



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Centro de Tecnologia – CTEC
Programa de Pós-Graduação em Materiais - PPGMateriais



DIOGO CARLOS HENRIQUE

**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.**

Maceió,

2022

DIOGO CARLOS HENRIQUE

**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.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciências com ênfase em materiais.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Coorientador: Prof. Dr. José Leandro da S. Duarte

Maceió,

2022

**Catálogo na Fonte Universidade
Federal de Alagoas Biblioteca
Central
Divisão de Tratamento Técnico**
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4
– 1767

H519p Henrique, Diogo Carlos.
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 / Diogo Carlos Henrique. – 2022.
168 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.
Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 142-165.
Apêndices: f. 166.
Anexos: f. 167-168.

A José Henrique e Maria Nazaré, meus amados pais.
A Nathaly, minha amada esposa. A Daniely, minha
querida irmã. A Lindinalva, *in memoriam*, minha
segunda mãe. Sem os quais, nada seria possível

AGRADECIMENTOS

A Deus, que motiva a minha existência e É a alegria dos meus dias;

À minha Família pelo carinho, incentivo e orações;

Minha amada esposa, minha maior incentivadora, que tem me ajudado sobremaneira. Por estar ao meu lado todos os momentos, me ajudado com suas orientações, incentivo, amor, cuidado e apoio de todas as maneiras possíveis.

Aos meus pais José Henrique e Maria Nazaré que sempre foram minha inspiração, que dedicaram a vida para me proporcionar oportunidade pelas quais serei eternamente grato.

Minha irmã que foi muito importante nesta caminhada. Esteve comigo em todas as etapas da pesquisa, com quem tive a honra de aprender. Sem seu apoio, incentivo e ajuda seria muito mais difícil concluir esta etapa tão importante.

A todos os meus amigos que direta indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;

Aos membros do Laboratório de Processos (LaPro) que me acolheram e muito contribuíram;

Aos laboratórios parceiros: LSCat (CTEC – UFAL), LASSOP (CTEC – UFAL), LEAp (IQB – UFAL), TecNano (ESENFAR – UFAL), Grupo de Óptica e Nanoscopia (IF – UFAL) e LabMic (IF – UFG);

A UFAL, minha segunda casa, a quem tenho a honra de servir e a cada um dos meus companheiros de trabalho, professores e amigos, que muito apoiaram esta etapa da minha formação.

Ao meu orientador, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, pela confiança, orientações, respeito, amizade, paciência e sua disposição em compreender minhas limitações e demandas profissionais durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador, por suas orientações, apoio, acolhimento, respeito, amizade, idéias, disposição e disponibilização de materiais imprescindíveis na realização deste trabalho.

*“Pois a sabedoria é mais preciosa do que rubis;
nada do que vocês possam desejar compara-se a*

PROVÉRBIOS 8:11 NVI

RESUMO

Os resíduos produzidos pelas atividades de malacocultura geram grande impacto e custos elevados para tratamento e destinação adequada, constituindo um dos grandes problemas ambientais do mundo. Diante desta problemática, foi estudada a viabilidade da utilização de resíduo da malacocultura para produção de hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Foram utilizadas resíduos de *Mytella falcata* (RMF) para produzir óxido de cálcio, que posteriormente foi usado como reagente para a síntese de HDLs pelo método de coprecipitação. O comportamento térmico dos materiais foi mapeado até 900 °C através da determinação das curvas de TG/DTG, enquanto as características texturais e de superfície foram estudadas por pH de carga zero (pH_{PCZ}), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por adsorção/dessorção de N₂ (BET, BJH), a composição foi determinada por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDS), os grupos químicos por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a cristalinidade juntamente com outras propriedades estruturais, foram determinadas por Difração de Raios-X (DRX). As caracterizações permitiram identificar a composição do resíduo de *Mytella falcata*, constituído principalmente por carbonato de cálcio com polimorfos de aragonita e calcita, com baixa área superficial, morfologia irregular e rugosa composta de conglomerado de placas sobrepostas. O óxido de cálcio foi obtido a partir da calcinação das conchas com temperaturas acima de 800 °C, apresentou morfologia, distribuição granulométrica, intervalos de decomposição, cristalinidade e demais características semelhantes ao material comercial, indicando ser um possível substituto na síntese de HDLs. O material CaAl/HDL – RE foi produzido com óxido de cálcio proveniente do resíduo de *Mytella falcata* com alta cristalinidade, área superficial 65,62% maior que o material CaAl/HDL – PA, produzido com reagente comercial, classificado como mesoporoso, formado por placas na forma de folhas hexagonais organizadas de forma sobrepostas, com potencial de carga zero igual a 12,25. Com eficiência de remoção de 97,29% do Alaranjado de metila (AL) e 93,64% do Azul de metileno (AM) em solução aquosa, sem ajustes de temperatura e pH. A cinética de adsorção e a isoterma de adsorção no equilíbrio se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo–segunda ordem e ao modelo de isoterma de Freundlich. De acordo com os parâmetros termodinâmicos calculados, ΔG° , ΔH° e ΔS° , a adsorção do AL e AM pelo HDL/ CaAl – RE foi espontânea, exotérmica e química. Desta forma, estes resultados corroboram com a utilização de RMF para produção de CaO – RE, síntese de CaAl/HDL – RE e a utilização do HDL produzido como adsorvente para remoção eficiente poluentes orgânicos e inorgânicos em solução aquosa.

Palavras-chave: Ecomaterial. Hidróxidos duplos lamelares. Resíduo de malacocultura. Corantes têxteis.

ABSTRACT

The residues produced by malacoculture activities generate great impact and high costs for treatment and adequate disposal, constituting one of the great environmental problems in the world. Faced with this problem, the feasibility of using malacoculture waste to produce double lamellar hydroxides (HDLs) was studied. Residues of *Mytella falcata* (RMF) were used to produce calcium oxide, which was later used as a reagent for the synthesis of HDLs by the coprecipitation method. The thermal behavior of the materials was mapped up to 900 °C through the determination of TG/DTG curves, while the textural and surface characteristics were studied by zero-load pH (pHPCZ), Scanning Electron Microscopy (SEM) and by adsorption/ desorption of N₂ (BET, BJH), the composition was determined by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), the chemical groups by Fourier Transform Infrared (FTIR) and the crystallinity along with other structural properties were determined by X-Ray Diffraction (XRD). The characterizations allowed us to identify the composition of the *Mytella falcata* residue, consisting mainly of calcium carbonate with aragonite and calcite polymorphs, with low surface area, irregular and rough morphology composed of conglomerate of overlapping plates. Calcium oxide was obtained from the calcination of shells at temperatures above 800 °C, showed morphology, granulometric distribution, decomposition intervals, crystallinity and other characteristics similar to commercial material, indicating that it is a possible substitute in the synthesis of HDLs. The CaAl/HDL – RE material was produced with calcium oxide from *Mytella falcata* residue with high crystallinity, surface area 65.62% greater than the CaAl/HDL – PA material, produced with a commercial reagent, classified as mesoporous, formed by plates in the form of hexagonal sheets arranged in an overlapping manner, with a potential of zero charge equal to 12.25. With removal efficiency of 97.29% of methyl orange (AL) and 93.64% of methylene blue (AM) in aqueous solution, without temperature and pH adjustments. The adsorption kinetics and equilibrium adsorption isotherm fitted well to the pseudo-second order kinetic model and to the Freundlich isotherm model. According to the calculated thermodynamic parameters, ΔG° , ΔH° and ΔS° , the adsorption of AL and AM by HDL/CaAl – RE was spontaneous, exothermic and chemical. Thus, these results corroborate the use of RMF for the production of CaO – RE, synthesis of CaAl/HDL – RE and the use of the produced HDL as an adsorbent for efficient removal of organic and inorganic pollutants in aqueous solution.

Keywords: Ecomaterial. Lamellar double hydroxides. Malacoculture residue. Textile dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplo de mexilhões (a), sururus (b), sarnambis (c), berbigões (d), ostras (e) e vieiras (f).....	24
Figura 2 – Representação esquemática das estruturas dos HDLs	33
Figura 3 – Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares	35
Figura 4 – Estrutura da hidrocalumita (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura decaedros.....	40
Figura 5 – Estrutura cristalina de $Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O$ no grupo espacial R-3.	41
Figura 6 – Espécies formadas na protonação de Alaranjado de metila.....	54
Figura 7 – Processo de interação entre o adsorbato e o adsorvente	58
Figura 8 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	67
Figura 9 – Etapas metodológicas.....	76
Figura 10 – Localização da área de coleta situada entre a lagoa Mundaú e praia do Pontal...	77
Figura 11 – Etapas do processo de obtenção do CaO – RE a partir da RMF.....	78
Figura 12 – Metodologia de produção do CaAl/HDL – PA e do CaAl/HDL – RE.....	79
Figura 13 – Equipamento adaptado para realização das sínteses	81
Figura 14 – Largura da meia altura do pico de maior intensidade	84
Figura 15 – Planejamento das testagens de adsorção para os HDLs CaAl – PA e CaAl – RE, com os corantes Azul de metileno (AM) e Alaranjado de metila (AL) e as matrizes com água deionizada, água bruta e água de poço.	93
Figura 16 – Curva de TG/DTG das conchas trituradas de RMF.....	96
Figura 17 – Curvas de TG/DTG do composto CaO – RE.....	97
Figura 18 – Curvas TG/DTG dos materiais HDL/CaAl – RE e HDL/CaAl – PA.....	99
Figura 19 – Comparação entre as curvas TG/DTG do material HDL/CaAl – RE (a) e HDL/CaAl – RE com quantidade de CaO corrigira (B).....	100
Figura 20 – Difratoograma de raios X dos compostos RMF.....	101
Figura 21 – Difratoogramas de raios X dos <i>compostos CaO – PA e CaO – RE</i> com a identificação dos planos cristalinos característicos.	102
Figura 22 – Difratoogramas de raios X do CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE com a identificação dos planos cristalinos característicos.	103

Figura 23 – Comparação dos difratogramas de raios X do CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE com a identificação dos planos cristalinos característicos dos materiais com e sem a correção do reagente CaO PA e RE.	105
Figura 24 – Esquema representativo dos CaAl/HDL comparando seus respectivos espaços basais	106
Figura 25 – Sobreposição dos difratogramas obtidos para os materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE.	107
Figura 26 – Comparação dos adsorventes HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE antes e após a impregnação dos corantes AL e AM.	108
Figura 27 – Espectros infravermelhos do RMF <i>in natura</i> triturada com $\phi < 0,212mm$	110
Figura 28 – Comparação entre os espectros infravermelhos do CaO – PA e CaO – RE.....	111
Figura 29 – FTIR do CaAl/HDL – PA, CaAl/HDL – RE	112
Figura 30 – Caracterização por EDS do RMF.....	114
Figura 31 – Caracterização por EDS do CaO – RE e CaO – PA	115
Figura 32 – Caracterização por EDS do CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE	116
Figura 33 – Caracterização dos materiais RMF, CaO – RE, CaO – PA, CaAl/HDL – RE e CaAl/HDL – PA pelo método de BET (Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ .).....	117
Figura 34 – Amostras de RMF vistas e vistas no MEV a diferentes resoluções.....	118
Figura 35 – Comparação das amostras de CaO – PA (a, b) e CaAl – RE (c, d) vistas no MEV	119
Figura 36 – Comparação entre as amostras de CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE.....	120
Figura 37 – Potencial de carga zero dos materiais CaAl/HDL – RE (a) e CaAl/HDL – PA (b)	121
Figura 38 – Correlação entre o pH e o <i>pHPCZ</i> dos materiais CaAl/HDL – PA e do CaAl/HDL – RE e o <i>pKa</i> dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila	122
Figura 39 – Cinética de adsorção dos corantes Azul de metileno (a) e Alaranjado de metila (b) em solução aquosa (25 mg/L) sobre os adsorventes do HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE. Modelos não-lineares de pseudo–primeira ordem e pseudo–segunda ordem.	129
Figura 40 – Concentração de azul de metileno adsorvido por HDL/CaAl – PA [(a), (b) e (c)] e HDL/CaAl – RE [(d), (e) e (f)] no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 5$ a 40 mg/L) sob diferentes temperaturas, 40 °C, 50°C e 60°C , e ajuste dos dados experimentais. 132	
Figura 41 – Concentração de Alaranjado de metila adsorvido por HDL/CaAl – PA [(a), (b) e (c)] e HDL/CaAl – RE [(d), (e) e (f)] no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 5$	

a 40 mg/L) sob diferentes temperaturas, 40 °C, 50°C e 60°C , e ajuste dos dados experimentais.

..... 134

Figura 42 – Ciclos de regeneração do AM para o adsorvente HDL/CaAl – RE..... 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Calcinação das amostras de Mytella falcata	94
Tabela 2 – Compilação das sínteses CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE.....	95
Tabela 3 – Parâmetros de rede dos compostos CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL - RE	105
Tabela 4 – Cristalinidade relativa CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL - RE	106
Tabela 5 – Parâmetros de rede dos materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE antes a após a impregnação com os corantes MO e MB.....	108
Tabela 6 – EDX dos compostos RMF, CaO–RE, CaO–PA, CaAl/HDL–RE e CaAl/HDL–PA.	113
Tabela 7 – Resultado dos testes de afinidade	123
Tabela 8 – pHs das soluções iniciais e após a adsorção dos corantes AM e AL pelos HDLs na matriz de água deionizada.	124
Tabela 9 – Teste de massa para os corantes azul de metileno (AM) e Alaranjado de metila (AL) para os adsorventes HDL/ CaAl – PA e HDL/ CaAl – RE	124
Tabela 10 – Resultados dos testes cinéticos e determinação do tempo de equilíbrio.....	126
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais da adsorção dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila em CaAl/HDL – PA e Canal/HDL – RE aos modelos de pseudo–primeira e pseudo–segunda ordem.	127
Tabela 12 – Comparação entre os valores das adsorções no equilíbrio obtidos pelos modelos de p pseudo–primeira ordem (PS1O) e pseudo–segunda ordem (PS2O) e os valores calculados no experimento.	128
Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips para o corante Azul de metileno.....	131
Tabela 14 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips – Alaranjado de Metila.....	133
Tabela 15 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de AM por HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl-RE.....	135
Tabela 16 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de AL por HDL/CaAl-PA e HDL/CaAl-RE	136
Tabela 17 – Percentuais de remoção dos corantes AM e AL com concentração e 25 mg/l em matrizes reais e sintéticas	137
Tabela 18 – pHs das soluções de corantes AM e AL com concentração de 25 mg/l em matrizes reais e sintéticas.....	138

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Potencialidades dos resíduos da malacocultura	31
Quadro 2 – Razão molar entre os cátions para se obter HDLs puros.....	33
Quadro 3 – Padrão típico dos planos de difração dos HDLs através das análises de DRX....	34
Quadro 4 – Sistemas cristalinos e o grupo espacial de algumas argilas aniônicas naturais....	35
Quadro 5 – Associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes na formação dos HDLs	36
Quadro 6 – Tipos de íons por grupo a serem intercalados no espaço interlamelar.....	37
Quadro 7 – Revisão de literatura dos métodos de sínteses para HDL/CaAl.....	43
Quadro 8 – Principais grupos cromóforos e funcionais dos corantes	46
Quadro 9 – Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura do cromóforo	51
Quadro 10 – Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra	53
Quadro 11 – Características das moléculas dos corantes AL e AM	55
Quadro 12 – Mecanismo do processo de separação por adsorção	56
Quadro 13 – Comparação entre fisissorção e quimissorção	59
Quadro 15 – Eluentes usados para dessorção de corantes	73
Quadro 16 – Principais materiais utilizados na literatura para adsorção de MO e MB	75
Quadro 17 – Parâmetro de síntese dos compósitos CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE....	79
Quadro 18 – Reagentes empregados na síntese dos HDLs	80
Quadro 19 – Cálculo dos parâmetros de rede a partir dos dados de DRX.....	83
Quadro 20 – Contaminantes utilizados no teste de afinidade dos HDL – CaAl PA e HDL – CaAl RE.....	86
Quadro 22 – Resumo dos índices utilizados para escolher o melhor modelo cinéticos.....	90
Quadro 22 – Resumos das bandas encontradas nas amostras de RMF.....	110
Quadro 24 – Matriz de decisão adotada para escolha dos contaminantes a serem utilizados nos testes de adsorção para os materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE.....	123
Quadro 24 – Melhor modelo de ajuste dos dados de equilíbrio para HDLs e respectivos corantes utilizados.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CaAl/HDL – PA	Hidróxido Duplo Lamelar produzido a partir de componentes analíticos
CaAl/HDL – RE	Hidróxido Duplo Lamelar produzido a partir de resíduo de <i>M. falcata</i>
CaO – PA	Oxido de cálcio padrão analítico
CaO – RE	Oxido de cálcio produzido a partir resíduo de <i>M. falcata</i>
RMF	Resíduo de <i>Mytella falcata</i>
DRX	Difração de Raios - X
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HTC	Hidrotalcita
IV	Infravermelho
TGA	Análise Termogravimétrica
λ	comprimento de onda do raio X
$d_{(hkl)}$	distância interplanar entre os planos (hkl)
(hkl)	índices de Miller
θ	ângulo de incidência do feixe de raios X, na amostra
FWHM	largura total à meia altura
ν	Estiramento
δ	Deformação angular no plano
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Ultravioleta-visível
pH_{PCZ}	pH no potencial de carga zero
BET	isotermas de adsorção de N_2
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
Sofia	State of The World Fisheries and Aquaculture
BJH	isotermas de dessorção de N_2
AL	Alaranjado de metila
AM	Azul de metileno

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo Geral	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	24
3.1 Malacocultura.....	24
3.1.1 Perspectivas de crescimento da aquicultura	25
3.1.2 Perspectivas de crescimento da Malacocultura	26
3.1.3 Impactos ambientais do descarte inadequado de resíduos da malacocultura.....	27
3.1.4 Características químicas dos resíduos da malacocultura.....	29
3.1.5 Diversidade e versatilidade das possíveis aplicações dos resíduos da malacocultura ...	30
3.2 Hidróxidos Duplos Lamelares	32
3.2.1 Estrutura dos HDLs	32
3.2.2 Características dos cátions metálicos.....	36
3.2.3 Características dos ânions interlamelares.....	37
3.2.4 Rotas de síntese	37
3.2.4.1 Coprecipitação (pH variável).....	37
3.2.4.2 Sal – oxido.....	38
3.2.4.3 Precipitação homogênea utilizando hidrólise da ureia	38
3.2.4.4 Troca iônica.....	38
3.2.4.5 Reconstrução	38
3.2.5 Hidróxidos Duplos Lamelares CaAl.....	39
3.2.6 Métodos de sínteses de CaAl/HDL.....	42
3.3 Corantes e pigmentos	44
3.3.1 Classificação dos corantes têxteis	45
3.3.1.1 Classificação pela estrutura química.....	45

3.3.1.2	Classificação pelo uso ou método de aplicação	52
3.3.1.3	Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM)	54
3.4	Adsorção	57
3.4.1	Área de superfície do adsorvente	60
3.4.2	Aderência dos adsorventes	60
3.4.3	Tamanho da partícula do adsorvente	60
3.4.4	Tempo de contato	60
3.4.5	Solubilidade do adsorvato.....	61
3.4.6	Tamanho da molécula em relação ao tamanho dos poros	61
3.4.7	Grau de ionização das moléculas de adsorvato	62
3.4.8	pH da solução	62
3.4.9	Temperatura.....	63
3.4.10	Cinética de adsorção	64
3.4.11	Modelo de pseudo–primeira ordem	65
3.4.12	Modelo de pseudo – segunda ordem.....	65
3.4.13	Isotermas de adsorção.....	65
3.4.14	Modelos de isotermas	67
3.4.14.1	Isoterma de Langmuir.....	67
3.4.14.2	Isoterma de Freundlich	68
3.4.14.3	Isoterma de Redlich-Peterson	68
3.4.14.4	Isoterma de Sips	69
3.4.15	Estudos termodinâmicos.....	70
3.4.16	Regeneração do adsorvente.	72
3.4.17	Remoção dos corantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM).	74
4	METODOLOGIA	76
4.1	Localização da área de coleta e tratamento dos resíduos	77
4.2	Calcinação da concha de <i>Mytella falcata</i>	77
4.3	Sínteses dos Hidróxidos Duplo Lamelares de cálcio e alumínio (CaAl/HDL)	78

4.4	Caracterizações	81
4.5	Potencial de carga zero	85
4.6	Testes de afinidade	85
4.7	Testes de massa	87
4.8	Cinética de adsorção	88
4.9	Isotermas de adsorção	89
4.10	Avaliação dos ajustes dos modelos	89
4.11	Estudos termodinâmicos	90
4.12	Regeneração dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de Metila	90
4.13	Adsorção de corantes em matrizes reais e sintéticas	92
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
5.1	Calcinação da concha de <i>Mytella falcata</i>	94
5.2	Sínteses dos Hidróxidos Duplo Lamelares CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE	95
5.3	Caracterizações	96
5.3.1	Curvas TG / DTG	96
5.3.2	DRX e determinação dos parâmetros de rede dos HDLs	100
5.3.3	FTIR	109
5.3.4	EDX/EDS	113
5.3.5	Medidas de adsorção de N ₂ a 77K pelo método BET	116
5.3.6	MEV	118
5.4	Potencial de carga zero – pHPCZ	121
5.5	Testes de afinidade	122
5.6	Testes de massa	124
5.7	Cinéticas de adsorção	125
5.8	Isoterma de adsorção	130
5.9	Estudos termodinâmicos	135
5.10	Aplicação do HDL – CaAl – PA e CaAl – RE na remoção dos corantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM) em matrizes reais e sintética	136

5.10.1	Mecanismo de adsorção do AM	138
5.10.2	Mecanismo de adsorção do AL	139
5.10.3	Influência das matrizes e da mistura dos corantes no processo adsorptivo pelos HDLs ...	140
5.11	Estudo de regeneração	141
6	CONCLUSÕES	143
7	PERSPECTIVAS	144
	REFERÊNCIAS	145
	APÊNDICES	167
	APÊNDICE A – EDX da amostra de RMF realizado pelo método da varredura	167
	ANEXOS	168
	ANEXO A – Ficha técnica do CaO - PA	168
	ANEXO B – Análises físico-químicas da matriz água de poço no período da coleta	169

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por alimentos que possam ser produzidos de forma sustentável tem sido objeto de pesquisas em todo o mundo. Considerando que a dieta atual praticada pela humanidade promove uma agressão severa ao meio ambiente, algumas alternativas têm sido estudadas. Levando em conta atributos como alta produtividade, capacidade nutricional, menor custo de produção e baixo impacto ambiental, a malacocultura tem se destacado e tem sido praticada com sucesso em todos os continentes (FAO, 2020a).

Na perspectiva ambiental, a malacocultura, ou criação de moluscos, apresenta duas vertentes, a primeira refere-se a um modelo de produção sustentável, e a segunda o fato de seu beneficiamento produzir considerável quantidade de resíduos. Em relação à produção sustentável, esta não requer grande quantidade de energia e alimentos, além disso pode ser produzida em grande escala, em ambiente marinho ou lagunar favorecendo ao desenvolvimento de toda biota onde o sistema está inserido. Entretanto, o aumento da produção da malacocultura está diretamente relacionada a geração indireta de resíduos, uma vez que do peso total de moluscos produzidos, cerca de 70%, correspondem às conchas dos animais (SILVA, 2007).

