutura e nas propriedades mecânicas em ligas de alumínio recicladas a partir de latas de bebidas**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2017.

SZABADOS, M.; GÁCSI, A.; GULYÁS, Y.; KÓNYA, Z.; KUKOVECZ, A.; CSÁNYI, E.; PÁLINKÓ, I.; SIPOS, P. Conventional ou mechanochemically-aided intercalation of diclofenac and naproxen anions into the interlamellar space of CaFe-layered double hydroxides and their application as dermal drug delivery systems. **Applied Clay Science**, vol. 212, 2021.

TANAKA, K.; KOZAI, N.; OHNUKI, T.; GRAMBOW, B. Study coordination structure of Re adsorbed on Mg-Al layered double hydroxide using X-ray absorption fine structure. **Journal of Porous Materials**, vol. 26, p. 505-511, 2019.

TAOUFIK, N.; ELMCHAOURI, A.; EL MAHMOUDI, S.; KORILI, S. A.; GIL, A. Comparative analysis study by response surface methodology and artificial neural network on salicylic acid adsorption optimization using activated carbon. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, vol. 15, 2021.

TEODORESCU, F.; DEACONU, M.; BARTHA, E.; ZAVOIANU, R.; PAVEL, O. D. Addition of Alcohols to Acrylic Compounds Catalyzed by Mg-Al LDH. **Catalysis Letters**, vol. 144, p. 117-122, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 87, p. 1051-1069, 2015.

TICHIT, D.; LORRET, O.; COQ, B.; PRINETTO, F.; GHIOTTI, G. Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 80, p. 213-220, 2005.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 4, p. 2671-2682, 2016.

TSAKIRIDIS, P. E.; OUSTADAKIS, P.; AGATZINI-LEONARDOU, S. Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 1, p. 23-32, 2013.

VALE, L. B. **Remoção de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de água e de esgoto: Estudo comparativo das técnicas disponíveis e projeto preliminar de unidade de tratamento**. 2015, 72 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Coordenação de Graduação – Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. Campinas - SP, 2015.

VENEU, D. M.; YOKOYAMA, L.; CUNHA O. G. C.; SCHNEIDER, C. L.; MONTE, M. B. M. Estudos de equilíbrio na sorção de Cr(III) por granulados bioclásticos. **Holos**, vol. 7, p. 62-77, 2016.

VIEIRA, A. C. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxido Duplos Lamelares**. 2009, 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

VOLLI, V.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of hydrotalcite-like materials from flyash for transesterification. **Clean Technologies and Environmental Policy**, vol. 18, p. 529-540, 2016.

WANG, C.; CHEN, Y.; SHANG, X.; HOU, X.; LI, H., GUO, Z. Facile synthesis of Ca/Mg/Al/Fe layered double hydroxides using steelmaking slag as raw material. **Materials Letters**, vol. 173, p. 115-118, 2016.

WANG, X.; YUAN, X.; HAN, S.; ZHA, H.; SUN, X.; HUANG, J.; LIU, Y. N. Aniline modified hypercrosslinked polystyrene resins and their adsorption equilibriums, kinetics and dynamics towards salicylic acid from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 233, p. 124-131, 2013.

WANG, L. Y.; TONG, D. S.; ZHAO, L. Z.; LIU, F. G.; AN, N.; YU, W. H.; ZHOU, C. H. Utilization of alum sludge for producing aluminum hydroxide and layered double hydroxide. **Ceramics International**, vol. 40, p. 15503-15514, 2014.

WANG, Q.; O'HARE, D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. **American Chemical Society**, vol. 112, p. 4124-4155, 2012.

WU, Y.; SU, M.; CHEN, J.; XU, Z.; TANG, J.; CHANG, X.; CHEN, D. Superior adsorption of methyl orange by h-MoS₂ microspheres: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Dyes and Pigments**, vol. 170, 2019.

WU, L.; WU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, C.; ZHANG, Y.; TANG, A.; LI, L.; ZHANG, G.; ZHENG, Z.; ATRENS, A.; PAN, F. Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy. **Applied Surface Science**, vol. 487, p. 569-580, 2019.

WU, Y.; SU, M.; CHEN, J.; XU, Z.; TANG, J.; CHANG, X.; CHEN, D. Superior adsorption of methyl orange by h-MoS₂ microspheres: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Dyes and Pigments**, vol. 170, 2019.

WU, Q.; SJASTAD, A. O.; VISTAD, O. B.; KNUDSEN, K. D.; ROOTS, J.; PEDERSEN, J. S.; NORBY, P. Characterization of exfoliated layered double hydroxide (LDH, Mg/Al = 3) nanosheets at high concentrations in formamide. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 17, p. 965-971, 2007.

XIAO, G.; WEN, R.; WEI, D. Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5-sulfosalicylic acid onto the hydrophobic-hydrophilic microporous polydivinylbenzene/polymethylacrylethylenediamine IPN. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 421, p. 33-38, 2016.

XIONG, T.; YUAN, X.; WANG, H.; WU, Z.; JIANG, L.; LENG, L.; XI, K.; CAO, X.; ZENG, G. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite. **Chemical Engineering Journal**, vol. 366, p. 83-91, 2019.

YADAV, B. S.; DASGUPTA, S. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 137, 2022.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, J.; FENG, L.; WANG, J. X. Preparation of phosphorus based hyper cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1221, 2020.

YANG, X. KAMEDA, T.; SAITO, Y.; KUMAGAI, S.; YOSHIOKA, T. Investigation of the mechanism of Cu(II) removal using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate: Equilibrium and pH studies and solid-state analyses. **Inorganic Chemistry Communicatins**, vol. 122, 2021.

YANG, Z.; ZHANG, C.; ZENG, G.; TAN, X.; HUANG, D.; ZHOU, J.; FANG, Q.; YANG, K.; WANG, H.; WEI, J.; NIE, K. State-of-the-art progress in the rational design of layered double hydroxide based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical H₂/O₂ production. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 446, p. 214103-214129, 2021.

YANG, Z.; WANG, F.; ZHANG, C.; ZENG, G.; TAN, X.; YU, X.; YU, Z.; ZHONG, Y.; WANG, H.; CUI, F. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **Royal Society of Chemistry**, vol. 6, p. 79415-79436, 2016.

YAN, K.; WU, G.; JIN, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. **Energy Technology**, vol. 4, p. 354-368, 2016.

YOU, Y.; VANCE, G. F.; ZHAO, H. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, vol. 20, p. 13-25, 2001.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, vol. 187, p. 142-149, 2012.

ZAIDI, R.; KHAN, S. U.; FAROOQI, I. H.; AZAM, A. Rapid adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solution by Aluminum hydroxide nanoparticles: Equilibrium and kinetic evaluation. **Materials Today: Proceedings**, vol. 47, p. 1430-1437, 2021.

ZAWRAH, M. F.; EL DEFRAWY, S. A.; ALI, O. A. M.; SADEK, H. E. H.; GHANNAYM, E. E. Recycling of LCW produced from water plants for synthesizing of nano FeO(OH), Al(OH)₃, and layered double hydroxide: Effect of heat-treatment. **Ceramics International**, vol. 44, p. 9950-9957, 2018.

ZAWRAH, M. F.; GHANNAYM, E. E.; SADEK, H. E. H.; EL DEFRAWY, S. A.; ALI, O. A. M. Synthesis, characterization and sinterability of pure and Ni-doped nano layered double hydroxides from aluminum dross. **Ceramics International**, vol. 45, p. 17598-17610, 2019.

ZHAO, X. H.; ZHAO, Y. Q.; KEARNEY, P. Transformation of beneficially reused aluminium sludge to potential P and Al resource after employing as P-trapping material for wastewater treatment in constructed wetland. **Chemical Engineering Journal**, vol. 174, p. 206-212, 2011.

ZHANG, J.; WANG, X.; ZHAN, S.; LI, H.; MA, C.; QIU, Z. Synthesis of Mg/Al-LDH nanoflakes decorated magnetic mesoporous MCM-41 and its application in humic acid adsorption. **Microchemical Journal**, vol. 162, p. 105839, 2021.