No intuito de agregar valor econômico aos resíduos da malacocultura, e como consequência minimizar os impactos gerados por eles, estudos diversos têm sido desenvolvidos em diferentes regiões do mundo para atender às distintas áreas da atividade humana. Na construção civil, tem sido utilizado em pavimentos, na indústria de cerâmica de tijolos e na produção de tintas (SANTOS; MOURA, 2017), na área ambiental usado para estabilização de solos (RODRIGUES, 2012) e remoção de contaminantes de águas residuárias industriais (EL HADDAD et al., 2014; SILVA et al., 2017), na indústria farmacêutica, utilizado em suplementos alimentares que auxiliam no combate e prevenção da osteoporose (FUJITA et al., 1990) e redução da depressão e cólicas menstruais (SANTANNA et al., 2007).

Uma outra forma de beneficiar os resíduos da malacocultura, com aplicações além das suas propriedades mecânicas e estruturais, é associá-los a outros compostos com a finalidade de sintetizar novos materiais com propriedades e aplicações diversas. Uma aplicação promissora é a utilização do carbonato de cálcio presente nas conchas para produção de argilas sintéticas do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).

Os estudos mais recentes apontam que os HDLs, nanopartículas inorgânicas formadas por camadas sobrepostas de elementos como magnésio, ferro e alumínio, também conhecido como argila aniônica ou composto do tipo hidrotalcita, têm sido consideravelmente utilizados (SZABADOS et al., 2020). Seu amplo espectro de potenciais aplicações abrangem desde a área

industrial a área de saúde, podendo ser utilizados como adsorventes de corantes e agroquímicos (MILAGRES, 2019), remoção eficiente de íons de chumbo extracelulares (RU et al., 2019), trocadores de ânions, adsorventes para tratamento de água e gases de combustão (SEIDA; NAKANO, 2002; THEISS; AYOKO; FROST, 2013a), aditivos para polímeros agindo como retardadores de chamas ou auxiliando em sua degradação (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003), antiácido ou transportadores de drogas medicinais (DUAN; EVANS, 2007; PONTES NETO, 2016), utilizados como catalisadores ou suporte de catalisadores (CHOUDARY et al., 1999; GHOLAMI; ABDULLAH; LEE, 2014) e remoção de contaminantes emergentes (PACHECO, 2019).

Tendo em vista a versatilidade do uso dos HDLs e considerando o grande impacto ambiental causado pela contaminação dos recursos hídricos em todo o mundo, que reduz a sua disponibilidade em quantidade e qualidade (ALCAMO; HENRICHS; RÖSCH, 2000; HLONGWANE et al., 2019), considera-se crucial o desenvolvimento de novas tecnologias que possam mitigar os impactos causados por atividades antrópicas.

Assim, a necessidade de remoção e o impacto causado pelo descarte de grande quantidade de corantes e pigmentos provenientes das extensas aplicações em várias indústrias, como têxtil, couro, plástico, tintas, papel, impressão e indústrias de cosméticos (DAUD et al., 2019). Estima-se que em torno de dez mil tipos de corantes e pigmentos diferentes são produzidos anualmente em todo o mundo (SHAH, 2018), com uma descarga acumulada pelas indústrias de cerca de 7×10^5 toneladas de corantes a cada ano (ZUBAIR et al., 2017). Em torno de 15% desses corantes, provenientes das indústrias, contaminam diretamente a água potável. Esses corantes são perigosos se assimilam aos organismos vivos através da pele, pulmões e sistema digestivo (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER ET AL., 2010) e causam doenças graves devido à sua natureza cancerígena e mutagênica (AKARSLAN; DEMIRALAY, 2015). A maioria dos corantes liberados pelas indústrias têxteis contém corante azo, que pode ser facilmente transformado por bactérias da pele em aminas aromáticas com propriedades genotóxicas e cancerígenas. Além disso, também influencia severamente a vida marinha (ZUBAIR et al., 2017). Outros corantes industriais amplamente utilizados incluem antraquinona de enxofre, indigoides e derivados de ftalocianina (TAN et al., 2016). Esses corantes são quimicamente estáveis e altamente solúveis em fase aquosa com difícil remoção ou degradação (KHAN et al., 2008). Apesar de existirem vários processos listados na literatura como adsorção, oxidação química, tecnologia de membranas, coagulação, degradação fotocatalítica, degradação microbiana aeróbica e anaeróbica capazes de remover os

corantes tóxicos das matrizes aquosas (DAUD et al., 2019), a adsorção tem sido considerada a técnica mais eficaz para a remoção de corantes, devido ao seu design simples, alta eficiência, fácil manuseio e baixo custo (DENG et al., 2016; XU et al., 2019). Ainda que, vários materiais naturais e sintéticos, como carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono, zeólitas, polímeros e argilas possam ser utilizados como adsorventes para remoção de corantes, os HDLs tem sido apontados como mais promissores em detrimento do seu baixo custo, alta estabilidade, baixa toxicidade, possibilidade de reutilização por várias vezes e facilidade de síntese (DENG et al., 2016; XU et al., 2019).

Objetivando reduzir a volumosa quantidade de resíduos gerados pela malacocultura e reconhecendo o potencial dos HDLs aplicados como agentes adsorventes para remoção de poluente em solução aquosa, o presente estudo tem como objetivo utilizar o carbonato de cálcio presente nas conchas dos mexilhões, com ênfase para a espécie *Mytella falcata*, para sintetizar argilas do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares. Para tanto, as conchas foram trituradas mecanicamente, calcinadas e utilizadas no processo de síntese de HDLs. Depois de sintetizado, o material produzido foi caracterizado a fim de constatar a formação do HDL por meio da identificação de suas propriedades cristalográficas, morfológicas e estruturais. Por fim, foram conduzidos testes adsorptivos em matrizes reais e sintética para avaliar a remoção dos contaminantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM), investigados seus parâmetros cinéticos e termodinâmicos, identificados os possíveis mecanismos de adsorção dos dois corantes pelo HDL/CaAl – RE e avaliada a capacidade de regeneração do material após a adsorção dos corantes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produção de CaO e HDL – CaAl tendo como fonte de cálcio o resíduo derivado da concha da *Mytella falcata* calcinada para remoção dos corantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM) em matrizes reais e sintética.

2.2 Objetivos Específicos

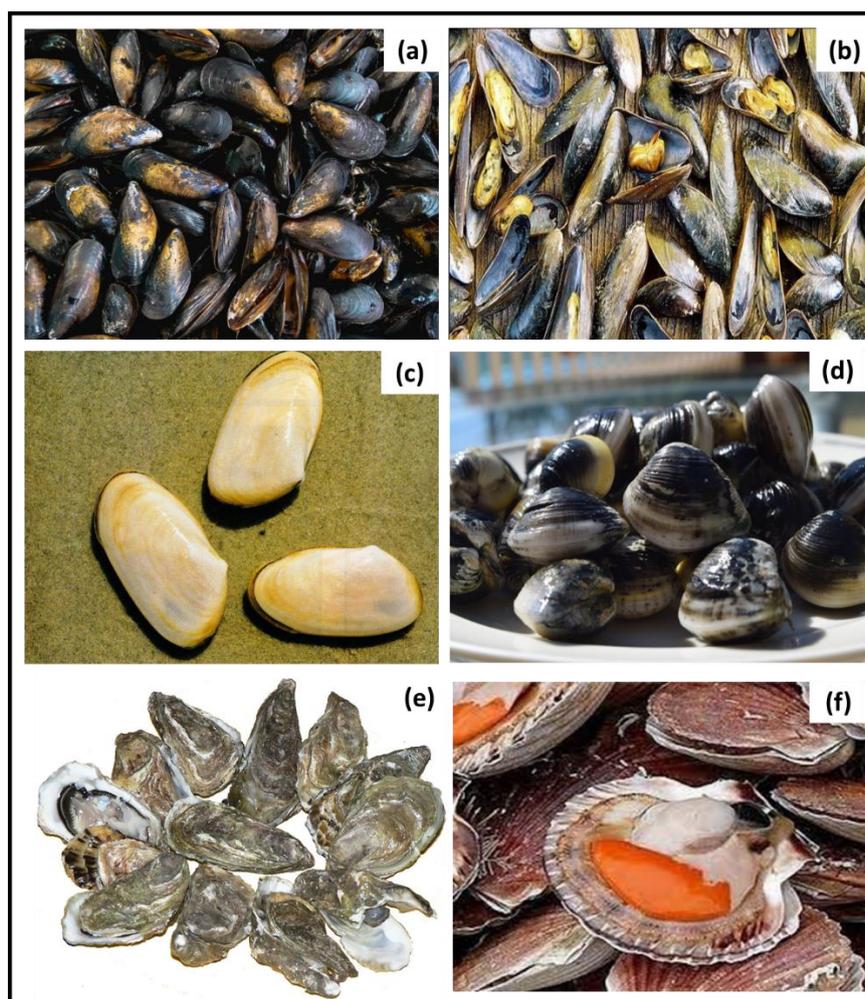
- Produzir HDL – CaAl a partir de resíduos da concha da *Mytella falcata* calcinado;
- Confirmar o sucesso da síntese através da caracterização do material via DRX, FTIR, MEV-EDS e Análise Termogravimétrica (TG/TGA);
- Realizar uma análise comparativa entre o CaAl/ HDL produzido a partir de reagentes comerciais e com o resíduo *Mytella falcata* calcinado;
- Avaliar o uso do material como agente adsorvente para a remoção de Azul de metileno e Alaranjado de metila de solução aquosa;
- Estudar a cinética de adsorção, verificando qual modelo cinético melhor representa o fenômeno (pseudo–primeira ordem ou pseudo–segunda ordem);
- Analisar o equilíbrio de adsorção e ajustar os dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Paterson;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos: Energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e variação de entropia (ΔS^0).
- Avaliar a capacidade de regeneração dos HDLs usando peróxido de hidrogênio e radiação UV.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Malacocultura

A malacocultura corresponde à atividade de cultivo de moluscos denominados bivalves. A este grupo pertencem os mexilhões, sururus, sarnambis, berbigões, as ostras, vieiras e outros (IGARASHI, 2021; MARENZI; CASTILHO-WESTPHAL, 2011), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Exemplo de mexilhões (a), sururus (b), sarnambis (c), berbigões (d), ostras (e) e vieiras (f)



Fonte: adaptado de <https://www.pexels.com>

Quando a atividade de cultivo envolve apenas ostras, denomina-se ostreicultura, quando mexilhões, mitilicultura e quando vieiras ou coquilles, pectinicultura. Estas espécies podem ser encontrados tanto em ambientes marinhos quanto em ambientes dulcícolas, e possuem corpo comprido lateralmente, protegido por uma concha calcária composta por duas valvas dorsalmente articulada (SANTOS; MOURA, 2017). Além disso, sua carne apresenta alto teor

de carboidratos e menores concentrações de nitrogênio quando comparados a outros tipos de pescados (SILVA, 2007).

O desenvolvimento da atividade de cultivo de bivalves, tem foco na produção de pérolas e na alimentação humana. O cultivo de mexilhões representa a forma mais produtiva de aquicultura em água salgada nas Filipinas, o mesmo cultivo também é praticado na China, Japão, Índia e países do Sudeste Asiático, Europa e América do Norte em decorrência da potencialidade de suas águas costeiras (CEBU, 2016). No Brasil, o cultivo está balizado pela ABNT NBR 16376:2015 - Aquicultura — Cultivo de moluscos bivalves — Requisitos básicos, e as espécies de interesse comercial são *Mytella falcata* e *Mytella guyanensis*, de água salobra; e *Perna perna* e *Mytilus edulis*, de água oceânica, sendo a forma mais produtiva a de água salgada (PEREIRA et al., 2003).

3.1.1 Perspectivas de crescimento da aquicultura

Definida como a reprodução e o crescimento de organismos aquáticos como peixes, moluscos, crustáceos, anfíbios e répteis, em ambientes aquáticos controlados ou semicontrolados como fazendas para criação de peixes em lagos e tanques, em rios ou mar, a aquicultura é o setor de crescimento mais rápido da indústria de alimentos e de expansão de produção de tanques familiares para produção em larga escala de capital intensivo, de ecossistemas interiores a costeiros e profundos, e de moluscos a peixes finos e crustáceos. O aumento na produção da aquicultura expandiu a quantidade de nutrientes fornecidos pelos alimentos aquáticos, mas não os distribuiu geograficamente de forma uniforme (FIORELLA et al., 2021).

A excessiva exploração comercial, dos recursos marinhos e de regiões estuárias, tem reduzido a quantidade de pescado que é capturado, diminuindo seu volume de maneira significativa além de sua disponibilidade em qualidade e quantidade para as comunidades litorâneas em todo o mundo. Conseqüentemente, existe a necessidade de mecanismos para apoiar a implementação eficaz de políticas e regulamentos de gestão para a pesca sustentável (FAO, 2020a).

Apesar do impacto gerado pela excessiva exploração comercial, a pesca de captura continua tendo uma contribuição relevante no fornecimento de proteína em todo o mundo, deste modo, a aquicultura tem demonstrado seu importante papel na segurança alimentar global, com sua produção crescendo cerca de 7,5% ao ano desde 1970 (FIORELLA et al., 2021). A produção mundial de aquicultura é dominada pela Ásia, com 89% de participação nas últimas

duas décadas ou mais. Entre os principais países produtores, Egito, Chile, Índia, Indonésia, Vietnã, Bangladesh e Noruega conseguiram consolidar a sua participação na produção regional ou mundial para diferentes graus nas últimas duas décadas (GARLOCK et al., 2020).

Os produtos da aquicultura são reconhecidos não apenas como alguns dos alimentos mais saudáveis do planeta, mas também como alguns dos menos impactantes no ambiente natural. Por estas razões, eles devem ser melhor considerados na segurança alimentar nacional, regional e global em estratégias de nutrição, e contribuição para a transformação contínua dos sistemas alimentares, viabilizando a eliminação da fome e da desnutrição (TROELL; JONELL; CRONA, 2019).

A comida como uma necessidade básica para a sobrevivência do homem é sempre uma questão oportuna. Assim, devido ao papel único da aquicultura, espera-se que a demanda por produtos aquáticos (especialmente frutos do mar) continue a aumentar devido ao crescimento geométrico da população pois muitos produtos do mar estão entre as principais fontes de proteína do mundo (AZRA et al., 2021).

3.1.2 Perspectivas de crescimento da Malacocultura

A despeito do desenvolvimento tecnológico, na aquicultura de peixes marinhos e produtos da aquicultura costeira, tem havido um crescimento maior da malacocultura (produção de moluscos) em relação a produção de peixes e crustáceos (FAO, 2020b). Desta forma, malacocultura tem sido apontada como uma promissora atividade que possibilita compensação do declínio da produção pesqueira. Entretanto, no caso específico do Brasil, é necessário um investimento mais amplo em pesquisa por novas tecnologias que possibilitarão que o país se torne uma potência aquícola mundial (IGARASHI, 2021).

Este tipo de cultivo tem relevantes impactos econômicos, sociais e ambientais. Do ponto de vista econômico está associado a produção de ostras e alimentação humana, é reconhecido mundialmente como uma importante alternativa para geração de emprego, renda e alimento, além de favorecer a permanência e estabelecimento de comunidades tradicionais em seus locais de origem (BARBIERI et al., 2014; FAO, 2020b).

Do ponto de vista ambiental, a malacocultura é considerada pela FAO/ONU uma atividade ambientalmente sustentável pois favorece à preservação e manutenção dos recursos naturais marinhos e estuarinos, melhorando a qualidade da água e favorecendo a redução da concentração de nutrientes, promovendo ainda a recuperação de estoques de peixes que se alimentam das incrustações, ou procuram abrigo.

Uma informação importante, relatada pela edição 2020 do Estado Mundial da Pesca e da Aquicultura (SOFIA, 2020), divulgada pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), é que o Brasil se destaca como o maior produtor da América do Sul, entretanto desde 2014 não tem relatado os dados oficiais de captura e produção, por isso os dados publicado pela instituição são estimativos (FAO, 2020a). Em pesquisas nas bases de dados nacionais como IBGE e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) confirma-se que não têm sido realizados levantamentos estatísticos da aquicultura brasileira desde 2014, o que revela uma situação preocupante, impossibilitando um diagnóstico real do setor e a viabilização de políticas públicas, investimentos em tecnologia e pesquisa para o desenvolvimento e crescimento da aquicultura brasileira.

Um aspecto relevante que deve ser destacado é que a malacocultura contribui com 38% da produção total da aquicultura. Esta contribuição diminui para 20% quando levado em consideração somente a parte comestível da produção. A perda de peso durante o processamento (ou seja, o peso vivo em fator de conversão de peso comestível) é muito menor para peixes do que para crustáceos e moluscos, 13% em comparação com 62% e 83%, respectivamente (EDWARDS et al., 2019). Isto reforça a necessidade do desenvolvimento de pesquisas e novas tecnologias que possam utilizar este resíduo de forma sustentável.

3.1.3 Impactos ambientais do descarte inadequado de resíduos da malacocultura.

O descarte dos resíduos decorrentes do beneficiamento de moluscos bivalves, principalmente das conchas calcárias de ostras e mexilhões, causa sérios impactos no meio ambiente, tais como:

- a. Odores decorrente do chorume e decomposição da matéria orgânica residual presente nas conchas, quando depositados em terrenos baldios;
- b. Poluição visual, favorecendo a desvalorização imobiliária da região de descarte;
- c. Assoreamento das áreas de cultivos, quando os resíduos retornam para o ambiente marinho ou lagunar onde é produzido;
- d. Danos as atividades turísticas, em decorrência da desvalorização da área;
- e. Alteração dos padrões físico-químicos da água com potencial favorecimento de contaminação a cursos d'água próximos ao local de descarte e contaminação do lençol freático.

O subproduto malacocultura de marisco tem sido identificado mundialmente como um dos maiores problemas ambientais devido à dificuldade de descarte das cascas dos moluscos. A quantidade de conchas e outros resíduos decorrentes da malacocultura só passam a ser prejudiciais aos ambientes marinhos e estuarinos, quando a quantidade gerada supera a capacidade de assimilação do ecossistema onde é produzido, causando impactos ambientais (SANTOS; MOURA, 2017).

No caso de descartes de conchas em terrenos baldios, ocorre a decomposição microbiana da matéria orgânica que produz NH_3 , H_2S e gases de hidrocarbonetos com odor e toxicidade prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, o empilhamento dos moluscos descartados favorece à proliferação de mosquitos, moscas, ratos e insetos potencializado pela produção de chorume e humidade dos resíduos descartados. Isso favorece a disseminação de doenças nas populações situadas no entorno do descarte gerando sérios problemas de saúde pública (CHIERIGHINIA et al., 2011).

Quando os descartes acontecem no mar ou lagoas, o excedente de matéria orgânica pode causar um desequilíbrio no ambiente aquático, a eutrofização, em função da disponibilização de nutrientes, além do necessário, favorecendo à proliferação de microrganismos como dinoflagelados responsáveis pelo fenômeno das marés vermelhas. Além disso, estes resíduos da malacocultura depositados, em grandes quantidades, no local onde os moluscos são pescados ou em outros ambientes aquáticos, podem promover o acúmulo destes materiais no sedimento do assoalho marinho ou lagunar favorecendo ao assoreamento do local de deposição (CHIERIGHINIA et al., 2011), dificultando inclusive a passagem de embarcações.

No processo de beneficiamento da malacocultura, as conchas compõem a parcela mais relevante gerado, entretanto existem outros resíduos excretados pelos moluscos que quando em quantidade maior que a demanda necessária para o ambiente, causam desequilíbrio na biota. Tratam-se da fezes e pseudofezes destes organismos, ou seja, a porção alimentar filtrada que não é usada, é descartada pelos moluscos junto com o muco ingerido no processo de escolha de partículas de maior teor orgânico (BARBIERI et al., 2014). O biodepósito formado pelas fezes e pseudofezes destes animais, quando em grande quantidade, gera um problema de caráter ambiental e econômico, haja vista, que o acúmulo de biodepósito no sedimento promove a alteração dos fluxos das correntes de água, transformando estes locais em regiões anóxicas comprometendo o cultivo destes moluscos. Além disso, também promove o aumento dos parâmetros de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), produção de metano e ácido sulfídrico que são indicadores de contaminação do ambiente por excesso de matéria orgânica,

causando desequilíbrio na biota com a diminuição da produtividade dos moluscos e diminuição da biodiversidade do ecossistema (SANTOS; MOURA, 2017).

Outra fonte de contaminação está relacionada aos efluentes gerados pelo consumo de água durante o período de cultivo e pela água usada no processamento e beneficiamento do pescado, acrescenta-se a este cenário, a contribuição negativa da utilização de água doce tratada ao invés da água do mar, que amplia a competição por água tratada aumentando o stress hídrico em algumas regiões (PETRIELLI, 2008).

A destinação correta do grande volume de resíduos produzidos pela malacocultura deve ser os aterros sanitários das cidades produtoras. Esta solução, embora tecnicamente correta, demanda alto custo com transporte e diminuição da vida útil dos aterros. Sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitam o aproveitamento desses resíduos, a exemplo da utilização do carbonato de cálcio, presente na estrutura das conchas. Tal aplicação, ainda seria ambientalmente correta por ser uma alternativa para redução da extração de CaCO_3 em jazidas naturais.

Desta forma, encontrar soluções para o problema dos resíduos das conchas de moluscos trará grande progresso no sentido de reduzir os problemas ambientais, principalmente, em países onde a indústria de moluscos é bem desenvolvida. Haja vista que, a criação de bivalves é responsável por cerca de 15% da ingestão média per capita de proteína animal de aproximadamente 1,5 bilhão de pessoas em todo o mundo (TAN et al., 2021).

3.1.4 Características químicas dos resíduos da malacocultura

Com base na literatura, pode-se afirmar que a composição básica das conchas de moluscos bivalentes é formada principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), variando entre 96% e 98 % (DAMPANG et al., 2021), que pode ser cristalizado em polimorfos de aragonita e /ou calcita (AYDAŞ et al., 2015; GONÇALVES et al., 2021) e qua a ativação térmica das conchas fornece material com as fases aragonita e calcita presentes (DE ASSIS FILHO et al., 2021).

O carbonato de cálcio possui seis formas minerais: calcita, aragonita, vaterita, monohidrocalcita, carbonato de cálcio hexa-hidratado e carbonato de cálcio amorfo (CCA). Biominaerais compostos de carbonato de cálcio são encontrados principalmente em formas estáveis termicamente de calcita e aragonita (HUANG et al., 2018).

O carbonato de cálcio amorfo (CCA) está amplamente espalhado na cutícula dos crustáceos (BÄHRLE-RAPP, 2007; HILD; MARTI; ZIEGLER, 2008) e conchas de moluscos

(WEISS et al., 2002). Apesar do fato do CCA ser uma fase metaestável, ele tende a se transformar em aragonita e calcita, além disso durante a formação do molusco esta forma de carbonato de cálcio, pode se beneficiar da isotropia (propriedades mecânicas iguais em todas as direções), solubilidade em água (muda de cutícula e reabsorção) ou fixação de partículas no esqueleto de crescimento rápido (ADDADI; RAZ; WEINER, 2003; MASS et al., 2017; ULRICH et al., 2021).

Existem evidências na literatura de que o CCA atue como uma fase precursora transitória de aragonita ou calcita. Corroborando com esta hipótese, uma camada contínua de carbonato de cálcio amorfo foi identificada cobrindo as plaquetas de aragonita sem a interação das proteínas da matriz em *Haliotis laevigata* (NASSIF et al., 2005). Também foi encontrado em conchas larvais de diversas espécies de moluscos, o que levanta a hipótese que o crescimento de conchas ocorre a partir de um precursor de CCA (JACOB et al., 2011). Além disso, a aragonita existe no nácar das conchas dos moluscos bivalves, que fornecem proteção para esses animais (ZHANG et al., 2012b) e foi obtida com sucesso a partir da moagem mecânica simples das conchas de moluscos bivalentes da espécie berbigão (ISLAM et al., 2013).

3.1.5 Diversidade e versatilidade das possíveis aplicações dos resíduos da malacocultura

Embora a disposição inadequada dos resíduos gerados pela malacocultura possa trazer inúmeros prejuízos econômicos, ambientais e sociais, a literatura reporta diferentes formas de beneficiamentos que podem ser pelo manejo adequado da cultura ou pela transformação da concha calcária em ativos econômicos e produtos tecnológicos. As duas principais demandas, referentes a esta problemática, referem-se à utilização do grande volume de resíduos e a sua conversão em ativo útil para diversos fins que vão desde a construção civil, produtos farmacológicos, insumos para agricultura, tratamento de efluentes via remoção adsorptiva de poluentes orgânicos e inorgânicos, suplementos alimentares, catalisadores entre outros usos (Quadro 1).

No que se refere ao uso de resíduos da malacocultura no tratamento de água observa-se um amplo espectro de possibilidades de aplicações, conforme pode ser observado no Quadro 1. O primeiro trata da utilização do resíduo, *in natura*, de *Mytella falcata* triturada para remoção de corantes. A literatura reporta uso eficiente de Azul de metileno (SILVA, 2007) e resíduos de conchas marinhas ativados termicamente para remoção de corantes aniônicos sintéticos, Bright Blue Acid (NB180) e Reactive Red 133 (RR133) com capacidade de remoção de 225 mg/g e 36 mg/g, respectivamente. Outra aplicação refere-se a remoção de antibióticos, a exemplo da

rifampicina que alcançou 96% de remoção quando utilizado o resíduo calcinado (HENRIQUE et al., 2020), e remoção de biocida em matrizes aquosas com 70% de eficiência (QUINTELA et al., 2020). Em todos os casos o material utilizado é apresentado como sendo de baixo custo, eficiente e com amplo potencial de utilização.

Quadro 1 – Potencialidades dos resíduos da malacocultura

UTILIZAÇÃO DAS CONCHAS	APLICAÇÃO	ÁREA DE APLICAÇÃO	REFERÊNCIAS
Produção de cal virgem, cal hidratada, blocos, construções de estradas, mármore compacto para pavimentos e revestimentos, tijolos, tintas, espumas de polietileno, produção de talco, vidros, na indústria do cimento, na produção de vernizes e borrachas	Insumos para construção civil, indústrias de cerâmicas, fábricas de cimento	Construção civil	(BOICKO et al., 2004;BOCCHESE, 2008; CHIERIGHINIA et al., 2011)
Fabricação de tubos	Carga para PVC	Industrial	(BOICKO et al., 2004)
Remoção de fósforo e metais	Tratamento de água	Saneamento	(SILVA, 2007)
Transesterificação do óleo de soja	Catalisador	Industrial	(NAKATANI et al., 2009)
Medicamentos, suplementos alimentares que auxiliam no combate e prevenção da osteoporose	Medicina	Saúde	(CHIERIGHINIA et al., 2011)
Neutraliza a ação das substâncias causadoras da acidez no solo	Correção de acidez de solos	Agricultura	(RODRIGUES, 2012)
Adsorção de azul da água por resíduos de <i>Mytella falcata</i>	Tratamento de água	Saneamento	(SILVA et al., 2017)
Remoção de antibióticos	Tratamento de água	Saneamento	(HENRIQUE et al., 2020)
Remoção de biocida	Tratamento de água	Saneamento	(QUINTELA et al., 2020)
Remoção de corantes aniônicos sintéticos	Tratamento de efluente	Saneamento	(DE ASSIS FILHO et al., 2021)

Fonte: (AUTOR, 2022)

Apesar das aplicações relatadas na literatura com utilização dos resíduos da malacocultura, um número reduzido delas têm sido utilizado para o tratamento de efluente industriais e água para abastecimento. Acrescenta-se ainda que estas novas abordagens de tratamento, utilizam o resíduo triturado *in natura* (HENRIQUE et al., 2020; QUINTELA et al., 2020), calcinado (DE ASSIS FILHO et al., 2021; HENRIQUE et al., 2020) ou pirolisado (HENRIQUE et al., 2020) entretanto, ainda são muito incipientes as pesquisas relacionadas com o tema. No que se refere a utilização deste resíduo, na produção de novos materiais

adsorptivos, não foi relatado como reagente em nenhuma pesquisa tão pouco na produção de hidróxidos duplos lamelares.

3.2 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os estudos dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também denominados argilas aniônicas, tiveram início com a descoberta da Hidrotalcita em 1842 e desde então tem sido amplamente utilizado. A hidrotalcita é um hidroxicarbonato natural composto por magnésio e alumínio, com formulação geral $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, cuja estrutura é equivalente à da Brucita, $Mg(OH)_2$ que apresenta uma estrutura hexagonal preenchida por grupos hidroxilas, de modo que os espaços octaédricos, a cada duas lamelas, são preenchidos por cátions de Magnésio. A composição da Hidrotalcita é resultado da substituição parcial dos íons Mg^{2+} , da Brucita, por íons Al^{3+} formando lamelas de carga positiva, de modo que sua sobreposição gera um desbalanceamento entre elas, que pode ser compensada pela inserção de ânions no espaço interlamelar (OMWOMA et al., 2014; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014; TAMMARO et al., 2014).

As caracterizações por Difração de Raios X, realizada por Allmann e Taylor na década de 1960, trouxeram grandes avanços na identificação das principais características estruturais dos HDLs. Mesmo depois de décadas, os estudos sobre a estrutura, composição, estequiometria, grau de ordenação dos cátions metálicos e das moléculas de água nas regiões entre as lamelas, empilhamento das moléculas e outras informações acerca dos HDLs ainda não são plenamente conhecidos, havendo por estes motivos, divergência a respeito destes temas na literatura (DUAN, EVANS, 2006).

3.2.1 Estrutura dos HDLs

Os HDLs são representados pela fórmula geral $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} y H_2O]$ em que M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, A^{n-} é o ânion a ser intercalado na estrutura e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, cujo valor para obtenção de HDLs puros não apresenta uma convergência na literatura (SANTOS; CORRÊA, 2011), conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 – Razão molar entre os cátions para se obter HDLs puros

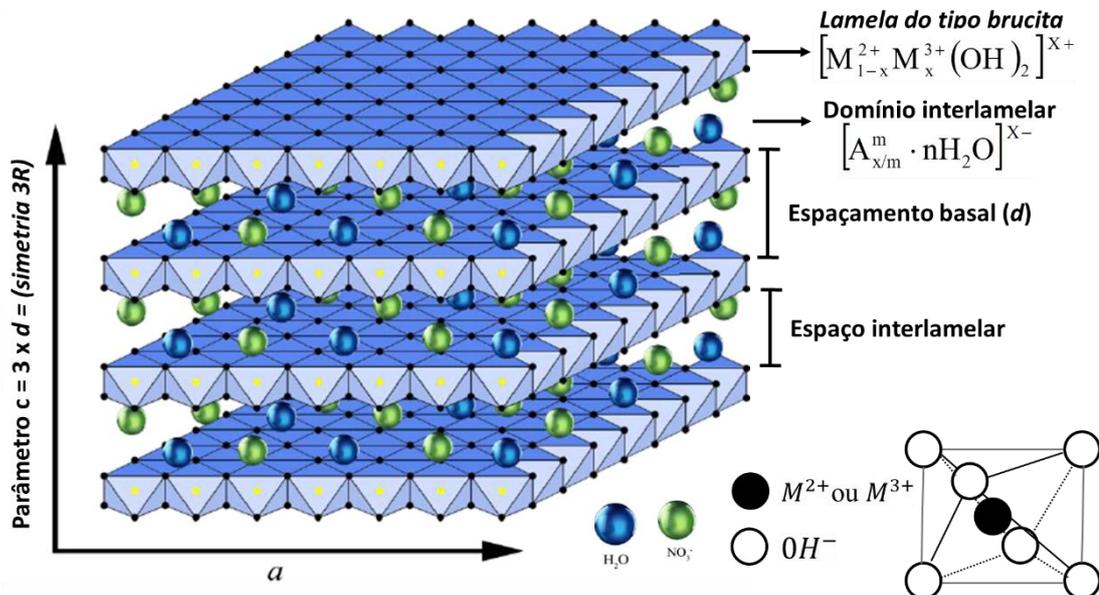
RAZÃO MOLAR (X)	REFERÊNCIA
$0,17 < x < 0,23$	(OMWOMA et al., 2014)
$0,20 < x < 0,33$	(THEISS; AYOKO; FROST, 2013a)
$0,20 < x < 0,33$	(CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991)
$0,14 < x < 0,50$	(CREPALDI; VALIM, 1998)
$0,20 < x < 0,40$	(FORANO et al., 2013)

Fonte: (AUTOR, 2022)

De modo geral a estrutura dos HDLs é composta por lamelas carregadas positivamente decorrente da substituição isomórfica, de forma parcial, dos metais M^{2+} em sítios octaédricos ligados às hidroxilas, por metais M^{3+} , resultando em HDL compostos por lamelas que tem seus espaços ocupados por ânions com relação estequiométrica direta com M^{3+} para compensar o desequilíbrio de cargas causado por ele. Assim, o cátion trivalente ocupa a posição central dos octaedros cujas extremidades dos vértices são compostas por hidroxilas, que compartilham suas bordas com outros octaedros viabilizando a construção de folhas lamelares finitas (CREPALDI; VALIM, 1998), conforme ilustrado na Figura 2. Dois conceitos importantes devem ser destacados na estrutura dos HDLs:

- **Espaçamento interlamelar** que corresponde a distância entre duas lamelas adjacentes
- **Espaçamento basal** que é definido como sendo a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas.

Figura 2 – Representação esquemática das estruturas dos HDLs



Fonte: Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998)

A substituição isomórfica dos cátions divalentes pelos cátions trivalentes promove o surgimento de uma carga residual positiva nos HDLs. Para que o sistema alcance a eletroneutralidade, é necessário a presença de ânions entre as lamelas que juntamente com as moléculas de água ocasionam o empilhamento das camadas dos hidróxidos duplos lamelares em domínios interlamelares pouco ordenados. Assim, as lamelas são conectadas não apenas pelas ligações de hidrogênio, como ocorre na brucita, mas também pela atração eletrostática provocada pelas cargas positivas das lamelas e negativas dos ânions interlamelares (BENÍCIO et al., 2015)

O empilhamento das camadas inorgânicas dos HDLs pode ocorrer por duas simetrias distintas, possibilitando que a célula unitária seja romboédrica ou hexagonal (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). A maior parte dos HDLs sintéticos apresenta célula unitária hexagonal, exceto aquelas cuja razão molar $M^{2+} / M^{3+} = 1$ que apresentam célula unitária romboédrica. Por meio das técnicas de difração de raio x identifica-se um padrão nos planos de difração de todos os compostos desta família (Quadro 3).

Quadro 3 – Padrão típico dos planos de difração dos HDLs através das análises de DRX

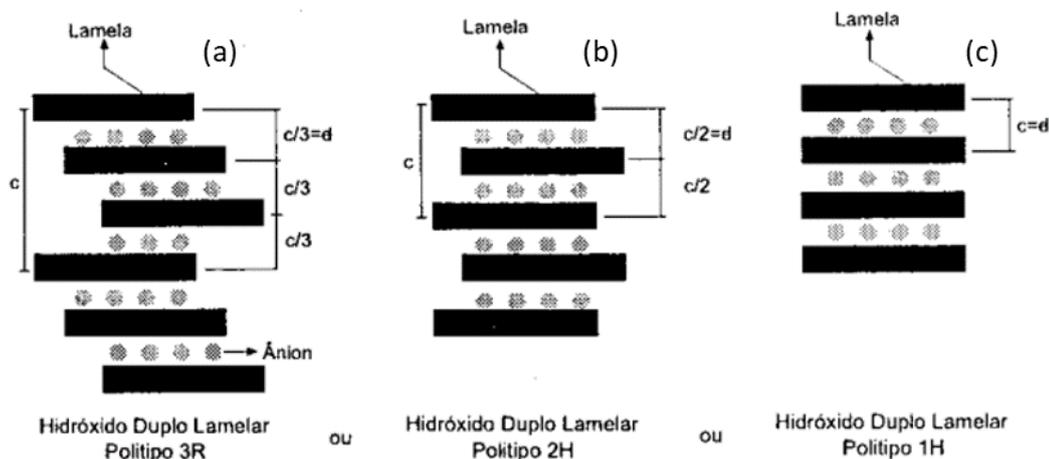
PLANO BASAL	CARACTERÍSTICA INERENTE À REFLEXÃO	POLITIPOS
00l	Empilhamento das lamelas	1H
hk0	Organização da estrutura no interior das lamelas	2H
0kl	Ordenação de uma lamela em relação à outra	3R

Fonte: adaptado de (CREPALDI e VALIM, 1998; OCCELLI e ROBSON, 1992)

A depender da sequência de como a célula unitária hexagonal é empilhada podem ocorrer três sistemas de organização ou politipos (CREPALDI; VALIM, 1998):

1. Sistema romboédrico – com parâmetro c da célula igual a três vezes o espaçamento basal d e pertencente ao grupo especial 3R, encontrado na grande maioria dos HDLs naturais ou sintéticos (Figura 3a);
2. Sistema hexagonal – com parâmetro c da célula igual a duas vezes o espaçamento basal d e pertencente ao grupo especial 2H, raramente encontrado e geralmente está associado à formação em altas temperaturas e pressões (Figura 3b);
3. Sistema hexagonal – com parâmetro c da célula igual ao espaçamento basal d e pertencente ao grupo especial 1H, dificilmente encontrado, associado a HDLs, altamente hidratados e frequentemente intercalados com ânions sulfato (Figura 3c);

Figura 3 – Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares



Fonte: (CREPALDI; VALIM, 1998)

A depender do tipo de simetria, composição dos íons metálicos divalentes e trivalentes e o ânion intercalado entre as lamelas juntamente com as moléculas de água, pode-se relacionar os nomes de algumas argilas aniônicas naturais (Quadro 4).

Quadro 4 – Sistemas cristalinos e o grupo espacial de algumas argilas aniônicas naturais

COMPOSIÇÃO			NOME DO MINERAL	
M^{2+}	M^{3+}	A^{n-}	Romboédrico (3R) R3m	Hexagonal (2H) P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	–	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	–	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	–
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	–

Fonte: (CREPALDI; VALIM, 1998)

Destes, destacam-se a hidrotalcita e hidrocalumita que representam os minerais naturais mais próximos pertencentes à família dos hidróxidos duplos lamelares. Ainda que as duas estruturas sejam baseadas nas camadas positivas da brucita, com espaço interlamelar preenchido com moléculas de água e ânions, a segunda é muito rara (ROUSSELOT et al., 2002).

Na estrutura da hidrocalumita, os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} são posicionados no centro dos octaedros que compõe as camadas dos hidróxidos duplos lamelares e as moléculas de água, dentro da lamela, são coordenadas aos átomos de Ca, onde são sete e seis vezes coordenados, respectivamente, sendo o sétimo poliedro-Ca ligado a uma molécula de água a partir da camada

interlamelar (ROUSSELOT et al., 2002). Dito isto, percebe-se que diante da variabilidade da composição química dos HDLs, pressupõe-se uma gama de propriedades físico-químicas peculiares a esta família de materiais.

3.2.2 Características dos cátions metálicos

A partir da combinação de vários cátions e ânions pode-se sintetizar uma grande variedade de HDLs (SHAFIEI et al., 2008). Entre os cátions divalentes os de Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} são os mais reportados na literatura e os trivalentes mais comuns são: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , além destes a literatura apresenta uma vasta associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes possíveis para formação dos HDLs (Quadro 5).

Quadro 5 – Associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes na formação dos HDLs

CÁTIONS		TRIVALENTES														
		Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zn*
DIVALENTES	Mg	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x
	Ni	x	x	x	x	x	x		x		x					
	Zn	x	x	x					x							
	Cu	x	x	x					x							
	Co	x	x	x	x				x	x	x	x				
	Mn	x		x		x			x							
	Fe	x	x		x				x							
	Ca	x	x	x			x	x	x		x	x			x	
	Li**	x														
	Cd	x														

*tetraivalente **monovalente. **Fonte:** Adaptado de (CREPALDI; VALIM, 1998; MARANGONI, 2009; ROUSSELOT et al., 2002; SZABADOS et al., 2020)

A densidade da carga nas lamelas dos HDLs decorre da variação da razão molar entre os cátions divalentes e trivalente (M^{2+}/M^{3+}), esta razão deve estar no intervalo entre 1 e 6 com valores de x entre 0,14 e 0,5, com faixa ideal para um material cristalino entre 2 e 4, com x entre 0,2 e 0,34 (RIVES, 2001). A substituição de cátions bivalentes por trivalentes promove um excesso de carga positiva nas lamelas de modo que uma baixa razão (M^{2+}/M^{3+}) resulta em lamelas densamente carregadas positivamente (CAVANI et al., 1991; CREPALDI e VALIM, 1998).

3.2.3 Características dos ânions interlamelares

O desequilíbrio das lamelas, provocado pela presença de íons divalentes e trivalente, é neutralizado pela presença de água (AISAWA et al., 2005; ALTINÖZ; TOPTAN, 2003; CHANG et al., 2005) e ânions na região interlamelar. Neste sentido, a literatura aponta várias possibilidades de íons (Quadro 6) que ampliam a possibilidade de uso deste tipo de material.

Quadro 6 – Tipos de íons por grupo a serem intercalados no espaço interlamelar

GRUPO	ÍONS	REFERÊNCIA
Carbonatos		(RODRIGUES et al., 2012; WIYANTOKO et al., 2015)
Haletos	F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-}	(COSTA et al. 2012; (CHOUDHARY et al., 2012)
Oxo-ânions	CO_3^{2-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , Cr_4^{2-}	(XU et al., 2011)
Ânions complexos		(ABELLÁN et al., 2012)
Polioxometalatos	$V_{10}O_{28}^{6-}$, $M_{07}O_{24}^{6-}$	(RIVES; ULIBARRI, 1999)
Ânions orgânicos	alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas	(BURRUECO et al. 2013, QIU et al. 2014)

Fonte: (AUTOR, 2022)

Dentre os ânions a serem intercalados na região interlamelar dos HDLs os carbonatos e sulfatos são os principais divalentes e os monovalentes correspondem aos hidróxidos, cloretos e nitratos. As características dos íons intercalados entre as lamelas dos HDL podem apresentar variação de estabilidade durante a troca iônica (OCCELLI e ROBSON, 1992).

3.2.4 Rotas de síntese

A síntese dos HDLs pode ser realizada por métodos diretos ou indiretos. No método indireto, a síntese utiliza o HDL como percussor, com a finalidade de potencializar a formação de compostos cristalinos. As rotas mais utilizadas são de coprecipitação a pH Variável para produção de hidrocalumita (TÓTH et al., 2014), além destas também são utilizados os métodos de sal – óxido, troca – iônica, síntese hidrotérmica, sol – gel, mecânica, hidrólise da ureia e micro-ondas.

3.2.4.1 Coprecipitação (pH variável)

É aquela em que ocorre a adição lenta de uma solução dos cátions metálicos (M^{2+}/M^{3+}) a uma solução de pH elevado contendo o ânion a ser intercalado. Este método é de baixo custo e de boa rentabilidade (Coral et al. 2012, Rodrigues et al. 2012). Faz-se necessário o controle dos parâmetros pH, temperatura e concentração dos reagentes. Também impactam o processo,

o tempo e a velocidade de reação, sendo estes, determinantes no processo de cristalização principalmente quando ocorre a utilização de soluções de nitrato sob solução básica, na formação do HDL. Este método tem aplicação principalmente nos processos de adsorção e catálises.

3.2.4.2 Sal – oxido

Este método é realizado sob pH constante, sendo o tempo um fator determinante para adição dos reagentes. Nele há reação entre os óxidos em suspensão dos metais divalente e uma solução de sal, cuja formação envolve os cátions trivalentes e os ânions a serem intercalados. A técnica consiste na adição de quantidades constantes do metal trivalente em uma suspensão de óxido do metal divalente, com pH constante. Dentre as limitações desta metodologia, destaca-se a formação de óxidos, decorrente da reação entre metais divalentes e trivalente sofrendo uma hidrólise lenta, além disso, o metal trivalente deve formar uma solução solúvel com ânion a ser intercalado (CREPALDI; VALIM, 1998).

3.2.4.3 Precipitação homogênea utilizando hidrólise da ureia

É similar à coprecipitação no qual ela torna-se um agente atraente com o intuito de precipitar vários íons metálicos como hidróxidos e sais insolúveis na presença de ânions adequados. Neste processo, o pH da solução permanece homogêneo em toda ela, impedindo a aglomeração de partículas primárias das hidrotalcitas. Este método resulta em partículas homogêneas cujas propriedades são mais apropriadas para aplicação como catalisadores (CHAGAS et al., 2012; ZENG et al., 2009).

3.2.4.4 Troca iônica

É utilizada quando não é aplicável o método da coprecipitação. Os HDLs contendo os íons inorgânicos, a exemplo do cloreto e nitrato, realizam uma troca dos íons inorgânicos pelos ânions a serem intercalados.

3.2.4.5 Reconstrução

Envolve a calcinação de HDLs com o intuito de remover a região interlamelar, retirando a água e os ânions que circundam a estrutura da lamela dando origem a óxidos de metais mistos. Por meio da propriedade denominada efeito memória, quando estes óxidos são postos em meio

aquoso, as moléculas de água reorganizam as lamelas do HDL possibilitando a intercalação de ânions de interesse (CREPALDI; VALIM, 1998).

3.2.5 Hidróxidos Duplos Lamelares CaAl

O grupo da hidrocalumita é um subgrupo das hidrotalcitas, onde os cátions metálicos trivalentes são introduzidos exclusivamente nas camadas de portlandita $Ca(OH)_2$ com substituição isomórfica de parte dos íons cálcio. Esta estrutura é formada somente com o valor de x fixado em 0,33, devido à heptacoordenação, no lugar da coordenação octaédrica típica do Ca^{2+} com seu grande raio atômico (ROUSSELOT et al., 2002). No sétimo ápice do poliedro-Ca, uma molécula de água ou um ânion interlamelar está localizado e, portanto, as hidrocalumitas têm maior capacidade de troca iônica (CHEN et al., 2015; RENAUDIN; FRANCOIS; EVRARD, 1999). A forma de síntese mais usada e bem estabelecida na literatura para hidrocalumitas é a coprecipitação (TÓTH et al., 2014; BUGRIS et al., 2015; CHEN et al., 2015; SIPOS; PÁLINKÓ, 2018; SZABADOS et al., 2020).