ZHONG, Y.; YANG, Q.; LUO, K.; WU, X.; LI, X.; LIU, Y.; TANG, W.; ZENG, G.; PENG, B. Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 250, p. 345-353, 2013.

ZHOU, W.; KONG, Z.; WU, Z.; YANG, S.; WANG, Y.; LIU, Y. Efficient oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-diformylfuran catalyzed by NiMn layered double hydroxide. **Catalysis Communications**, vol. 151, 2021.

TRABALHOS PUBLICADOS

8 TRABALHOS PUBLICADOS

Materials Letters 324 (2022) 132624



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

A facile synthesis of MgAl/layered double hydroxides from aluminum wastes

Társila S. Silva^{a,b}, Erica P. Fernandes^{a,b}, Meththika Vithanage^{c,d}, Simoni M.P. Meneghetti^a, Lucas Meili^{b,*}

^a Group of Catalysis and Chemical Reactivity (GCAR), Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas, Maceió, AL, Brazil

^b Laboratory of Processes (LAPRO), Center of Technology, Federal University of Alagoas, Maceió, AL, Brazil

^c Ecosphere Resilience Research Center, Faculty of Applied Sciences, University of Sri Jayewardenepura, Nugegoda, Sri Lanka

^d The UWA Institute of Agriculture, The University of Western Australia, Perth, WA, Australia

ARTICLE INFO

Keywords:
Hydrotalcite
Aluminum residues
Synthetic clays
Characterization

ABSTRACT

This work aimed to study the synthesis of Mg/Al layered double hydroxides (LDH) from aluminum residues. LDH was produced by co-precipitation and hydrothermal methods using Al(OH)₃ synthesized from aluminum residue. It was possible to confirm the formation of LDH, with an increase in crystallinity for the hydrothermal synthesis. The FTIR indicates no influence regarding the Al(OH)₃ origin (synthesized or commercial). N₂ adsorption/desorption isotherms indicate a mesoporous structure with non-rigid aggregates of plate-shaped particles creating slit pores of varying shapes and sizes. The synthesized materials presented surface area ranging from 27.66 to 96.08 m²/g and pore diameter between 20 and 500 Å. Finally, it can be affirmed that LDHs were satisfactorily synthesized using aluminum residue as a source of aluminum hydroxide.

1. Introduction

The recovery of aluminum metal is so important that 1 kg of aluminum cans results in savings of about 4.0 kg of bauxite, 2 kg of chemicals, and 7.5 kWh of electricity [1,2]. Thus, the development of economic methods to reuse and recycle aluminum waste is important to generate products with high added value and reduction of environmental liability. Aluminum hydroxide produced from aluminum waste becomes an environmentally friendly product and has wide applications, among them, for the production of layered double hydroxides (LDH). The LDH, in this case, is obtained by Al³⁺ ions leached in the form of hydroxide, followed by a reaction with divalent ions [3]. LDH, also known as hydrotalcite compounds, are a group of inorganic lamellar materials of basic nature. Given their versatility in ion exchange, chemistry, and regeneration capacity, different LDH compounds can be obtained by varying the nature of the divalent and trivalent cations, their proportions, and the types of interlamellar anions. Given the context presented, this study aimed to synthesize and characterize the MgAl/LDH produced from the residues of aluminum frames. Two synthesis methods were evaluated: co-precipitation and co-precipitation followed by hydrothermal treatment.

2. Materials and methods

2.1. Aluminum residues and leaching

The aluminum residue used as a trivalent metal source (Al³⁺) for LDH synthesis comes from an aluminum frame factory, located in Maceió/AL, Brazil. The basic leaching process was used for the production of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) from aluminum residue. 10 g of the residue were used and dissolved in 100 ml of sodium hydroxide (NaOH) at 2.0 mol.L⁻¹. After complete dissolution, the mixture was filtered for the separation of solid residues. HCl was added to the filtrate until the pH = 7.5 was reached. The Al(OH)₃ precipitated was washed with deionized water and dried at 100 °C for 24 h. The solid was macerated to obtain a fine powder [3,4].