Os HDLs podem ser utilizados para remoção tanto de compostos aniônico quanto catiônicos, para os primeiros esta remoção pode ser realizada através de mecanismos nas lamelas formados pelos cátions bivalentes e trivalentes, quer seja pelas ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas, que usa as moléculas de água presente principalmente na superfície das lamelas ou dos grupos hidroxila que recebem as superfícies da lamelas (OMWOMA et al., 2014). Em relação aos compostos catiônicos, estes podem ser removidos por HDLs utilizando os mecanismos como complexação com os grupos OH da estrutura do HDL, por troca isomórfica, onde ocorre a substituição do íon divalente do HDL pelo cátion da solução ou pelo processo de reconstrução lamelar, no qual a dissolução do HDL promove uma nova precipitação do cátion a ser removido da solução (LIU et al., 2011; MILAGRES et al., 2017; ROJAS, 2014; WANG et al., 2015)

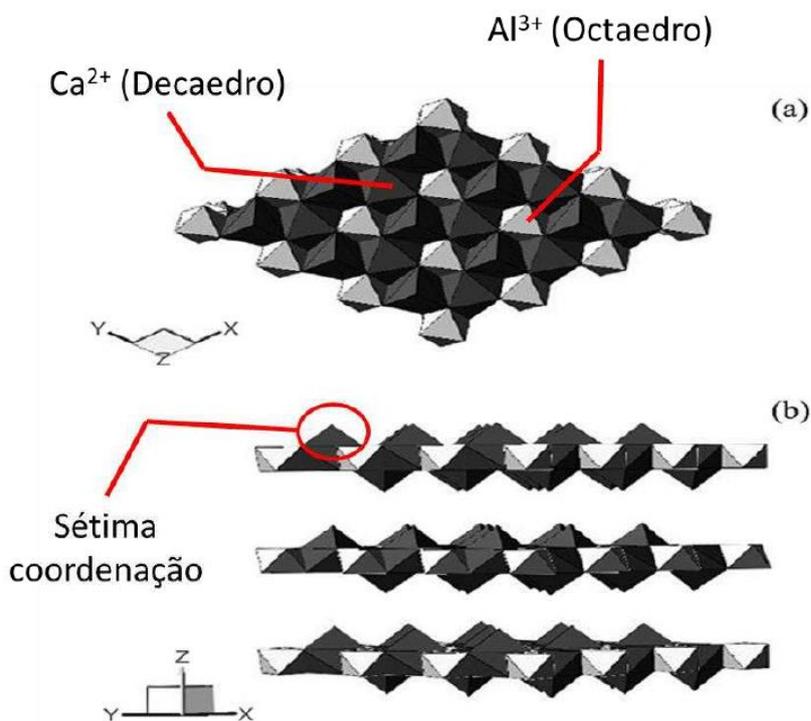
A forma geral da hidrocalumita é $[Ca_{1-x}M_x(OH)_2]^+[(x/nA^{n-})]mH_2O$, onde M é o cátion trivalente, x a razão molar $M^{3+}/(Ca^{2+} + M^{3+})$, A é o ânion interlamelar e n a carga do ânion. Com estrutura lamelar organizada de forma bidimensional cuja fração molar (x) varia entre 0,17 e 0,33, a hidrocalumita é significativamente distinta das demais estruturas lamelares em razão da diferença de tamanho relativo entre os cátions Ca^{2+} (~ 1,10 Å) e Al^{3+} (~ 0,54 Å) na estrutura octaédrica da lamela. Esta diferença considerável entre os tamanhos dos ânions promove maior instabilidade da estrutura lamelar quando considerado em meio aquoso,

fornecendo a este material uma conformação e distribuição diferente na sua estrutura (CHANG et al., 2011; MILAGRES et al., 2017).

Os íons Al^{3+} e Fe^{3+} são os cátions M^{3+} mais frequentemente reportados na literatura (BUGRIS et al., 2015; CHEN et al., 2015; DÉKÁNY; HARASZTI, 1997; PARK et al., 2004; SZABADOS et al., 2016), e apenas alguns estudos relatam o uso dos cátions Cr (III) -, Ga (III) - ou Sc (III) contendo hidrocalumitas (ROUSSELOT et al., 2002; SZABADOS et al., 2020).

Na Figura 4, encontra-se a estrutura lamelar característica para a hidrocalumita. Na lamela (Figura 4-a) o íon Ca^{2+} (região escura) se encontra sob a forma de um decaedro hepta-coordenado, enquanto o Al^{3+} (região clara) se encontra como um octaedro hexa-coordenado. A sétima coordenação nos átomos de Ca^{2+} é realizada por moléculas de água, posicionadas acima ou abaixo da lamela (Figura 4-b), ocupando determinadas posições ordenadas, que produz um ambiente estrutural aniônico bem definido (DE SÁ; CUNHA; NUNES, 2013; TÓTH et al., 2014, 2014).

Figura 4 – Estrutura da hidrocalumita (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura decaedros

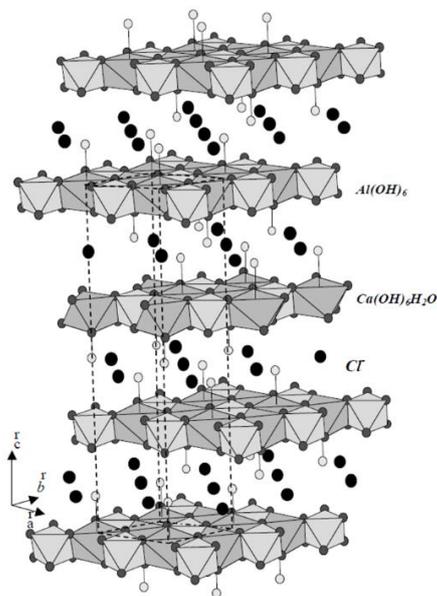


Fonte: (KIM et al., 2012)

Rousselot et al. (2002) ao estudar as características cristalográficas CaAl-Cl – HDL, constatou que nos grupos espaciais romboédricos R-3 e R-3c, as moléculas de água ligadas aos

átomos de Ca estão em linha reta passando pelos átomos de Ca e perpendicular ao plano (001), conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura cristalina de $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no grupo espacial R-3.



Fonte: (ROUSSELOT et al., 2002)

Além disso, as camadas vizinhas do tipo brucita podem ser empilhadas de duas maneiras diferentes, construindo dois tipos de camadas intermediárias: os grupos OH formando prismas que resultam em um politipo de três camadas (3R) com célula unitária R-3 ou formando octaedros, resultando em um politipo de seis camadas (6R) com célula unitária R-3c. A mudança de grupo espacial de R-3 para R-3c depende do tamanho dos ânions. (ROUSSELOT et al., 2002).

O CaAl/HDL com cloreto cristaliza no grupo espacial romboédrico R-3c, ânions maiores como iodo e compostos de sulfato cristalizam em R-3 enquanto intermediário ânions como o brometo exibem as duas células unitárias (SACERDOTI; PASSAGLIA, 1988). Os mesmos autores também mostraram que essas fases romboédricas são, na verdade, fases de alta temperatura caracterizadas por uma ruptura das ligações de hidrogênio entre a camada intermediária. Os HDL com cloro interlamelar, também podem cristalizar no grupo espacial romboédrico C2/c a depender da temperatura e condições de síntese (TERZIS; PHILIPPAKIS; KRISTALLOGR, 1987; ROUSSELOT et al., 2002).

3.2.6 Métodos de sínteses de CaAl/HDL

Os HDLs CaAl/HDL são compostos cristalinos formados principalmente por um sistema de aluminato de cálcio, com estruturas lamelares do tipo portlandita que consistem no arranjo ordenado de íons Ca^{2+} e Al^{3+} (KALINICHEV; KIRKPATRICK; CYGAN, 2000; KIM; PARK, 2021). Estudos afirmam que as distâncias interlamelares das fases CaAl/ HDL são de aproximadamente 5,81 Å (ROUSSELOT et al., 2002). A relação M^{2+}/M^{3+} determina a variação entre as camadas, deste modo a distância entre as lamelas diminuem com a razão Ca/Al, pois ocorre um aumento da força de atração eletrostática entre as camadas negativas e positivas (LIU et al., 2013).

A síntese de novos compostos HDLs é realizada a partir de cátions divalentes e trivalentes, que estão presentes em pequenas proporções, ou na forma de traços (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico no intervalo entre 0,5 a 0,74 Å para que ocorra nucleação dos cristais (CREPALDI; VALIM, 1998). Entretanto, cátions maiores como Ca^{2+} (raio iônico = 1,00 Å) podem fazer parte da estrutura de um HDL, como o mineral hidrocalumita (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

A maior parte dos estudos disponíveis na literatura para síntese de compostos para fase CaAl/HDL utilizam o método da coprecipitação (Quadro 7) descrito anteriormente (KIM; PARK, 2021). Geralmente são utilizados dois tipos de reagentes para as sínteses que fornecem alumínio e cálcio. A principal fonte de cálcio é o nitrato de cálcio tetrahidratado $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ enquanto uma fonte de alumínio é o nitrato de alumínio nanohidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Quadro 7 – Revisão de literatura dos métodos de sínteses para HDL/CaAl

Materiais percussores		Condições		Tempo de envelhecimento		Raio molar Ca/Al	Produto	Método de síntese	Referência
Fonte de cátions	Fonte de ânion	T(°C)	pH	Período (h)	T (°C)				
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	25	12	-	-	2.0:1	Ca-Al - NO_3	Coprecipitação	(CHEN et al., 2015)
$CaCl_2$	$M^{3+}Cl_3$ ou $M^{3+}(NO_3)_3$	>65	11,5 ±0,1	24	35	-	Ca - M^3 - Cl	Coprecipitação	(ROUSSELOT et al., 2002)
$Ca(OH)_2$	$NaAlO_2$	40	12,65 – 12,78	–	–	2,0:1	Ca – Al – OH	ultra-alta cal com aluminato	(CHI et al., 2018)
CaO. Cl_2O_3	$CaCrO_4$	25	7, 10, 12	–	–	5,08:2	Ca-Al(Cr)	–	(CHRYSOCHOOU; DERMATAS, 2006)
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	25	10	24	160	3.0:1	Ca-Al- NO_3	Coprecipitação	(PERIYASAMY; VISWANATHAN, 2018)
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	25	12,5	12	60	22.0:1	Ca-Al- NO_3	Coprecipitação	(SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2013)
$Ca(OH)_2$	$\gamma-AlO(OH)$	25	12,5	6	80	22.0:1	Ca-Al- NO_3	Coprecipitação	(SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2013)

Fonte: Adaptado de (KIM; PARK, 2021)

3.3 Corantes e pigmentos

Os corantes são compostos orgânicos solúveis (MAHAPATRA, 2016), principalmente aqueles classificados como reativos, diretos, básicos e ácidos. Apresentam alta solubilidade em água dificultando a sua remoção por métodos convencionais (HASSAN; CARR, 2018). Uma de suas propriedades é a capacidade de conferir cor a um determinado substrato (ZHAO; SHAMEY, 2014) devido à presença de grupos cromóforos em suas estruturas moleculares. No entanto, a propriedade de fixar a cor ao material está relacionada aos grupos auxotróficos, que são polares e podem se ligar aos grupos polares das fibras têxteis (WARDMAN, 2017a).

Corantes e pigmentos são substâncias químicas obtidas a partir de fontes naturais ou sintéticas, de origem orgânica ou inorgânica, e empregadas com o propósito de colorir substratos diversos. A diferenciação entre corantes e pigmentos decorre do modo de aplicação no substrato (SHORE, 2002).

Enquanto os pigmentos necessitam de um composto adicional para ser incorporados no substrato, e que pode variar por tipo de substrato, os corantes podem ser aplicados em vários tipos de substratos, desde que, o meio líquido que os contenham possam realizar a solubilização parcial ou total de seus componentes, ainda que em alguns casos, aditivos possam ser adicionados nestas soluções para ampliar a solubilidade de seus componentes no meio líquido. Outros aspecto que os diferencia é que os corantes carecem de afinidade com o substrato no qual serão empregados, ao ponto que os pigmentos não precisam ter esta propriedade (ZOLLINGER, 2003).

Este trabalho dará ênfase aos corantes que podem ser definidos como substâncias orgânicas ou inorgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz. São solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (COLOUR INDEX, 2022).

Neste contexto, o rápido desenvolvimento industrial tem causado a poluição do planeta e ampliado, em variedade e quantidade, dos poluentes que são depositados anualmente, principalmente, nas matrizes aquáticas, terrestres e atmosféricas, tendo sua maior incidência nas primeiras (ALI ALATABE; HUSSEIN, 2021). A utilização de corantes é uma das atividades industriais com maior impacto ao meio ambiente em todo o planeta, pois amplia o desperdício de água potável e a contaminação das águas superficiais e subterrâneas nas diversas

operações de sua cadeia produtiva, como lavagem, branqueamento, tingimento, entre outras (LELLIS et al., 2019).

No contexto mundial, a indústria têxtil gera cerca de 1 trilhão de dólares, contribui com 7% do total das exportações mundiais e emprega cerca de 35 milhões de trabalhadores em todo o mundo (DESORE; NARULA, 2018). Entretanto, os principais danos causados por esta atividade correspondem ao lançamento de efluentes não tratados nos corpos d'água (BHATIA; DEVRAJ, 2017), que normalmente constituem 80% do total de emissões produzidas por essa indústria (LELLIS et al., 2019). A poluição por corantes têxteis é um problema tão grave que o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (United Nations Environment Programme – UNEP), identificou que não apenas o tingimento de tecidos é o segundo maior poluidor de água, mas que a indústria da moda sozinha produz 20% das águas residuais do mundo (WASTE2FRESH, 2021).

Sendo uma das atividades antrópicas que mais consome água e polui os corpos hídricos, além disso os corantes têxteis comprometem significativamente a qualidade estética dos corpos hídricos, aumentam a demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO), prejudicam a fotossíntese, inibem o crescimento das plantas, entram na cadeia alimentar, proporcionam recalcitrância e bioacumulação, podendo promover toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade (LELLIS et al., 2019)

Na composição da maioria das águas residuais da indústria têxtil os altos níveis de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (SETIADI; ANDRIANI; ERLANIA, 2016), são atribuídos à grande quantidade de compostos orgânicos não biodegradáveis, especialmente corantes têxteis (ORTS et al., 2018).

3.3.1 Classificação dos corantes têxteis

A classificação dos corantes têxteis sintéticos é complexa, uma vez que o mesmo corante pode possuir nomenclaturas diferentes. Assim, eles podem ser classificados ao menos de duas maneiras, de acordo com a sua estrutura química ou pela maneira como ele é fixado à fibra têxtil (HASSAN; CARR, 2018).

3.3.1.1 Classificação pela estrutura química

A classificação química baseada em sua estrutura é o sistema mais adequado para a classificação de corantes, ou seja pelo seu grupo cromóforo, pois assim, é possível identificar

rapidamente os corantes por estarem organizados em categorias com características similares, podendo assim ser facilmente reconhecidos no setor têxtil (HUNGER, 2003).

A estrutura dos corantes composta pelos dois grupos principais, cromóforo e auxocromo está representada no Quadro 7. O primeiro é responsável pela cor da substância, pois é ele quem absorve a luz na região do visível, enquanto o segundo é o que intensifica essa cor e permite a fixação do corante no substrato (ORTS et al., 2018).

Quadro 8 – Principais grupos cromóforos e funcionais dos corantes

Grupos cromóforos	Grupos auxocromo
Azo (– N=N –)	Amina (– NH ₃)
Carbonil (– C = O)	Carboxila (– COOH)
Metil (– CH=)	Sulfonato (– SO ₃ H)
Nitro (– NO ₂)	Hidroxila (– OH)
Grupos quinoides	

Fonte:(WARDMAN, 2017b)

O cromóforo é responsável pela coloração definida pelo corante pois possui absorção na região ultravioleta e visível do espectro, principalmente devido às transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações (LANGHALS, 2004). Já os grupos agregados às estruturas dos corantes que conferem a diversificação de suas cores são os auxocromos e antiauxocromos. Os grupos auxocromos, também denominados doadores de elétrons, podem gerar o deslocamento batocêntrico das bandas de absorção do corante e, também, transformar uma estrutura com potencial para ser um cromóforo em uma molécula colorida com absorção seletiva da radiação eletromagnética na região do visível. Os grupos antiauxocromos, ou receptores de elétrons, contribuem no deslocamento da absorção do espectro visível do corante. Estes três grupos constituem a estrutura denominada cromogênio (LANGHALS, 2004).

A classificação é caracterizada primeiro pela identificação do grupo ao qual pertencem os corantes com propriedades características e segundo por grupos químicos gerenciáveis. Essa classificação de corantes baseada em estrutura é usada principalmente por químicos de corantes sintéticos e tecnólogos de corantes, o que ajuda a identificar corantes com diferentes fases, como corante azo amarelo, ftalocianina azul e antraquinona vermelha. Esse tipo de definição ajuda a manter a classificação do índice de cores e é utilizado para mostrar a inter-relação entre os corantes e também é útil para destacar descobertas recentes (CHOWDHARY; RAJ, 2020). Com base nas estruturas químicas, os corantes têxteis foram classificados como corantes AZO, antraquinona, metalizados, indigoides, ftalocianinas, metina, polimetina e polienos, di e triarilmetina e aza análogos, nitro e nitrosos e sulfurosos (Quadro 8).

Corantes AZO

É a classe de corantes sintéticos mais importante disponíveis comercialmente para colorir alimentos cosméticos, tecidos dentre outros, representando 65% dos corantes comerciais disponíveis com mais de três mil dos tipos diferentes e sem análogos naturais. Estão ligados principalmente ao anel de benzeno ou naftaleno, mas podem estar ligados também a grupos aromáticos heterocíclicos ou grupos alifáticos (HUNGER, 2003). Apresentam facilidade de síntese via diazotização resultando em estrutura altamente conjugada com larga faixa espectral de cores a serem empregadas na indústria têxtil com propriedades físico-químicas desejáveis (HUNGER, 2003), entretanto são tóxicos com proibição em alguns países do mundo (CRETIAZ et al., 2020).

Corantes antraquinona

Segunda classe de corantes mais importante na indústria têxtil, sendo os mais importantes da classe os corantes vermelhos naturais, sendo apresentado também na versão sintética. O cromóforo dos corantes de antraquinona é constituído por grupos carbonilo em associação com um sistema conjugado de dois anéis de benzeno. Esta classe é caracterizada por apresentar brilho intenso, estabilidade, incluindo resistência à luz porém, apresenta baixo custo-benefício quando comparado ao corante azo, baixa versatilidade sintética (HUNGER, 2003), são caros e possuem baixa eficiência no tingimento, com perdas significativas durante a etapa de tintura.

Corantes metalizados

Apresentam-se na forma de complexos metálicos como compostos de coordenação, com maior proporção na geração destas espécies de corantes podendo ser empregados os átomos de níquel, ferro, alumínio e titânio. São amplamente utilizados em vários processos de tingimento, pois melhoram as propriedades, especialmente com relação à resistência à lavagem e à exposição luminosa. Podem ter origem no processo de quelação de metais com diversos cromóforos (azo, azometina, cetoaminas, hidrazona), por outro lado apresentam menos brilho e geram efluentes mais tóxicos (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Corantes indigoides

Uma das mais antigas classes de corantes, empregados para tingimento de tecidos como a lã, o linho e o algodão, tendo como mais antigo representante desta classe o corante natural

púrpura de Tiro (coloração roxa). Confere a cor azul a jeans e jaquetas, e é amplamente difundido no setor têxtil. Em estrutura conjugada cruzada básica são identificados dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos receptores de elétrons (C=O) ligados ao anel benzênico, conferindo a cor forte e as propriedades redox típicas dos corantes indigoides. A estrutura do cromóforo apresenta alta polarizabilidade de distribuição de carga. Tem caráter polimérico e baixa solubilidade em meio aquoso e por esse motivo são conhecidos como corantes vat, também denominado “Tina” ou “Cuba”. Para o tingimento é necessário que essa classe de corantes seja transformada na forma solúvel, por meio de uma reação de redução com ditionito de sódio (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Corantes ftalocianinas

Classe de corantes orgânicos, com cores variando do azul avermelhado ao verde amarelado, sendo os corantes orgânicos verdes e azuis mais importantes. Formam complexos com diversos metais, mas também com semimetais como B, Si, Ge, As e não metais como P, oferecendo uma variedade de compostos de coordenação. Apresenta solidez da cor, homogeneidade, intensidade, estabilidade, aplicação em CD/Rs, como cores azul e verde em LCDs, como fotocondutor em impressoras a laser e como p-condutor e absorvedor em células solares orgânicas, variabilidade estrutural (diferentes substituintes e metais/metaloides no ligante) para ajustar diferentes propriedades e síntese relativamente simples (WÖHRLE et al., 2012).

Corantes metina, polimetina e polienos

Classe de corantes caracterizada pela cadeia de grupos metina ($-CH=$) em um sistema conjugado de duplas ligações, geralmente na configuração trans, como verificado na estrutura do corante Basic Red 12. Considerada a classe mais simples de corantes no que se refere à correlação de cor e constituição (BERRADI et al., 2019).

Nos corantes polienos, as estruturas finais na cadeia metina são de grupos alifáticos ou alicíclicos, os quais não influenciam a excitação eletrônica do corante, e o número de cadeias metina é par. O mais importante grupo de corantes polienos são os carotenoides com longas cadeias, possuem cor brilhante e os mais importantes fornecem tonalidades amarela e vermelha (HUNGER, 2003). Os corantes polimetina derivam de uma estrutura básica e podem ser classificados de acordo com grupos doadores e receptores de elétrons. Nessa classe de corantes encontram-se subdivisões como cianinas, hemicianinas, esteptocianinas e oxonol. Os três

primeiros corantes citados são do tipo catiônicos e outro aniônico. Os corantes polimetina apresentam uma gama de cores e alguns apresentam fluorescência. Os carbonos do grupo metina podem ser substituídos por outros grupos como estruturas cíclicas, heterocíclicas ou mesmo por hidrogênio.

Corantes di e triarilmetina e aza análogos

Os corantes di e triarilmetina pertencem à classe dos corantes de polimetina e podem ser considerados como polimetinas ramificadas. Embora os corantes di e triarilmetina apresentem carga positiva, a carga está localizada ou no carbono carbênio ou no grupamento amina denominados corantes catiônicos. Para os corantes diarilmetinas, os ramos são criados por dois anéis arila, entre os quais a cadeia de polimetina é incorporada, e a terceira ramificação é um átomo de hidrogênio. Quando a ligação desses anéis arila ocorre por nitrogênio aza ($-N=$) como heteroátomo, então se origina uma nova classe de corantes denominados de azina. Os corantes dessa classe apresentam absorção intensa na região do visível, exibem alteração de cor (de azul para vermelho) e fluorescência (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Corantes nitro e nitrosos

Os corantes contendo nitro são pequenos, antigos e muito empregados devido ao baixo custo. Os corantes dispersos baseados no grupo nitro empregados no tingimento da fibra de poliéster, em função do seu pequeno tamanho podem penetrar em fibras mais densas. Os derivados de nitrobenzeno também podem ser empregados para outros substratos, como o cabelo. Os corantes nitrosos são poucos, dificilmente empregados, e os de importância comercial são complexos de ferro. O arranjo estrutural básico que compõe o cromóforo é um grupo nitro na posição orto com relação a um grupo doador de elétrons, no caso um grupo amino. Apresenta baixo custo, à boa resistência à luz e ao bom rendimento no tingimento. O baixo preço desses corantes se dá pela facilidade de síntese, os corantes nitrosos são baratos e empregados para colorir papel (BERRADI et al., 2019).

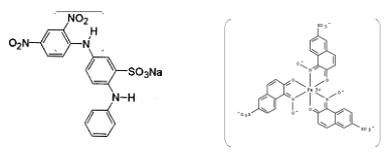
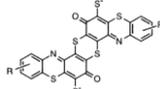
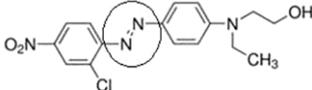
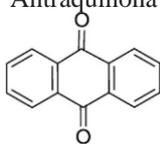
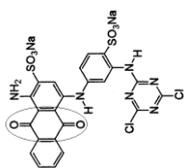
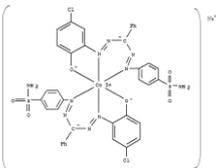
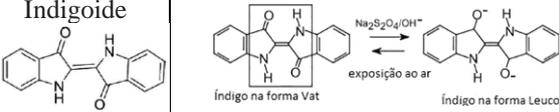
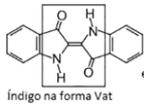
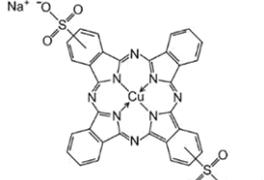
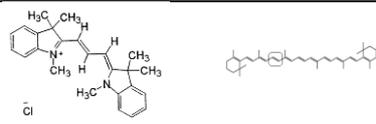
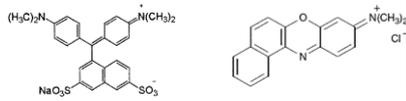
Corantes sulfurosos

Estes corantes são compostos de estruturas macromoleculares de tiazol, sintetizados pelo aquecimento de compostos aromáticos ou heterocíclicos, como aminas, fenóis ou nitro compostos com enxofre ou mais comumente com polissulfetos de metais alcalinos. O cromóforo é composto por uma estrutura macromolecular de benzotiazol, caso a síntese de

partida seja feita com materiais contendo grupos amino ou metila (CHOWDHARY; RAJ, 2020). Com poucas exceções, os corantes sulfurosos são usados para tingir fibra celulósica. Como são insolúveis em água, precisam ser reduzidos à sua forma leuco para aplicação sobre o substrato, empregando-se ditionito de sódio para esse fim. São de baixo custo e fornecem tonalidades escuras especialmente para fibras celulósicas. O mais importante corante desta classe é o Sulphur Black 1 (WÖHRLE et al., 2012).

Existem ainda outras classes de corantes classificados de acordo com seu cromóforo específico, como quinolinas, indaminas, indofenol, estilbenzeno, difenilmetano, aminoacetona, acridina, formazana, entre outros, mas por sua baixa importância comercial eles não serão abordados. Um resumo das principais características dos corantes com relação ao grupo cromóforo, estrutura química exemplificativa dos corantes que representam o grupo, principais classes relacionadas ao cromóforo e principais propriedades são compiladas no Quadro 9.

Quadro 9 – Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura do cromóforo

CROMÓFORO	ESTRUTURA QUÍMICA (EXEMPLO DE CORANTE)	PRINCIPAIS CLASSES	PRINCIPAIS PROPRIEDADES
<p>Nitro e nitrosos</p> 	 <p>Laranja ácido 3 Verde ácido 1</p>	ácidos, básicos, dispersos	Baixo custo, boa resistência à luz e bom rendimento no tingimento
Sulfurosos	 <p>Enxofre negro 1</p>		Baixo custo, tonalidades escuras, insolúveis em água
<p>Azo</p> <p>– N = N –</p>	 <p>Vermelho disperso 13</p>	reativos, dispersos, básicos, catiônicos, pré-metalizados, azoicos	Ampla variedade de cores, resistência à exposição luminosa, brilho, boa relação custo-benefício
<p>Antraquinona</p> 	 <p>Azul reativo 4</p>	reativos, dispersos, ácidos, básicos, pré-metalizados, à Tina	Brilho, estabilidade, resistência à exposição luminosa, ampla variedade de cores, baixo custo-benefício em função da baixa fixação
Metalizados	 <p>Negro ácido 180</p>	ácidos, diretos e reativos	Resistência à exposição luminosa, resistência à lavagem, pouco brilho, maior toxicidade, cores com tonalidades mais fortes
<p>Indigoide</p> 	 <p>Índigo na forma Vat</p> <p>exposição ao ar</p> <p>Índigo na forma Leuco</p>	ácidos, à Tina	Baixa solubilidade, tonalidades sólidas, resistência à exposição luminosa e ao calor, alta fixação, baixa resistência à lavagem
Ftalocianinas	 <p>Azul direto 86</p>	reativos, diretos, ácidos, básicos	Resistência ao calor e exposição luminosa, brilho e boa fixação, boa relação custo-benefício, cores intensas
<p>Metina, polimetina e polienos</p>	 <p>Vermelho básico 12 β-caroteno</p>	básicos, dispersos, catiônicos	Cores brilhantes, ampla variedade de cores, eventualmente fluorescência
<p>Di e triarilmetina e oxazina</p>	 <p>Verde naftaleno V Azul básico 6</p>	ácidos, básicos, diretos, dispersos	Resistência à luz, brilho, cores intensas, alguns apresentam toxicidade

Fonte: Adaptado de (BENKHAYA et al. 2017; CHOWDHARY e RAJ, 2020; ZANONI e YANAMAKA, 2016)

3.3.1.2 Classificação pelo uso ou método de aplicação

Uma vantagem de classificar os corantes de acordo com o método de aplicação à fibra é o fato deste sistema de classificação ser o adotado pelo Colour Index (HUNGER, 2003). O sistema de índice de cor classifica os corantes com base no critério de aplicação ou uso do corante, com base na aplicação do sistema de índice de cores, os corantes são classificados e resumidos, mostrando seu substrato principal, métodos de aplicação e representantes químicos. Além disso, os corantes também são usados em aplicações de alta tecnologia, como em medicina e eletrônica, e em indústrias de impressão sem impacto como toner e fotocondutor orgânico. Em aplicações tradicionais, os corantes azo são predominantemente usados quando comparados com o restante dos corantes, como antraquinona, xanteno, trifenilmetano e ftalocianina. Mas, atualmente, esses corantes são aplicados em baixo volume (10 kg até várias centenas de toneladas por ano), porém com altos valores agregados e altas taxas de crescimento de até 60%. As classes químicas, principais substratos e métodos de aplicação dos corantes reativos, diretos, azoicos, dispersos, ácidos aniônicos, à tinta, à cuba, pré-metalizados, branqueadores ópticos, catiônicos e catiônicos são apresentados no Quadro 10.

Quadro 10 – Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra

Classe	Principais substrato	Método de aplicação	Cromóforos associados	Aspectos relevantes do tingimento
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH.	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes.
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes.	azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento, melhorado pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante.
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel.	Azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade.
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação.	Azo, antraquinona, nitro, estirílico, benzodifuranona	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas.
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	Fixação em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.	Azo, antraquinona, trifenilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso	Podem ser de 3 tipos; corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos, solúveis em água; extensa gama de coloração e boa fixação.
Á tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra.	Antraquinona, indigoides e tioindigoides.	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência à lavagem.
Á Cuba	Algodão e viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco (solúvel) com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfeto de hidrogênio ou de sódio). Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à mesma.	Estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após a tionização de intermediários orgânicos contendo grupos nitro e amino.	Insolúveis em água; fornecem tons preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência à lavagem, porém a tintura gera resíduos tóxicos.
Pré-metalizados	Lã, couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra. Os principais mordentes modernos são derivados de crômio, como o dicromato.	Azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos.
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras	Aplicados na forma de dispersão ou suspensão. As fibras têxteis sofrem inicialmente tratamento para descolorimento e acabam assumindo tonalidade amarelada, necessitando de tratamento com corantes brancos ou fluorescentes, que neutralizam o tom amarelo.	Estilbenzenos, coumarina, naftalamidas, pirazol, grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos em sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Estas fibras quando expostas a radiação UV brilham no escuro; estes corantes provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos.
Catiônicos	Lã, seda, couro algodão e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio, empregando ácido acético que colabora para fixação do corante à fibra e solubilidade em água.	Polimetina, di e triarilmetina, antraquinona e azo	Denominados “corantes básicos”, são corantes solúveis em água; com vasta variedades de cores; apresentam brilho; pouca resistência à luz; boa resistência à umidade; bom rendimento; baixo custo.

Fonte: (ZANONI; YANAMAKA, 2016)

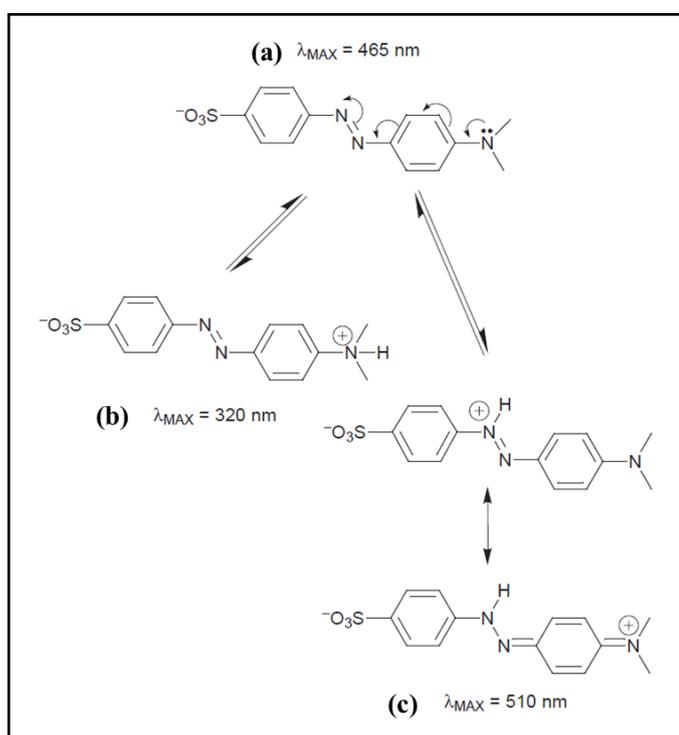
3.3.1.3 Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM)

Alaranjado De Metila

O alaranjado de metila (Quadro 11) é um pó de coloração castanho alaranjado, inodoro e que pode ser tóxico se ingerido ou inalado. É classificado como um azocorante aniônico, utilizado, principalmente, nas indústrias têxtil, de impressão, de fabricação de papel, farmacêutica e amplamente utilizado em pesquisas (YOON; BAE, 2019). O AL é carcinogênico, mutagênico e tóxico para organismos aquáticos (PENG et al., 2016). Devido à presença do cromóforo ($-N=N-$) na estrutura do AL, é difícil removê-lo do efluente por degradação, e o desenvolvimento de tecnologia de remoção de corante azo adequada para uso industrial ainda é um problema desafiador permanente e não resolvido (QU et al., 2020), também é apontado como uma das principais causas da eutrofização das águas superficiais e degradação da vida aquática (LACHHEB et al., 2002).

Uma característica importante a ser conhecida e que impacta em qualquer projeto de remoção do corante MO, são as suas formas protonadas em relação ao pH da solução (Figura 6). Em meio ácido, o corante protona: ou no grupo dimetilamino para formar um íon amônio (Figura 6b), ou no grupo azo para formar um íon ozônio (Figura 6c) conforme descrito na literatura (OAKES; GRATTON, 1998)

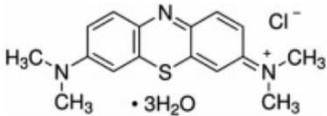
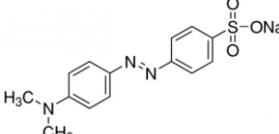
Figura 6 – Espécies formadas na protonação de Alaranjado de metila



Fonte: adaptado de (OAKES; GRATTON, 1998)

Dentre os seus vários usos, tem aplicações biológicas na detecção de microrganismos; tratamento de doenças dermatológicas, afecções vaginais; materiais dentários; materiais para curativos, além dessas, suas principais aplicações são na produção de cristais líquidos, filmes finos, sensores, matriz sol-gel, guias de onda, química de hóspede-hospedeiro, dispositivo de exibição, inibidor de corrosão, revestimentos de vidro, tintas, materiais para curativos, produtos farmacêuticos, materiais odontológicos, medição de ácido nucleico (BOOK, 2022).

Quadro 11 – Características das moléculas dos corantes AL e AM

CORANTE ORGÂNICO	FÓRMULA QUÍMICA	ESTRUTURA QUÍMICA	PESO MOLECULAR (g/mol)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (g/L)	$\lambda_{máx}$ (nm)
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$		319.85	Solúvel em água a 20°C igual a 50g/L	665
Alaranjado de metila	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$		327.33	Solúvel em água a 20°C igual a 5g/L	464

Fonte: (AUTOR. 2022)

Azul de metileno

O azul de metileno – MB (Quadro 11) é um composto aromático heterocíclico pertencente à classe das fenotiazinas, é sólido à temperatura ambiente, solúvel em água, inodoro e que em meio aquoso produz a solução azul, inodoro e tem uma cor de pó verde escuro que muda para uma cor azul quando dissolvido em água. Devido às suas múltiplas funções, é amplamente utilizado em uma variedade de áreas. De acordo com a pesquisa UV-visível, MB tem três máximos de adsorção: 246 nm, 291 nm e 663 nm (WAGHCHAURE, 2022). É um corante ácido (YOSEFI; HAGHIGHI; MARGAN, 2022) e catiônico (RAHMATPOUR; SOLEIMANI; MIRKANI, 2022). Ele tem muitas aplicações nos mais variados campos da farmacologia (TKACZYK-WLIZŁO; MITROWSKA; BŁĄDEK, 2022), medicina (WANG et al., 2022), biologia (PINA-CORONADO et al., 2022) e da química (PÉREZ-GONZÁLEZ; TOMÁS, 2021).

O azul de metileno é amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir o papel, seda, lã e algodão. Na área médica, como antisséptico contra infecção bacteriana, antídoto para envenenamento por cianeto (DARDOURI; SGHAIER, 2017). Apesar de sua importância em aplicações médicas, a presença de MB em corpos hídricos podem afetar a saúde humana de várias maneiras, pois seu alto coeficiente de solubilidade em água faz com que este corante se

mova através dos rios e afetem a qualidade da água, seu caráter catiônico possibilita que ele possa interagir, de forma permanente, com células de superfície carregadas negativamente e penetrando nas mesmas (ZHOU et al., 2014).

A separação utilizando o método de adsorção está baseado em três mecanismos diferentes denominados mecanismos estéricos, mecanismo de equilíbrio e mecanismos cinéticos (Quadro 12)

Quadro 12 – Mecanismo do processo de separação por adsorção

TIPO DE MECANISMO		
ESTÉRICO	DE EQUILÍBRIO	CINÉTICOS
As dimensões dos poros do material adsorvente constituem o parâmetro que permitirá a entrada ou não de determinada molécula.	Corresponde à propriedade que determinados sólidos têm de acomodar determinadas espécies, sendo adsorvidas, em detrimento de outras.	Está relacionada à capacidade de difusividade das diversas espécies nos poros adsorventes.

Fonte: adaptado de (NASCIMENTO et al., 2014)

Com o objetivo de reduzir os impactos provocados pelo efeito negativo dos corante, no meio líquido, diversos tipos de tratamento para águas residuárias tem sido estudados e propostas pela comunidade científica. Dentre as várias técnicas aplicadas para remoção de corantes azul de metileno (MB) em efluentes estão a adsorção, coagulação-floculação, filtração por membrana, precipitação química, troca iônica (DARDOURI; SGHAIER, 2017). Apesar das varias possibilidades de métodos de remoção de corantes de efluentes por eles contaminados, envolvendo a incorporação de tratamentos físicos, biológicos e químicos, devido à natureza não biodegradável de muitos corantes (AGUEDACH et al., 2005), a adsorção tem sido apontada como o processo mais adequado e utilizado para remoção de corantes de soluções aquosas. Vantagens como alta eficiência, flexibilidade, simplicidade de design, fácil manuseio e viabilidade econômica, são características que contribuíram para utilização de adsorvente, para remoção de MB, como carvão ativado (GHAEDI et al., 2014), Argila (COTTET et al., 2014), zeólita (LI et al., 2015), lodo (ZAINI et al., 2013), goma de amêndoa (BOUAZIZ et al., 2015), casca de castanha de caju (SUBRAMANIAM; KUMAR PONNUSAMY, 2015), bagaço de azeitona (BANAT et al., 2007), casca de amêndoa (BENAÏSSA, 2010), serradura (AHMAD et al., 2009), caroço de azeitona (DARDOURI; SGHAIER, 2017). Neste contexto, este trabalho propõe a utilização de CaAl – HDL produzido a partir de cascas calcinadas de *Mytella falcata* para o tratamento de corantes de azul de metileno e alaranjado de metila.

3.4 Adsorção

O processo de adsorção consiste em uma operação na qual ocorre uma transferência de massa, propriedade que certos tipos de materiais sólidos possuem de aderir em suas superfícies substâncias presentes em meios líquidos ou gasoso, permitindo a separação destes componentes desses fluidos. Pelo fato de os componentes concentrarem-se sobre a superfície destes sólidos, existe uma proporção na qual quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, maior será a capacidade adsorptiva do material. Por este motivo, a maioria dos adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). Neste processo de separação, dois conceitos importantes devem ser definidos: o adsorvato ou adsorbato que corresponde à espécie química que se acumula na interface do material e o adsorvente que é a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula (RUTHVEN, 1984).

Dependendo do tipo de interação entre a superfície dos adsorventes e as partículas de adsorvato, a adsorção é classificada em dois grandes grupos: adsorção física e adsorção química.

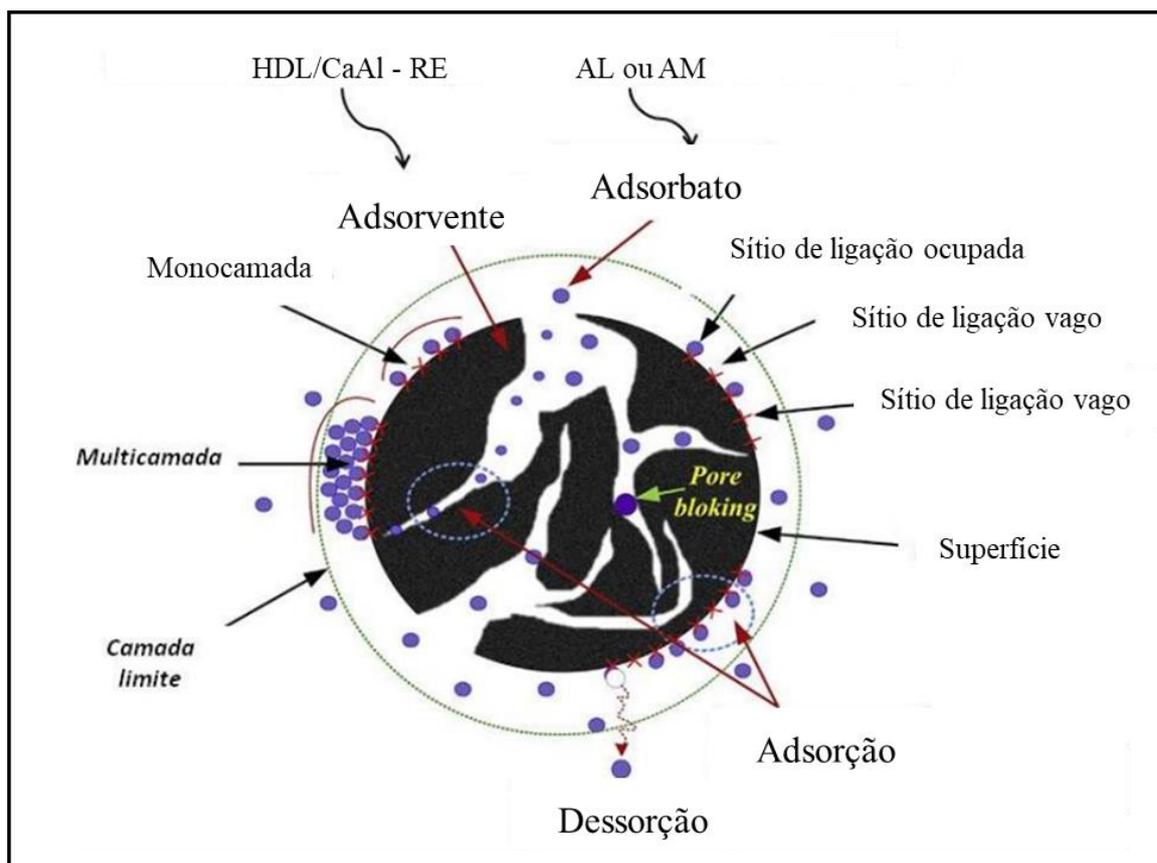
Na adsorção física ou fisissorção, a ligação e o acúmulo de espécies-alvo ocorrem por meio de forças de atração, como as forças de Van der Waals. Este tipo de adsorção também é denominado adsorção de Van der Waals, que é considerado como um processo de adsorção reversa devido à fraca ligação causada pelas interações de Van der Waals. Para iniciar o processo de dessorção, o sistema é estimulado pelo aquecimento ou pela liberação da pressão do sistema. Para um sistema de adsorção em baixas temperaturas, a adsorção física pode ocorrer, enquanto em altas temperaturas, a adsorção química é mais provável, e nos casos em que os adsorbatos, como o NH_3 , são altamente polares, ambos os fenômenos podem ocorrer simultaneamente. Além disso, por ser seletivo, a adsorção química ocorre de forma monocamada.

A adsorção física inclui interações de Van der Waals e atrações eletrostáticas. As forças de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto as forças eletrostáticas são cruciais apenas em estruturas não neutras ou iônicas, como zeólitas ou estruturas metal-orgânicas (MAHMODI et al., 2020; MAHMOODI; TAGHIZADEH; TAGHIZADEH, 2019) Por exemplo, a sorção superficial de pequenas moléculas bipolares, como água e amônia, contribui significativamente para a força eletrostática de até 1 kcal/mol. Assim, embora este tipo de adsorção possa ser considerado como adsorção física, devido à existência de atração eletrostática, o alto calor também confirma a presença de adsorção química. O princípio do adsorvente poroso é geralmente o mesmo e está sujeito aos mesmos fatores (DAS; MANDAL, 2019).

A adsorção química ou quimissorção, baseia-se na reação química que ocorre entre porções funcionais da superfície adsorvente e moléculas de adsorbato, seguida pela troca ou compartilhamento de elétrons, resultando em uma forte ligação química entre eles. A reação química, incluindo ligações covalentes, iônicas e de hidrogênio, ocorre na superfície do adsorvente e é considerada como adsorção de Langmuir.