2.2. LDH Co-precipitation synthesis

Initially, 0.075 mol of magnesium nitrate was dissolved in 100 ml of deionized water; then 0.025 mol of aluminum hydroxide powder was added to magnesium nitrate solution to form solution X. In another container, 0.2 mol of sodium hydroxide and 0.05 mol of sodium

* Corresponding author.

E-mail address: lucas.meili@ctec.ufal.br (L. Meili).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132624>

Received 25 May 2022; Received in revised form 9 June 2022; Accepted 10 June 2022

Available online 13 June 2022

0167-577X/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



14º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO
23 a 25 de Novembro de 2022

Synthesis of Mg/Al Layered Double Hydroxides from Aluminum Wastes

Társila S. Silva^{a,b}, Simoni M. P. Meneghetti^a, Lucas Meili^{b,*}

^a Group of Catalysis and Chemical Reactivity (GCat), Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas, Maceió, AL, Brazil

^b Laboratory of Processes (LAPRO), Center of Technology, Federal University of Alagoas, Maceió, AL, Brazil

Abstract

This work aimed to study the synthesis of Mg/Al layered double hydroxides (LDH) from aluminum residues. LDH was produced by co-precipitation and hydrothermal methods using Al(OH)₃ synthesized from aluminum residue. It was possible to confirm the formation of LDH, with an increase in crystallinity for the hydrothermal synthesis. The FTIR indicates no influence regarding the Al(OH)₃ origin (synthesized or commercial). N₂ adsorption/desorption isotherms indicate a mesoporous structure with non-rigid aggregates of plate-shaped particles creating slit pores of varying shapes and sizes. The synthesized materials presented surface area ranging from 27.66 to 96.08 m²/g and pore diameter between 20 and 500 Å. Finally, it can be affirmed that LDHs were satisfactorily synthesized using aluminum residue as a source of aluminum hydroxide.

Keywords: Hydrotalcite; Aluminum residues; Synthetic clays; Characterization

1. Introduction

The recovery of aluminum metal is so important that 1 kg of aluminum cans results in savings of about 4.0 kg of bauxite, 2 kg of chemicals, and 7.5 kWh of electricity [1,2]. Thus, the development of economic methods to reuse and recycle aluminum waste is important to generate products with high added value and reduction of environmental liability. Aluminum hydroxide produced from aluminum waste becomes an environmentally friendly product and has wide applications, among them, for the production of layered double hydroxides (LDH). The LDH, in this case, is obtained by Al³⁺ ions leached in the form of hydroxide, followed by a reaction with divalent ions [3]. LDH, also known as hydrotalcite compounds, are a group of inorganic lamellar materials of basic nature. Given their versatility in ion exchange, chemistry, and regeneration capacity, different LDH compounds can be obtained by varying the nature of the divalent and trivalent cations, their proportions, and the types of interlamellar anions. Given the context presented, this study aimed to synthesize and characterize the Mg/Al LDH produced from the residues of aluminum frames. Two synthesis methods were

evaluated: co-precipitation and co-precipitation followed by hydrothermal treatment.

2. Materials and methods

2.1. Aluminum residues and leaching

The aluminum residue used as a trivalent metal source (Al³⁺) for LDH synthesis comes from an aluminum frame factory, located in Maceió/AL, Brazil. The basic leaching process was used for the production of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) from aluminum residue. 10 g of the residue were used and dissolved in 100 ml of sodium hydroxide (NaOH) at 2.0 mol.L⁻¹. After complete dissolution, the mixture was filtered for the separation of solid residues. HCl was added to the filtrate until the pH= 7.5 was reached. The Al(OH)₃ precipitated was washed with deionized water and dried at 100 °C for 24 h. The solid was macerated to obtain a fine powder [3,4].