O mecanismo de adsorção é realizado em três etapas consecutivas: (a) a transferência de moléculas contaminantes da solução em massa para os sítios ativos adsorventes; (b) a penetração da partícula contaminante na estrutura interna das partículas adsorventes e atingindo os pontos de adsorção, e (c) rápida fixação do adsorbato na superfície interna dos poros e canais (Figura 7). O terceiro estágio ocorre rapidamente com menor resistência durante a adsorção. Portanto, tem um impacto insignificante na taxa geral de adsorção e, conseqüentemente, a transferência de massa e a penetração intrínseca atuam como etapas determinantes na taxa de reação. A transferência de massa ocorre nos primeiros minutos do processo e a penetração das partículas leva várias horas, de modo que a taxa de adsorção é controlada pelas etapas a e b (ALIABADI; MAHMOODI, 2018; MAHMOODI et al., 2019).

Figura 7 – Processo de interação entre o adsorbato e o adsorvente



Fonte: adaptado de ((TRAN et al., 2017)

Durante o processo de adsorção, as espécies encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido a existência de forças atrativas, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (CLARK, 2010).

Estudos comparativos (Quadro 13) mostram que a adsorção física está relacionada a dissociação das espécies químicas adsorvidas, apresentam resultados favoráveis a baixas pressões, têm baixo calor de adsorção, baixa especificidade química, não apresenta transferências de elétrons, é um processo rápido e reversível, enquanto a adsorção química pode envolver a dissociação de espécies químicas, pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, possui alto calor de adsorção, alta especificidade, acontece com transferências de elétrons e ocorre de forma lenta e irreversível (RUTHVEN, 1984).

Quadro 13 – Comparação entre fisissorção e quimissorção

PARÂMETRO	ADSORÇÃO FÍSICA	QUIMISSORÇÃO
Forças	Físicas (fraca: Van der Waals)	Forças de ligação química e ligações covalentes
Especificidade	Inespecífico (fácil de liquefazer-se facilmente adsorvido)	Altamente específico
Calor de adsorção (Entalpia)	10 – 40 $Kj.mol^{-1}$ ~calor de condensação	40 – 400 $Kj.mol^{-1}$ ~ calor de reação
Número de camadas	Camadas multimoleculares como condensação	Camadas monomoleculares
Velocidade de adsorção	alta	Lento em T baixo e rápido em altura
Quantidade adsorvida	Significativo abaixo de T_c , pequeno acima de T_c	Pequena; geralmente dado por cinética
Reversibilidade (dessorção)	Fácil (vácuo, temperatura), reversível	Não é tão fácil (vácuo + mais alta temperatura), irreversível

Fonte: Adaptado de (KRÁLIK, 2014; BECKER et al., 2015; KENNEDY; MASEKA; MBULO, 2018)

Muitos parâmetros influenciam no processo de adsorção, quer seja ela física ou química. A natureza do adsorvente que envolve a área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do adsorvente, tamanho da molécula em relação ao tamanho dos poros, o grau de ionização das moléculas de adsorbato e a natureza do adsorbato, relacionado com a polaridade, tamanho da molécula e solubilidade e as condições operacionais como temperatura, pH e natureza do solvente. Dentre estes, os principais são: a área de superfície do adsorvente, aderência do adsorvente, tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, solubilidade do adsorbato, pH da solução e temperatura ((ALBATRNI; QIBLAWEY; AL-MARRI, 2022)

3.4.1 Área de superfície do adsorvente

Uma das propriedades mais importantes dos adsorventes é a sua superfície total. Geralmente materiais adsorventes têm muitos poros de forma esférica ou irregular. Entretanto, quanto menores forem as partículas dos adsorventes, maior será a superfície externa e porosidade também entram rapidamente em contato com a fase fluida, à maior taxa do processo e acúmulo de mais espécies (JUANG et al., 2018; SAMSUDIN et al., 2019). Entretanto, esta propriedade depende da presença de determinados grupos funcionais, como aminas, amidas, carboxilatos, grupos hidroxila, fosfatos entre outros que podem potencializar ou não a capacidade adsorptiva de determinados materiais (SUN et al., 2019).

3.4.2 Aderência dos adsorventes

A funcionalização das cadeias alquílicas com grupos etilenoglicol resulta em uma densidade mais alta, bem como em uma tensão superficial mais alta. Os valores de densidade e tensão superficial são discutidos em relação às interações intermoleculares e composição da superfície, conforme determinado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou XPS. As energias de adesão solvente/metal são importantes para entender os efeitos do solvente nas energias de adsorção que, por sua vez, são necessários para entender a catálise de fase líquida, eletrocatalise e outras tecnologias, como separações baseadas em adsorção e sensores químicos (BECKER et al., 2021).

3.4.3 Tamanho da partícula do adsorvente

Quanto menor o tamanho do adsorvente mais as moléculas de adsorbatos podem se difundir com facilidade e superar as barreiras de transferência de massa, ou seja, o sistema atinge o ponto de equilíbrio com maior facilidade e a capacidade total de adsorção pode ser obtida. Entretanto, adsorventes muito pequenos não são aplicáveis a todos os processos, como por exemplo, o uso como materiais para uma coluna empacotada, devido ao grande tamanho da gota de água residual nas colunas empacotadas (BECKER et al., 2021).

3.4.4 Tempo de contato

Outros parâmetros que afetam a adsorção são a interação de grupos funcionais entre a solução e a superfície do adsorvente. Para garantir que o processo de adsorção seja completado é necessário um tempo específico manter as interações de equilíbrio dentro de um intervalo de

tempo razoável. Caso o adsorvente e o adsorbato mantenham um contato pelo um período suficiente, é estabelecido um equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a quantidade de material residual no fluido. Os resultados mostram que ao aumentar o tempo de contato, a quantidade de adsorção aumenta em uma certa faixa, e na maioria dos casos permanece quase constante depois disso (SASAKI et al., 2014). Como resultado, a adsorção inicial pode ser atribuída à presença de muitos sítios de adsorção vazios disponíveis; à medida que o adsorbato é adsorvido nos sítios de adsorção das partículas do material, o número desses sítios diminui (KAUSAR et al., 2018; SILVA et al., 2020).

3.4.5 Solubilidade do adsorbato

O processo de remoção de contaminantes insolúveis ou pouco solúveis da água é mais fácil e de menor custo do que os agentes altamente solúveis. Conseqüentemente, a alta afinidade das moléculas polares em aderir às moléculas de água e permanecer em meio aquoso torna o processo de separação mais difícil e caro em comparação com os adsorbatos apolares. (BECKER et al., 2021).

3.4.6 Tamanho da molécula em relação ao tamanho dos poros

Moléculas com grandes tamanhos afetam a taxa de adsorção, haja vista, que elas podem não se difundir nos canais dos adsorbatos para atingir os sítios ativos, reduzindo a capacidade adsortiva da molécula. Materiais porosos são amplamente utilizados em reações químicas e processos de separação. O desempenho do material poroso em uma superfície interior especial é medido usando dados empíricos de adsorção de gás. A teoria de Bruner, Emmett e Teller é amplamente utilizada para medir a área de superfície específica de um material. A ideia básica da medição de superfície especial remonta à teoria de adsorção monocamada de Langmuir, que mais tarde foi transformada em um modelo de adsorção multicamada usando a teoria BET. Atualmente, o método BET é usado para determinar a área superficial específica de materiais porosos, incluindo materiais amorfos e cristalinos.

A maioria dos sólidos têm cavidades dentro de sua estrutura conhecidas como porosidade e são classificadas por seu tamanho, tipo e forma. A porosidade total compreende todos os poros do material obtidos a partir da razão entre o volume dos seus poros e o volume total do material. A porosidade efetiva ou útil consiste em cavidades interconectadas que são capazes de passar fluidos. Essa porosidade é obtida pela razão de do volume das cavidades ao volume total da matéria.

Para avaliação da porosidade, três parâmetros, área de superfície específica, volume e tamanho das cavidades, são considerados. A área superficial específica é a razão entre a área total do corpo poroso e sua massa e a porcentagem de porosidade é a razão entre o volume total das cavidades e o volume total do corpo.

A base para medir a porosidade e a área de superfície neste método é baseada na adsorção do adsorbato, de átomos ou moléculas em um líquido ou gás em contato com uma superfície sólida. Essa adsorção ocorre por forças de adesão. Se as condições forem tomadas para formar uma camada completa de moléculas adsorvidas na superfície, determinando a espessura média de uma molécula, a superfície ocupada por uma molécula pode ser calculada, então com base na quantidade de material adsorvido a área de toda a amostra da superfície pode ser medida. Os materiais mais adequados para este fim são gases ou vapores de alguns materiais que possuem pequenas dimensões moleculares e podem penetrar em poros de várias dezenas de nanômetros (SAVA GALLIS et al., 2017). A adsorção é medida a uma temperatura constante. A quantidade de adsorbato na superfície adsorvente é medida em diferentes pressões relativas. As isotermas de adsorção são relações matemáticas que mostram a quantidade de adsorbato na superfície (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; CHAN et al., 2017).

3.4.7 Grau de ionização das moléculas de adsorbato

O aumento do grau de ionização leva à geração de espécies de carga. Na maioria das vezes, adsorbatos com maior grau de ionização apresentam menor adsorção quando comparados aos adsorbatos neutros (PORTZ et al., 2018).

3.4.8 pH da solução

O pH é o fator mais importante no controle da distribuição de carga na superfície do adsorvente, nas espécies de adsorbato, no grau de ionização e no adsorbato. Tem efeito sobre diferentes espécies químicas presentes na solução e seus grupos funcionais e afetam a quantidade e o tipo de espécies de analitos que podem estruturar e carregar na fase sólida. O valor do pH pode afetar o equilíbrio do sistema (HAGHSERESHT; NOURI; LU, 2003; ROMERA et al., 2007).

Normalmente a redução do pH é proporcional à geração de carga positiva nos adsorventes que posteriormente melhoram a remoção do ânion, o que na maioria dos casos aumenta a quantidade de adsorção como resultado da neutralização das cargas negativas do nível de carbono, aumentando assim o nível de carbono utilizável e em solução ácida, pontos

específicos são ativados, o que desencadeia uma disputa entre prótons e íons metálicos pela superfície de sorção. Valores de pH mais altos podem danificar a estrutura do material adsorvente. Em cada sistema, as melhores condições de pH devem ser determinadas através da realização de testes. Além disso, o pH afeta diretamente a ionização de moléculas (por exemplo, um ácido ou base fraca) e, conseqüentemente, controla a adsorção (SONG; ZHANG; WANG, 2018; PRANDINI; RAHMAYANTI, 2020).

A capacidade adsorvativa também está relacionada com o valor do pH_{PCZ} do adsorvente e do pK_a do adsorvato. Assim, quando $pH > pK_a$, o adsorvato é catiônico, e quando $pH < pK_a$, o adsorvato é aniônico. Se $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do adsorvente é desprotonada ficando com carga superficial negativa. (GÜNDÜZ; BAYRAK, 2017)

3.4.9 Temperatura

A temperatura é um parâmetro crucial nas reações de adsorção, afetando principalmente a constante de velocidade de adsorção. De acordo com a teoria da adsorção, ela diminui com o aumento da temperatura e as moléculas adsorvidas anteriormente em uma superfície tendem a desorver da superfície em temperaturas elevadas (HORSFALL; SPIFF, 2005). Este aumento de temperatura também pode ocasionar aumento de energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004). Além disso, a temperatura afeta a solubilidade, densidade, difusão nos poros, causa expansões no adsorvente, possibilitando o acesso em diferentes poros e superfície e afeta o potencial químico do adsorvato, alterando a capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Outros dois efeitos do aumento da temperatura nos processos adsorvativos são: o aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, em decorrência da diminuição na viscosidade da solução e a alteração do estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (DOĞAN et al., 2006).

O aumento da temperatura também possibilita a desobstrução dos poros localizados no interior da estrutura do adsorvente possibilitando a entrada de moléculas maiores (DOĞAN et al., 2006).

Além disso, muitos processos físico-químicos aumentam sua velocidade de reação com o aumento da temperatura, com dependência identificada pela constante de velocidade de adsorção e o acompanhamento da capacidade de adsorção com o tempo de um determinado

adsorvente, em diferentes temperaturas, fornece as constantes de velocidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014),

3.4.10 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção está relacionada com a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em função do tempo e é influenciada pelas características químicas e físicas do adsorbato, do adsorvente, além das condições operacionais do processo estudado. A cinética envolve três etapas distintas:

- a. A transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente, que pode ser influenciada pela agitação e concentração do adsorbato, ou seja, o aumento da concentração do soluto potencializa a difusão de adsorbato da solução para a superfície do sólido.
- b. A difusão das moléculas do fluido para o interior dos poros do adsorvente e adsorção das moléculas da fase fluida na superfície do adsorvente. Esta fase depende diretamente da natureza das moléculas do fluido.
- c. Adsorção das moléculas da fase fluida na superfície do adsorvente, é determinante para adsorventes microporosos.

Os parâmetros cinéticos são importantes no processo de adsorção pois eles permitem a obtenção velocidade de adsorção, o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida do adsorbato e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido (HO & Mackay, 1999).

Os modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo e as etapas controladas do processo de adsorção, ou seja, descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente, que incluem transferências de massa e reações químicas. Dentre os modelos mais empregados nos estudos experimentais de adsorção estão os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-articula e Elovic.

3.4.11 Modelo de pseudo–primeira ordem

O modelo de pseudo–primeira ordem também conhecido como equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), sendo considerada uma das primeiras equações para adsorção em superfícies sólidas em sistemas de adsorção do tipo sólido–líquido, nos quais a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção livres. É usado para sistemas que apresentam soluto em uma solução líquida. Representado pela equação de Lagergren:

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

Onde:

q_e e q_t correspondem à capacidade de adsorção em mg/g no equilíbrio e no tempo;

k_1 é a constante de velocidade em 1/min.

t é tempo em min.

3.4.12 Modelo de pseudo – segunda ordem

No modelo de pseudo–segunda ordem a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios livre e mostra que a velocidade da reação depende a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio e representado pela equação (HO; MCKAY, 1999):

$$q_t = [(q_e)^2 k_2 t] / (1 + q_e k_2 t) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

q_e e q_t correspondem à capacidade de adsorção em mg/g no equilíbrio e no tempo;

t é tempo em min.

k_2 é a constante de velocidade de pseudo–segunda ordem em g/mg.min.

A constante k_2 baseia-se na premissa de que a quimissorção é a etapa limitante no processo cinético de adsorção, assim, a adsorção depende da capacidade adsorviva do sólido que é expressa através do número de sítios ativos disponíveis no adsorvente

3.4.13 Isotermas de adsorção

As isotermas relacionam a quantidade de adsorbato removida da fase aquosa e a quantidade de adsorbato remanescente no equilíbrio, a uma determinada temperatura constante, ou seja, indicam a capacidade de adsorção do adsorvente. Constituindo assim, requisito

importante em qualquer planejamento de sistema de adsorção, são representadas quantitativamente por meio de curvas.

O cálculo da quantidade de material adsorvido na superfície do adsorvente é representado pela equação 5.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

q: capacidade de adsorção do adsorvente (mg/L);

C_0 : concentração inicial (mg/L);

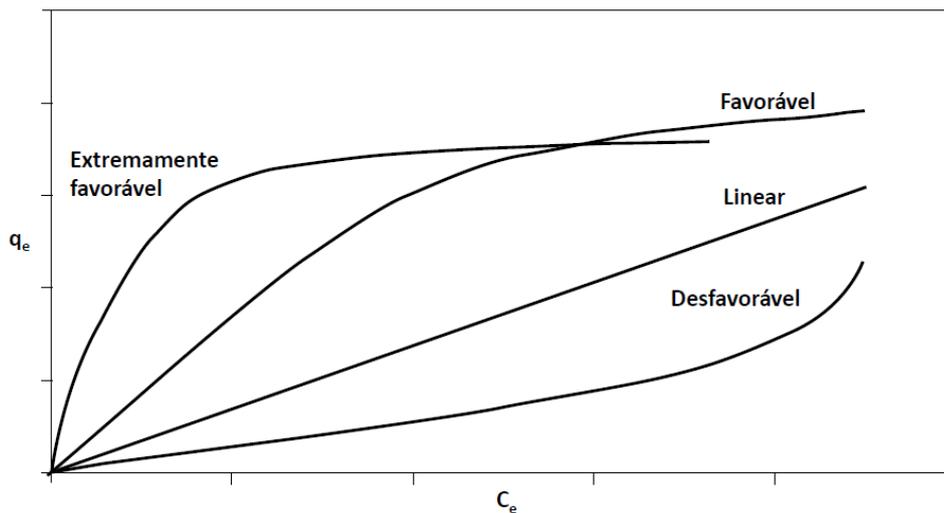
C_e : concentração no equilíbrio (mg/L);

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g).

As representações gráficas mais comuns das isotermas de adsorção (Figura 8), são denominadas linear, favoráveis, não favorável, extremamente desfavorável e irreversível. A isoterma linear representa uma relação de proporcionalidade entre a concentração do soluto adsorvido no adsorvente e a sua concentração na solução. Na condição favorável a isoterma indica uma remoção de quantidades relativamente altas de adsorbato, mesmo em baixas concentrações no fluido. A isoterma irreversível e a desfavorável indicam que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente não depende da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2014)

Figura 8 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: (NASCIMENTO et al., 2014)

O eixo das abcissas q_e corresponde a quantidade máxima de adsorbato retida no adsorvente no equilíbrio e no eixo da abcissa, C_e corresponde a concentração do adsorbato em equilíbrio na solução.

3.4.14 Modelos de isotermas

As isotermas de equilíbrio de adsorção relacionam a concentração de adsorbato na fase fluida e na fase sólida em uma determinada temperatura. Esta relação é representada por modelos matemáticos que correlacionam a quantidade adsorvida no equilíbrio com a solução. Os dois modelos mais utilizados nos estudos de adsorção são Langmuir e Freundlich, e suas maiores utilizações decorrem do fato de poder ser prevista a capacidade máxima de adsorção do material, no caso do modelo de Langmuir, a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais e da facilidade de utilização por ambos os modelos estarem em função de apenas dois parâmetros (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.14.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Sua utilização assume que a adsorção máxima é atingida quando as moléculas do adsorbato saturam a monocamada da superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). O modelo pressupõe que existe um número definido de sítios, os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) tem a seguinte representação matemática:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

3.4.14.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é a isotérmica mais antiga conhecida. Utilizada na avaliação da adsorção em superfícies heterogêneas (TZABAR; TER BRAKE, 2016) e conta com dois parâmetros, K_F e n onde n é considerado como um parâmetro que caracteriza a heterogeneidade da superfície ou seja avalia o grau de interação entre o adsorvato e adsorvente e quanto menor o valor de n maior a interação adsorvato/adsorvente. Determina a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, descreve a adsorção em multicamadas e sistemas heterogêneos. A forma não linear de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

q_e : é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente em mg/g;

C_e : é a concentração de equilíbrio em mg/L;

K_F : é a constante de Freundlich em mg/g;

$1/n$: é interpretado como um fator de heterogeneidade;

3.4.14.3 Isoterma de Redlich-Peterson

Este tipo de isoterma pode ser aplicado para sistemas homogêneos e heterogêneos e consiste em uma combinação dos elementos das equações de Freundlich e Langmuir e representa o equilíbrio de adsorção em uma elevada faixa de concentrações (REDLICH; PETERSON, 1959). A equação é definida por:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$$

Equação 6

Onde:

q_e : é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente em mg/g;

K_R : é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson em L/mg;

α_R : é a constante da isoterma de Redlich-Peterson em (L/mg) ^{β}

β : é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson;

C_e : é a concentração do adsorvato no equilíbrio mg/L

3.4.14.4 Isoterma de Sips

A isotérmica Sips é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich usada para prever o sistema de adsorção heterogêneo e superar a limitação da concentração crescente de adsorbato associada à isoterma de Freundlich. A equação de Sips é semelhante à equação de Freundlich, mas tem um limite finito quando a concentração é suficientemente alta. Em baixas concentrações de adsorvato a equação se reduz à isotérmica de Freundlich; enquanto em altas concentrações ele prevê uma monocamada adsorção de maneira semelhante à isoterma de Langmuir (TZABAR; TER BRAKE, 2016).

A isoterma de Sips (SIPS, 1948) deve ser usada para descrever apenas sistemas de adsorção de monocamada más, a adsorção multicamada pode ocorrer em altas pressões. A equação de Sips é definida por:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_S C_e^{m_s}}{1 + K_S C_e^{m_s}}$$

Equação 7

Onde:

q_e : é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg/g

C_e : é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg/L;

q_{m_s} : é a quantidade máxima de adsorção de Sips em mg/g;

K_S : e a constante de equilíbrio de Sips em L/mg;

m_s : o expoente do modelo Sips, com valor máximo igual a 1

3.4.15 Estudos termodinâmicos

Em sistemas de adsorção sólido-líquido, a estimativa dos parâmetros termodinâmicos é essencial. Em geral, a termodinâmica de adsorção é estudada pela estimativa da variação de energia livre de Gibbs (ΔG^0) que é uma grandeza que mede o total de energia disponível para realização de trabalho útil em condições de temperatura e pressão constantes, a variação de entalpia (ΔH^0) que corresponde a medida da quantidade de calor absorvida ou liberada por um sistema, sob pressão constante e variação de entropia (ΔS^0) que mede o grau de desordem das partículas em um sistema (CRINI; BADOT, 2008).

O efeito da temperatura na capacidade do adsorvente depende do tipo de adsorvente aplicado e das condições experimentais. Dependendo do processo ter natureza endotérmica ou exotérmica, a temperatura pode alterar o equilíbrio de adsorção (WU et al., 2016; BUDI; STIPP; ANDERSSON, 2018; CHOWDHURY et al., 2018; NGUEAGNI et al., 2020). As mudanças de entalpia de adsorção são semelhantes às reações de cristalização, que não alteram os processos de adsorção em pequenas temperaturas. O impacto da temperatura na sorção de materiais solúveis em sólidos é menor do que a adsorção em gases. Energia livre de Gibbs, entalpia e parâmetros de adsorção de entropia são os fatores úteis para descrever o mecanismo de adsorção. Os valores negativos da energia livre (ΔG^0) representam a natureza espontânea da adsorção e os valores positivos da variação de entalpia (ΔH^0) indicam a natureza endotérmica do processo adsorvente. A relação entre a variação de energia livre de Gibbs (ΔG^0), temperatura e constante de equilíbrio K_a é (Equação 1) (ALIABADI; MAHMOODI, 2018; DAS; MANDAL, 2019). O valor positivo de entropia (ΔS_0) mostra o aumento do grau de sítios ativos livres na interface sólido-líquido durante a adsorção de espécies.

De acordo com as leis da termodinâmica, a mudança padrão na energia livre de Gibbs (ΔG°) é calculada diretamente a partir da Eq. 8

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{Eq}^\circ \quad \text{Equação 8}$$

Após a reorganização, a Equação 8 torna-se:

$$K_{Eq}^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad \text{Equação 9}$$

Assumindo que ΔH° e ΔS° são independentes das temperaturas, a relação entre o parâmetro ΔG° e os demais (ΔH° e ΔS°) é expressa da seguinte forma:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 10}$$

Depois que a Equação 8 foi substituído na Equação 9, a forma não linear da equação de Van't Hoff foi obtida como Equação 11 (LIMA; GOMES; TRAN, 2020) . Neste caso, as mudanças padrão na entalpia (ΔH°) e na entropia (ΔS°) foram calculadas diretamente a partir da Equação 11. A Equação 12 é conhecida como equação linear de Van't Hoff (Equação 12). A partir desta forma linear, ΔH° e ΔS° foram obtidos a partir da inclinação e interceptação do gráfico de \ln contra $1/T$ (Eq. 12), respectivamente.

$$K_{Eq}^\circ = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad \text{Equação 11}$$

$$\ln K_{Eq}^\circ = \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

K_{Eq}° é a constante de equilíbrio;

R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K);

T é a temperatura em K.

ΔH é a mudança na entalpia (kJ/mol)

ΔG é a energia livre de Gibbs (kJ/mol)

ΔS é a mudança na entropia (kJ/mol. K)

Usando a equação de Vant't Hoff (Equação 12) para construção do gráfico $\ln K_c \times 1/T$, com valores dos dados experimentais da temperatura e da constante de equilíbrio, que permite a obtenção dos valores de ΔH^0 e ΔS^0 , que correspondem respectivamente ao coeficiente angular $\left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)$ e coeficiente linear $\left(\frac{\Delta S^0}{RT}\right)$ do gráfico, o valor de ΔG^0 é obtido pela diferença dos coeficientes dada pela Equação 10.

A partir desses parâmetros, é possível verificar se a adsorção é favorável, espontânea, endotérmica ou exotérmica. É possível obter informações sobre a desordem na interface sólido-líquido durante a adsorção. Além disso, é possível inferir sobre a natureza da adsorção, ou seja, fisissorção ou quimissorção, e verificar se a operação é controlada por entalpia ou entropia (RUTHVEN, 1984; DOTTO et al., 2016). Deste modo, o cálculo correto dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é fundamental.

Além disso, a temperatura exerce grande influência nos processos de adsorção, pois ela é responsável pela agitação das moléculas do sistema a nível microscópico e além de interferir nas forças de atração e repulsão entre as espécies presentes na solução e o adsorvente.

Após a correta estimativa dos parâmetros termodinâmicos, algumas informações importantes sobre a adsorção podem ser obtidas. Por exemplo, os valores negativos de ΔG^0 , mostram um processo espontâneo e favorável. Quanto maior a magnitude de ΔG^0 , mais favorável e espontânea será a adsorção. Valores negativos de ΔH^0 indicam um processo exotérmico, enquanto valores positivos de ΔH^0 indicam um processo endotérmico. A magnitude de ΔH^0 pode dar uma ideia sobre as interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato. A fisissorção, como as interações de van der Waals, geralmente é inferior a 20 kJ/mol, e a interação eletrostática varia de 20 a 80 kJ/mol. As forças de ligação de quimissorção podem ser de 80 a 450 kJ/mol. Em relação ao ΔS^0 , valores negativos mostram que a aleatoriedade diminui na interface da superfície sólida durante a adsorção, e valores positivos sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorbato-adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Finalmente, se ΔH^0 contribui mais que $T\Delta S^0$ para encontrar valores negativos de ΔG^0 , a adsorção é um processo controlado por entalpia; caso contrário, se $T\Delta S^0$ contribui mais que ΔH^0 , a adsorção é um processo controlado por entropia (BERGMANN; MACHADO, 2015).

3.4.16 Regeneração do adsorvente.

A dessorção é a liberação de uma substância de outra, seja da superfície ou através da superfície. A dessorção pode ocorrer quando uma situação de equilíbrio é alterada. A regeneração de adsorventes é um importante processo necessário para aplicações industriais, devido ao seu valor econômico e de aprimoramento, para que possam ser reutilizados em sucessivos ciclos de adsorção-dessorção (MISSAU; BERTUOL; TANABE, 2021a).

Durante a regeneração de adsorventes produzidos a partir de resíduos, ele pode ser recuperado usando o princípio dessorção (Jia et al. 2013; Wang et al. 2015), além disso para um processo completo de adsorção/dessorção, a dessorção é considerada como um passo imprescindível para a regeneração do material de adsorção. Se um adsorvente não apresentar alta eficiência de dessorção, dificilmente poderá ser usado em aplicações industriais (KYZAS; LAZARIDIS; KOSTOGLU, 2014; MALEKBALA et al., 2015). Além disso, o adsorvente por ser de baixo custo pode ser descartado no solo logo após a primeira execução em alguns processos industriais. Um processo de dessorção pode não apenas garantir a regeneração do adsorvente, mas também evitar a poluição secundária que leva ao abandono do adsorvente carregado com poluentes orgânicos ou inorgânicos. Portanto, o processo de dessorção simples e eficiente tem um enorme potencial na aplicação industrial (XING et al., 2017).

Em detrimento da importância do processo de dessorção na otimização da utilização de adsorventes produzidos a partir de resíduos, pesquisas acerca da temática da dessorção tem sido desenvolvidas e tem sido estudadas duas categoria principais de dissolventes: orgânicos e inorgânicos (GUPTA; MITTAL; GAJBE, 2005; MITTAL et al., 2009).

Deste modo, o Quadro 14 apresenta alguns eluentes usados com adsorventes de corantes orgânicos e inorgânicos.

Quadro 14 – Eluentes usados para dessorção de corantes

CORANTE UTILIZADO	NATUREZA DO CORANTE	ELUENTE	REFERÊNCIA
Amarelo de quinolina quanto o vermelho do Congo	Ácida	NaOH	(GUPTA; MITTAL; GAJBE, 2005; MITTAL et al., 2009)
Diferentes corantes	Orgânico	Solvente A (metanol, clorofórmio, água na proporção de 1:1:1) e solvente B 50% metanol	(ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002)
Azul de metileno	-	Etanol e acetoneitrila	(HE et al., 2013)
Corantes reativos hidrolisados	-	etanol-água proporção 4:6	(HANG; HE, 2014)
Laranja ácido 7, Ponceau 2R e RhB	Hidrofílicos e hidrofóbicos	etanol-água	(XING et al., 2016)
Vermelho congo	ácida	NaOH	(DAI et al., 2020)
Tartrazina	-	NaOH como agente dessorvente e soluções de HCl como o agente de ativação	(SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018)
Alaranjado de metila	-	NaOH	(MILAGRES, 2019)
Azul de metileno	-	NaOH	(SHELKE; JOPALE; KATEGAONKAR, 2022)
Azul de metileno	-	etanol	(MIRANDA et al., 2014)
Azul de metileno	-	H_2O_2	(KIM et al., 2013)

Fonte: (AUTOR, 2022)

3.4.17 Remoção dos corantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM).

Vários métodos de tratamento como coagulação (NI et al., 2020), separação por membrana (HOU; LU; REN, 2016), oxidação avançada (HEO et al., 2019), fotodegradação (PAVA-GÓMEZ; VARGAS-RAMÍREZ; DÍAZ-URIBE, 2018), eletroquímico (GAO et al., 2019) e métodos biológicos (ZHANG et al., 2019) são usados para tratar as concentrações de emissão de efluentes de corante azo. No entanto, esses métodos têm várias desvantagens, como altos custos operacionais, remoção incompleta de corantes, alta necessidade de energia e produção de subprodutos. Devido à sua simplicidade, facilidade de operação e ampla gama de disponibilidade e eficiência do adsorvente, a adsorção ainda é considerada o método mais vantajoso, e materiais como óxido de manganês (PARGOLETTI et al., 2019), sílica (MOBARAK et al., 2019), cátodo Co_3O_4 (GAO et al., 2020), e biomassa modificada (QU et al., 2019) têm sido amplamente utilizados como adsorventes para a remoção de corantes azo e este trabalho propõe a utilização de hidróxidos duplos para a remoção dos corantes Alaranjado de Metila e Azul de metileno

Dentre as inúmeras técnicas utilizadas para remoção de corantes Alaranjado de metila, a adsorção tem sido identificada como sendo uma das mais favoráveis devido a características como sua simplicidade de projeto e operação, sensibilidade indiferente a substâncias tóxicas e baixo custo operacional (INCE; KAPLAN INCE, 2017). Os adsorventes mais utilizados podem ser classificados, com base em sua composição química, em biosolventes, carvão ativado, biocarvão, argilas e minerais, polímeros e resinas, nanopartículas e compósitos (IWUOZOR et al., 2021). O Quadro 15 reúne alguns dos materiais mais utilizados para adsorção dos corantes MO e MB.

Quadro 15 – Principais materiais utilizados na literatura para adsorção de MO e MB

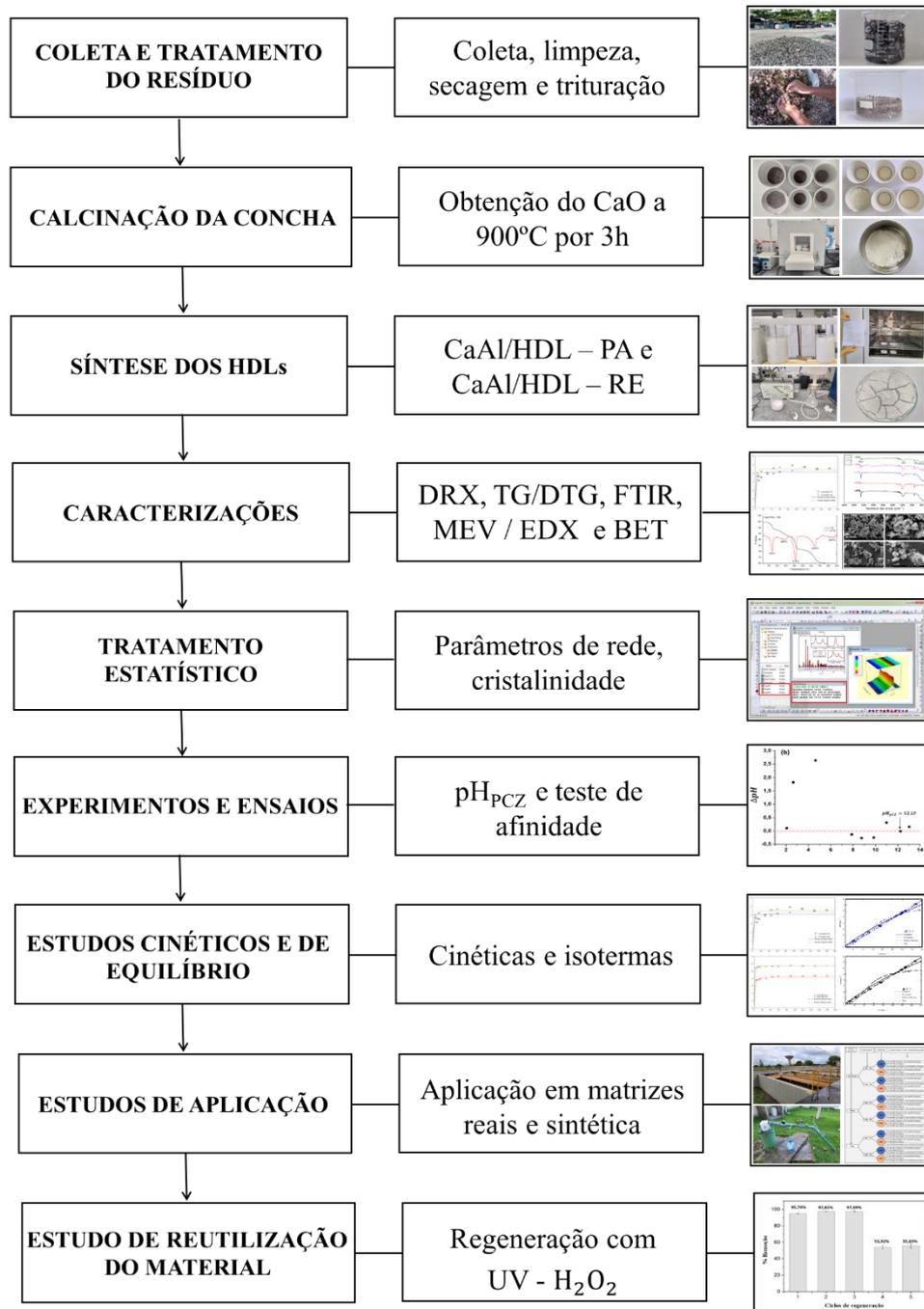
TIPO DE CORANTE	ADSORVENTE UTILIZADO	NATUREZA DO CORANTE	REFERÊNCIA
Azul de metileno	fibra de palmiste	Ácido	(EL-SAYED, 2011)
Azul de metileno	Resíduo albedo	Ácido	(SILVA et al., 2020)
Azul de metileno	HDLs	Ácido	(ZUBAIR et al., 2017)
Azul de metileno	Nano compósito de estrutura	Ácido	(MAHMOODI et al., 2019)
Azul de metileno e Alaranjado de metila	nano catalisadores de ZnO modificados	Ácido	(WAGHCHAURE, 2022)
Alaranjado de metila	nanotubos de haloisita e nanotubos de crisotila	Ácido	(WU et al., 2021)
Alaranjado de metila	Ca/Al - HDL	Ácido	(ZHANG et al., 2012a)
Alaranjado de metila	Cascas de mexilhões calcinadas	Ácido	(EL HADDAD et al., 2014)
Alaranjado de metila	argila modificada	Ácido	(KAUSAR et al., 2018)

Fonte: (AUTOR, 2022)

4 METODOLOGIA

A metodologia consistiu nas etapas de coleta do material *in natura*, resíduo de *Mytella falcata* (RMF), calcinação da concha e obtenção do óxido de cálcio, síntese dos HDLs, caracterizações dos materiais produzidos, experimentos e ensaios e tratamentos estatísticos dos dados e testes de afinidade (Figura 9).

Figura 9 – Etapas metodológicas

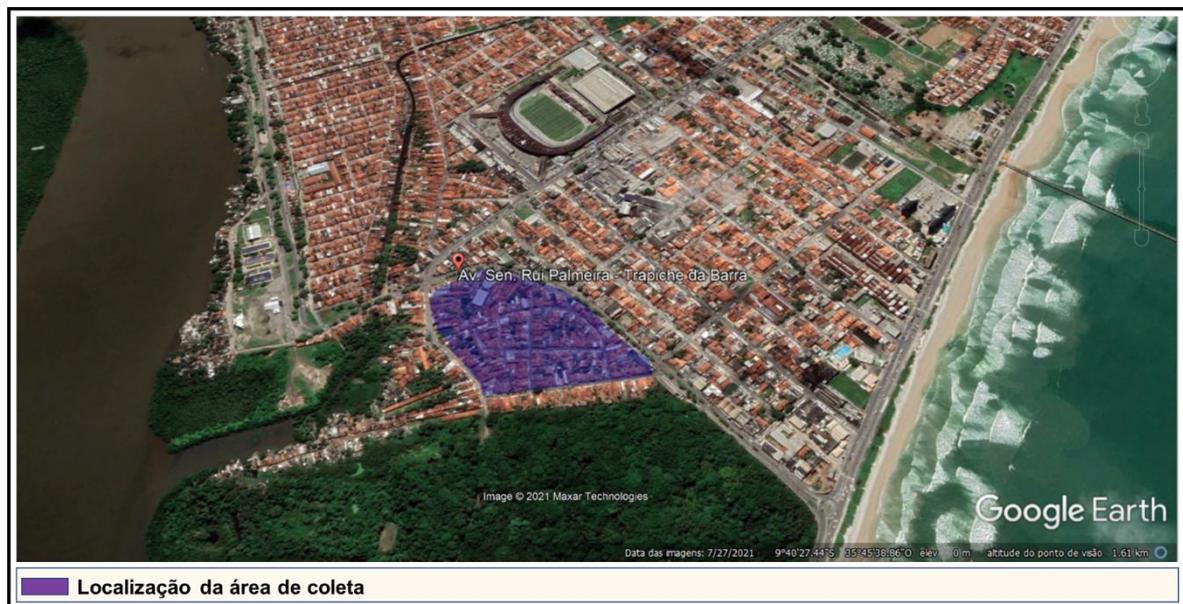


Fonte: (AUTOR, 2022)

4.1 Localização da área de coleta e tratamento dos resíduos

As conchas foram coletadas na avenida Senador Rui Palmeira, bairro do trapiche na cidade de Maceió, Alagoas, na comunidade denominada Sururu de Capote com latitude 9°40'26.05"S e longitude 35°45'40.72"O (Figura 10). Esta região está localizada entre o complexo estuarino lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM) e a Praia do Pontal, Oceano Atlântico. O CELMM abriga um dos principais estuários do Brasil com relevantes impactos econômicos, sociais e ambientais, sendo um sistema altamente produtivo onde se desenvolve uma série de organismos importantes como fonte de alimento para o homem, dentre eles estoques naturais de mexilhões da espécie *Mytella falcata* (SOUZA et al., 2004).

Figura 10 – Localização da área de coleta situada entre a lagoa Mundaú e praia do Pontal



Fonte: (AUTOR, 2022)

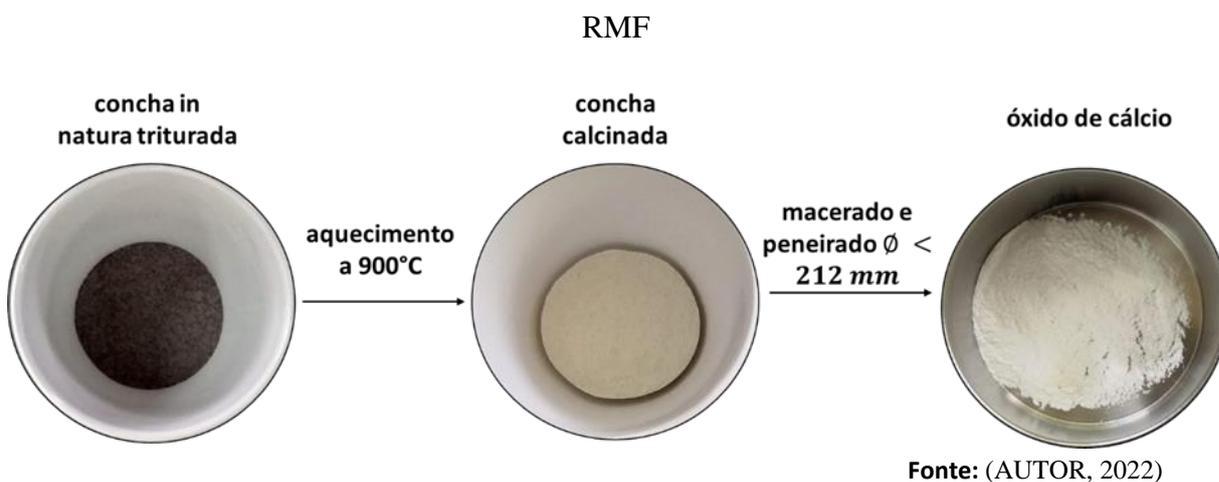
No Laboratório de Processos – LAPRO, da Universidade Federal de Alagoas, as conchas foram lavadas com água para retirar os resíduos orgânicos, lama e areia depositados em suas superfícies, seguindo de secagem em estufa a 60° C por 8h. Posteriormente, o material foi triturado em um liquidificador industrial até atingir a granulometria com diâmetro de partícula ($\emptyset \leq 0,212 \text{ mm}$), utilizando uma peneira ASTM 70 Mesh/Tyler 65 com abertura de 0,212mm e tela em inox.

4.2 Calcinação da concha de *Mytella falcata*

Após o processo de trituração, foram realizadas 6 campanhas de calcinação a uma taxa média de 15° C/min, cada uma com aproximadamente 74,53g distribuídas equitativamente em

seis cadinhos de fusão em porcelana F/A, os cadinhos (Unilab) tinham capacidade de 35 mL, diâmetro superior 38 mm, diâmetro inferior de 21 mm. O equipamento utilizado foi um forno mufla digital com microprocessador com 7 rampas e 7 patamares, capacidade 1,8L, dimensões 15x10x12cm, 220 Volts, modelo SP-1200DRP7/B, após a calcinação e posterior tempo de resfriamento das amostras, elas foram trituradas até uma granulometria menor com diâmetro de partícula de 0,212 mm (Figura 11).

Figura 11 – Etapas do processo de obtenção do CaO – RE a partir da



A metodologia de calcinação foi adaptada de Laskar et al., 2018, realizada a temperatura de 900° C, com trituração do RMF utilizando um liquidificador industrial com cinco velocidades e potência de 900W.

4.3 Sínteses dos Hidróxidos Duplo Lamelares de cálcio e alumínio (CaAl/HDL)

A síntese do compósito foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável, com adaptações do método adotado por Milagres et al., (2017) através de diversos experimentos de tentativa e erro. Nesta, diferente da metodologia realizada por Milagres et al (2017), o reagente Carbonato de Cálcio foi substituído por Óxido de cálcio. Foram realizadas duas sínteses para obtenção do CaAl/HDL, a primeira usando como reagentes óxido de cálcio e cloreto de alumínio comerciais (CaAl/HDL – PA) e a segunda substituindo o óxido de cálcio comercial pelo óxido de cálcio produzido a partir da concha calcinada de *Mytella falcata* a 900° C durante 3h (CaAl/HDL – RE). Ambas conduzidas com o mesmo procedimento metodológico e os parâmetros tempo de agitação, velocidade de rotação, tempo e temperatura de secagem são apresentados no Quadro 16.

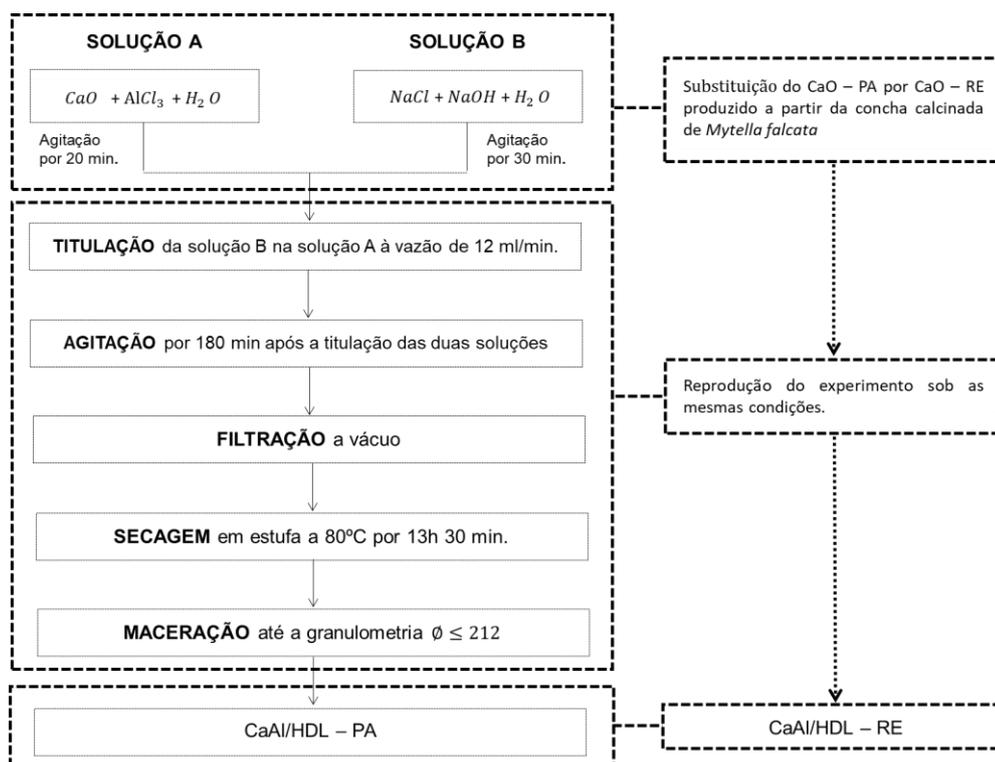
Quadro 16 – Parâmetro de síntese dos compósitos CaAl/HDL – PA e Canal/HDL – RE

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
Tempo de agitação da solução A	min	20
Tempo de agitação da solução B	min	30
Velocidade de agitação	rpm	350
Tempo de agitação durante a titulação	min.	50
Tempo de agitação após a titulação	min	180
Tempo de secagem	h	13,5
Temperatura de secagem	°C	80
Tempo total de filtração	min	10
Tempo total do experimento (h)	h	17,8

Fonte: (Autor, 2021)

A metodologia foi composta pelas etapas de preparação das soluções, titulação, agitação, filtragem, secagem e maceração (Figura 12). A ordem de utilização dos reagentes e soluções, mais eficiente diante das outras testadas no laboratório, está disposta no fluxograma abaixo com particular destaque para a preparação das soluções A e B, onde a solução B foi titulada sobre a solução A por apresentar composição homogênea e não causar nenhuma retenção de seus componentes na válvula da proveta.