2.2. LDH Co-precipitation synthesis

Initially, 0.075 mol of magnesium nitrate was dissolved in 100 ml of deionized water; then 0.025 mol



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment

Erica Porto Fernandes^{a,b}, Társila S. Silva^{a,b}, Cenira M. Carvalho^c,
Rangabhashiyam Selvasembian^d, Nhamo Chaukura^e, Leonardo M.T.M. Oliveira^b, Simoni M.
Plentz Meneghetti^a, Lucas Meili^{b,*}

^a Group of Catalysis and Chemical Reactivity (GCAR), Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas, 57072-970 Maceio, Alagoas, Brazil

^b Laboratory of Processes (LAPRO), Center of Technology, Federal University of Alagoas, 57072-970 Maceio, Alagoas, Brazil

^c Laboratory of Applied Electrochemistry (LEAp), Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas, 57072-970 Maceio, Alagoas, Brazil

^d Department of Biotechnology, School of Chemical and Biotechnology, SASTRA Deemed University, Thanjavur 613401, Tamilnadu, India

^e Department of Physical and Earth Sciences, Sol Plaatje University, Kimberley, South Africa

ARTICLE INFO

Editor: Dr. GL Dotto

Keywords:
Adsorbents
Organic dyes
Solid wastes
Regeneration
Toxicity

ABSTRACT

This study aimed at synthesizing γ -alumina from aluminum residue obtained from a frame fabrication factory, through precipitation followed by calcination, and apply it as an adsorbent to remove dyes from aqueous solution. The produced adsorbent was designated as non-rigid of aggregates of irregularly shaped particles, with a plate format, a mesoporous structure and with high surface area ($304.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). The kinetic studies indicated the adsorption of methylene blue (MB) follows the pseudo-first order model, while the pseudo-second order best fitted in case of the adsorption of crystal violet (CV) and basic fuchsin (BF). The equilibrium studies indicated the adsorption process is exothermic and the Langmuir model best fitted the equilibrium data with q_{max} equal to 57.81, 32.92 and 31.92 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for MB, BF and CV, respectively. The adsorption capacity of synthesized alumina from waste was compared with commercial ones and proved to be superior in surface area and adsorption capacity, where this was 40–60% higher for the analyzed dyes. The thermal regeneration was effectively reported towards the attainment of 3 complete cycles of dyes adsorption/desorption. The toxicity assays using *Artemia salina* and *Lactuca sativa* as biomarkers reinforce adsorption results demonstrating the treatment of dye solutions by γ -alumina can decrease the mortality of the microcrustaceans and the phytotoxicity of solutions. The obtained results indicated some minimum feasibility of the proposed material to be applied in real contamination scenarios.

1. Introduction

Aluminum is the third most abundant element on earth and the second most used metal after iron. The aluminum industry is one of the most important and strategic industries in the world [2]. Improper disposal of aluminum waste is environmentally problematic, and alternatives for its reuse is necessary for environmental preservation. The development of recycling/reuse methods can reduce the negative impacts caused by the disposal of aluminum waste. The processing of aluminum to obtain alumina has great benefits requiring only 5% of energy, which makes the process economically effective [14,55,96].

Alumina, an aluminum oxide (Al_2O_3) obtained mainly from bauxite ore by the Bayer® process, is an industrial raw material used in

predominant areas such as automotive, construction, aerospace, among others. However, due to bauxite scarcity, the development of new processes to recycle alumina is highly interesting for a sustainable circular economy in the aluminum industry [37]. Alternatively, alumina can also be obtained by the precipitation method, followed by calcination [4]. The precipitation method allows the obtaining of materials of high purity. This method is based on the selective distribution of components between solid and liquid phases with subsequent separation of one of the components in the form of a precipitate [29].

Currently alumina, due to its intrinsic surface area and high purity, has been reported as promising material for use as adsorbent for the removal of aquatic pollutants [19]. In this context, the generation of considerable amounts of effluents contaminated by dyes, mainly in

* Corresponding author.

E-mail address: lucas.meili@ctec.ufal.br (L. Meili).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106198>

Received 26 July 2021; Received in revised form 2 August 2021; Accepted 9 August 2021

Available online 12 August 2021

2213-3437/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.