Figura 12 – Metodologia de produção do CaAl/HDL – PA e do CaAl/HDL – RE



Fonte: (AUTOR, 2022)

Todas as soluções para síntese do CaAl/HDL – PA foram preparadas com reagentes de grau analítico e a água utilizada passou primeiramente pelo processo de destilação e posterior deionização. Foram produzidas duas soluções, A e B, inicialmente foi preparada a solução B onde adicionou-se em um béquer de 1000 mL, 600 mL de água, 11,00 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 8,0356 g de cloreto de sódio (NaCl). A mistura foi agitada por 20 min a 350 rpm. Nesta primeira etapa, tanto o composto CaAl/HDL – PA quanto o CaAl/HDL – RE utilizaram as mesmas substâncias, nas mesmas proporções. A preparação das soluções A e B, na ordem em que foi apresentada, e os parâmetros de tempo foram obtidas para este trabalho por meio de testes em laboratório.

Para preparação da solução A foram pesados 11,0992 g de óxido de cálcio (CaO) e 6,0356 g de cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$). Em um Béquer com volume 1000 mL foi adicionado 200 mL de água e a massa de CaO – PA, enquanto a solução era agitada a 350 rpm, posteriormente a massa de cloreto de alumínio foi adicionado e deixada em agitação por 30 min. Nesta segunda etapa, o composto CaAl/HDL – PA foi produzido com componentes comerciais conforme descrito. Quanto ao CaAl/HDL – RE foram utilizados os mesmos reagentes e nas mesmas proporções, substituindo o CaO – PA pelo CaO – RE. O Quadro 17 apresenta a fórmula química, procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados para a preparação de CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE.

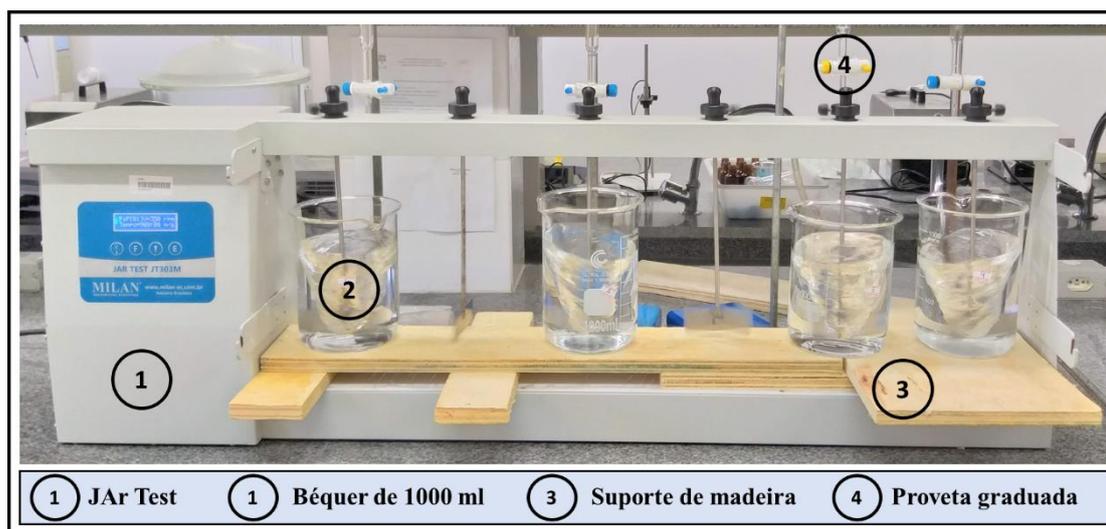
Quadro 17 – Reagentes empregados na síntese dos HDLs

REAGENTES	FORMULAÇÃO / ESPECIFICAÇÃO	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Oxido de Cálcio	CaO	Vetec Química Fina LTDA®	≥ 95%
Oxido de Cálcio da concha de <i>M falcata</i>	CaO	LaPro	Não definida
Cloreto de Alumínio hexahidratado	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Neon Reagentes Analíticos®	≥ 95%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Ohemis®	P.A.
Cloreto de sódio	NaCl	Dinâmica®	≥ 99%

Fonte: (AUTOR, 2022)

Após a produção das duas soluções, a solução B foi titulada sobre solução A, utilizando uma proveta graduada de 60 mL, a uma taxa de 12 mL/min. Finalizada a titulação dos 600 mL da solução B, a nova solução A+B, ficou sob agitação constante a 350 rpm por 180 min. Todas as etapas que necessitaram passar por agitação foram realizadas a 350 rpm, utilizando um Jar Test JT303M da Milan®3 adaptado com 4 béqueres de vidro graduado de 1000 ml e suporte de madeira projetado para otimizar o processo de agitação (Figura 13) .

Figura 13 – Equipamento adaptado para realização das sínteses



Fonte: (Autor, 2021)

Após os 180 min de agitação as amostras passaram pelo processo de filtração com a utilização de um conjunto formado por um funil de Büchner em porcelana com volume de 400 mL, acoplado a um frasco Kitasato com saída lateral de vidro de 500 mL com diâmetro inferior de 105 mm, diâmetro superior de 36 mm e altura de 180 mm, conectado a uma bomba de vácuo LT 25 BV com tensão de 220 V e frequência 50/60Hz da Limatec, por meio de uma mangueira de silicone.

Finalizada a filtração, a amostra de cada um dos béqueres foi condicionada em placas de Petri de vidro de 150 x 25 mm fabricada pela Uniglas ETQ, posteriormente as quatro placas foram levadas para secagem a 80° C por 13h e 30 min em uma estufa digital de secagem e esterilização com faixa de temperatura entre 5° C e 250° C, com capacidade 30 L e dimensões externas (A x L x C) 52 x 42 x 39 cm e 3 Bandejas, Bivolt, Modelo SP-100/30. Finalizado o tempo e secagem as amostras foram postas para esfriar em um dessecador de vidro, com perolas de sílica em ambiente a vácuo por 3h.

Por fim, após a secagem e resfriamento, as amostras foram maceradas em um almofariz com pistilo em porcelana de 180 mL e 103 mm de diâmetro e homogeneizadas a granulometria com o uso de uma peneira ASTM 70 Mesh/Tyler 65 com abertura de 0,212mm e tela em inox.

4.4 Caracterizações

Os compostos CaAl/HDL – PA, CaAl/HDL – RE, CaO – PA, CaO – RE e RMF foram caracterizados por DRX, EDX, FTIR, MEV-EDS, BET/BJH, e ponto de carga zero (PCZ). As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas em uma termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de

aproximadamente 10 mg, a uma razão de aquecimento 10° C/min na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min.

As análises Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) foram realizadas no Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu, referência EDX - 7000/8000, em atmosfera à vácuo, com colimador de 10 mm e corpo da amostra em polipropileno. As caracterizações foram realizadas pelo método de pesquisa no equipamento realizando a busca pelos elementos químicos sódio (Na), alumínio (Al), cloro (Cl) e cálcio (Ca).

As caracterizações por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic). O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JSM – 6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As amostras para realização do EDS foram polvilhadas em cima de fita dupla face condutora de carbono. Para as imagens, as amostras foram recobertas com material condutor, ouro, usando o Sistema para deposição de filmes de ouro, Desk V, Denton Vacuum LLC, Moorestown, New Jersey, USA.

Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET) para realização das medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção da área superficial e volume microporoso das amostras foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, a -196° C e anteriormente desgaseificadas por 12 h, sob vácuo (2 µm de mercúrio) a 350° C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra.

A área superficial específica (ABET) foi calculada pelo método BET. A área superficial externa (AExt), área microporosa (AMicro) e volumes microporoso (VMicro) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros (VT) foi calculado pelo método BET single-point em $P/P_0 = 0,1$. O volume mesoporoso é igual à diferença entre o volume total de poros e o volume microporoso ($VMeso = VT - VMicro$). A distribuição de tamanho dos poros foi obtida a partir do ramo de adsorção da isoterma pelo método BJH.

Para a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) os espectros foram obtidos em Espectrômetro Shimadzu, modelo PRESTIGE 21, com resolução de 4 cm^{-1} , realizando 50 varreduras por amostra na faixa espectral de 4000 – 400 cm^{-1} , utilizando partículas de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais no Instituto de Física da UFAL.

A Difração de Raio X (DRX) para obtenção dos difratogramas utilizou um difratômetro de raio-X modelo DRX – 7000 da marca Shimadzu, usando radiação Cu- α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), sob corrente contínua de 30 mA, tensão de 40 kV, variação angular de 3° a 80° (2θ), com velocidade de varredura de 2° C/min de forma contínua. Os picos de difração foram identificados por meio do banco de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Com os dados de DRX foram determinados os dos parâmetros de rede, cristalinidade e tamanho do cristalito. Cada elemento, ao crescer em uma estrutura cristalina, apresenta propriedades próprias decorrentes de suas características eletrônicas e atômicas como parâmetro de rede, distância interplanar, cristalinidade e tamanho do cristalino, que apresentam picos específicos nos espectros de DRX.

Utilizando os dados obtidos pela caracterização de Difração de Raio – X, pode-se identificar a distância interlamelar (d), a distância do plano basal (c) e a distância entre dois cátions em uma mesma lamela dos compostos tipo CaAl/HDL (RAKI, BEAUDOIN, MITCHEL, 2004; SHAFIEI et al., 2012). O Quadro 18 apresenta a relação entre os planos cristalinos identificados na caracterização de DRX e os parâmetros de rede obtidos para ambos os materiais.

Quadro 18 – Cálculo dos parâmetros de rede a partir dos dados de DRX

PARÂMETRO	PLANOS CRISTALINOS	DESCRIÇÃO
a	$2 \times d_{101}$	Distância entre dois cátions numa mesma lamela do HDL-CaAl
c	$d_{002} + 2 \times d_{004}$	Distância do plano basal do HDL-CaAl
d	d_{002}	Distância entre as lamelas do HDL-CaAl

Fonte: (AUTOR, 2022)

O cálculo dos parâmetros a, c e d foi realizado a partir da equação de Bragg (Equação 13), na qual foi possível calcular os valores de distância interplanar (d_{hkl}) utilizando, diretamente na equação, os valores de θ obtidos experimentalmente (ROCHA, 2015).

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta \quad \text{Equação 13}$$

Onde os valores dos ângulos 2θ (graus) para obtenção da distância interplanar (d_{hkl}) dos sistemas binários à base de CaAl/HDL devem ser obtidos a partir da difração de raios X.

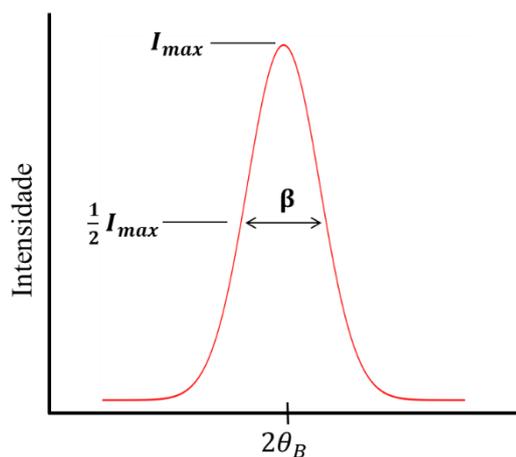
Outras informações possíveis de ser obtida por meio dos dados fornecidos pelos espectros de DRX é o tamanho médio de cristalito e a cristalinidade. Propriedades químicas e

físicas dos materiais policristalinos podem ter uma influência relacionada diretamente ao tamanho médio dos cristais, que está associada a fração de átomos expostos aos reagentes (dispersão), ou seja quanto menor o tamanho de cristalitos, maior a dispersão (BANDEIRA, 2011). Deste modo, o tamanho médio de cristalito (D), calculado pela equação de Scherrer (Equação 14) (PATTERSON, 1939), pode ser usado como um indicativo de cristalinidade.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad \text{Equação 14}$$

As constantes k , λ representam, respectivamente, o fator de forma e o comprimento de onda da radiação $k\text{-}\alpha\text{Cu}$. O fator de forma k geralmente equivale 0,9 para nanopartículas esféricas e o λ equivale 0,15405 nm (HINDELEH, 1980; AGOSTMO, 1992; BURTON et al., 2009). Assim, os tamanhos de cristalitos (D) das amostras de ambos os compostos produzidos neste trabalho foram obtidos, utilizados os dados dos experimentos de difração de raios-X. A equação descreve uma relação simples entre a largura a meia altura do pico de difração (FWHM) definida pelo parâmetro β (Figura 14), o ângulo de Bragg (θ_B) e o comprimento de onda dos raios-X (λ).

Figura 14 – Largura da meia altura do pico de maior intensidade



Fonte: (Autor, 2021)

Essa equação é bastante usada na caracterização de materiais porque algumas propriedades físicas desses dependem do tamanho do cristalito (MIRANDA, 2017).

O grau de cristalinidade de uma amostra pode ser determinado por métodos calorímetro como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA), análise por absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ou técnicas de difração de raios X (DRX). Neste trabalho foi adotado o DRX.

A cristalinidade é geralmente definida como o nível de ordem da estrutura ou perfeição do cristalito (THE, 2009). Para sólidos de estrutura em camadas, o tamanho do cristalito e / ou defeitos de empilhamento de camadas são os principais fatores que afetam sua cristalinidade (OKADA et al., 2008). A quantificação da cristalinidade de uma amostra por DRX pode ser realizado pela utilização de um método comparativo com o objetivo de determinar a cristalinidade relativa (CR%). Deste modo, a partir da razão entre a área da curva sobre os picos cristalinos (A_C) e a área de todos de todos os picos cristalinos e amorfos (A_T), conforme equação 1. Estas áreas referem-se à intensidade integral que pode ser a área da contagem abaixo do pico e acima da linha de base ou o produto da altura do pico versus a largura do mesmo à meia altura. O cálculo percentual da cristalinidade é (Equação 15), foi realizado a partir dos dados de DRX do material.

$$CR(\%) = \frac{A_C}{A_T} \quad \text{(Equação 15)}$$

Normalmente, a utilização da intensidade dos picos pode ser utilizada de forma satisfatória para calcular o percentual de cristalinidade por difração de raios X, contanto que os cristais que serão objeto desta análise sejam maiores que 0,3 micrometros. Abaixo disso, em decorrência do efeito de dispersão dos cristais menores que 0,3 μ ., ocorre o alargamento do pico de difração. Uma limitação desse método decorre da sobreposição de picos que podem interferir na análise quantitativa.

4.5 Potencial de carga zero

Tomando como referência a metodologia adotada por Henrique et al. (2020). com intuito de determinar o pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), dos materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE, inicialmente foram pesadas massas de 0,05g de cada um dos HDLs. Em seguida as massas foram adicionadas em 20 mL de NaCl a 0,1 mol.L⁻¹, sempre em triplicata. Os pHs foram ajustados para os valores iniciais de 1,9; 2,6; 4,5; 5,0; 7,7; 8,5; 11,9; 12,5 usando soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. As amostras foram colocadas sob agitação a 140 rpm, a temperatura ambiente durante 48 horas e em seguida foram centrifugadas e o pH dos sobrenadantes foram aferidos. O pH_{PCZ} de cada material foi determinado plotando-se o gráfico $\Delta pH \times pH$ inicial, correspondendo ao ponto em que esta variação foi igual a zero.

4.6 Testes de afinidade

Com base na literatura acerca de contaminantes com afinidade com hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita, também, da disponibilidade deles no laboratório de pesquisa,

foram testados os contaminantes Safranina, 17-alfa-metiltestosterona, Verde malaquita, Rodamina B, Violeta cristal, Negro de eriocromo T, Safranina, Azul de metileno, Alaranjado de metila, (Quadro 19).

Com o objetivo de avaliar o potencial de adsorção dos materiais produzidos a partir dos resíduos de *Mytella falcata* foram realizados testes de afinidade dos corantes. Os testes foram conduzidos em triplicata, em banho finito, tendo como parâmetros fixos a massa dos adsorventes de 0,05g de CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE, a temperatura de 30 °C, volume da solução de 0,01L e concentração inicial de 25 mg/L, conforme realizado por Henrique et al. (2020).

Quadro 19 – Contaminantes utilizados no teste de afinidade dos HDL – CaAl PA e HDL – CaAl RE

CONTAMINANTE	CLASSIFICAÇÃO	FÓRMULA	CARGA	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Sulfanilamida	antibiótico	$C_6H_8N_2O_2S$	anfóteros.	bactericida	(ZHANG et al., 2021)
17-alfa-metiltestosterona	andrógeno sintético	$C_{20}H_{30}O_2$	–	biotransformação	(GAO et al., 2014)
Verde malaquita	corante orgânico	$C_{23}H_{25}ClN_2$	Catiônico	Antiparasitário, bactericida e fungicida e corantes	(LESBANI et al., 2021)
Rodamina B	corante orgânico	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Catiônico	corante e é traçador para direção de fluxos d'água (Costa, 2007)	(CHOWDHURY; BHATTACHARYYA, 2016)
Violeta cristal	corante Sintético	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	Catiônico	Corantes têxteis, papelaria, biológico e agente dermatológico	(MISSAU; BERTUOL; TANABE, 2021b)
Negro de eriocromo T	corante azo	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	Catiônico	coloração de tecidos têxteis, incluindo seda, lã e nylon	(ZUBAIR et al., 2021)
Safranina	corante básico sintético	$C_{20}H_{19}ClN_4$	Catiônico	histologia e citologia – corante de contraste	(ABUKHADRA et al., 2020)
Azul de metileno	corante ácido	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Catiônico	indústria têxtil, aplicação médica	DARDOURI ; SGHAIER, 2017
Alaranjado de metila	azocorante	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Aniônico	indústrias têxtil, impressão e farmacêutica.	(YOON; BAE, 2019)

Fonte: (AUTOR, 2022)

Em todos os casos, foram adicionados os agentes adsorventes em 10 mL de solução, em frascos âmbar, que foram mantidos sob agitação constante a 140 rpm com tempo de contato de 48h. Após este período, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min, a parte

sólida seca em estufa por 24h h e o sobrenadante foi recolhido para determinação da concentração final da solução e determinação do percentual de adsorção. A porcentagem de remoção (%) foi calculada pela Equação 16.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot V \cdot 100 \quad \text{(Equação 16)}$$

Onde:

R (%) – Percentual de remoções

C_0 – Concentração inicial em mg/l

C_t – Concentração final em mg/l

V – Volume em mL

A escolha dos dois contaminantes para aplicação dos HDLs foi realizada com a utilização de uma matriz de decisão, atribuído os pesos de 1 a 3 para cada item, contemplando os critérios:

- a. Afinidade entre contaminante e adsorvente com valores variando de 1 a 3, conforme testes realizados para todos;
- b. Necessidade de controle de Ph para otimização do processo adsortivo;
- c. Carga do corante, catiônico ou aniônico, sendo necessariamente escolhido um de cada para estudar tanto a capacidade de adsorção da região entre as lamelas quanto da superfície do adsorvente;
- d. Impacto decorrente do descarte indiscriminado no meio ambiente, sendo atribuído aos corantes o peso 3, pelo fato de todos causarem dano a biota e aos seres humanos.
- e. Disponibilidade do contaminante, no laboratório, em quantidade suficiente para realização dos testes.

Além destes critérios foi avaliada a quantidade de publicações em pesquisas na busca da base de dados da Scopus, sem a utilização de filtros, quando usada a expressão “nome do contaminante e hidróxido duplo lamelar” em inglês. Foram registrados os números de trabalhos disponíveis e atribuídos os pesos 1, 2 e 3, respectivamente, para os valores abaixo da média dos números de todas as publicações, próximos a média e acima da média.

4.7 Testes de massa

Para realização dos testes de massa foram preparadas as soluções matrizes para os corantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM), ambos com concentrações de 1000 mg/L, a partir das quais foram retiradas alíquotas e diluídas para concentração de 25 mg/L. Em frascos âmbar de 25 mL, foram adicionados, em triplicata, 10 ml de solução a 25mg/l,

massas de 0,05g, 0,10g, 0,20g e 0,30g, deixados sob agitação constante de 150 rpm por 24h, a temperatura de 30 °C em uma mesa agitadora modelo SL – 180/DT da SOLAB, conforme adaptação do procedimento adotado por Henrique et al. (2020). Após este procedimento as mostras foram transferidas para tubos Falcon de 50 ML, centrifugadas modelo SL 700 da SOLAB a 2000 rpm, recolhido o sobrenadante e analisado em um espectrofotômetro UV- VIS modelo UV1800 da marca Shimadzu, nos comprimentos de onda 464 nm (AL) e 663 nm (AM) dos dois corantes para determinação da concentração final. Posteriormente, com as informações lidas no espectrofotômetro inseridas nas respectivas curvas de calibração das soluções matrizes de ambos os corantes e a utilização da Equação 5, foi determinado o percentual de remoção dos respectivos contaminantes.

4.8 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado para analisar o efeito do tempo na remoção, dos corantes MO e MB, e os possíveis mecanismos envolvidos no processo (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). Para isso, os testes foram realizados nas condições otimizadas obtidas para os parâmetros massa do adsorvente e concentração inicial dos corantes. Os dados experimentais foram ajustados à forma não linear dos modelos de difusão intrapartícula de pseudo–primeira ordem (DAI et al., 2020), pseudo–segunda ordem (MOHEBALI; BASTANI; SHAYESTEH, 2019).

A determinação do tempo de equilíbrio de adsorção para os dois corantes com os adsorventes HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE foi obtida por meio de suas respectivas cinéticas. Os parâmetros adotados para ambos foram 0,05 g de cada adsorvente para os corantes AL e AM, a temperatura constante de 30° C, volume de 0,01L, e concentração de 25 mg/L. O estudo cinético das respectivas soluções, adsorvente + AL e adsorvente + AM, foi realizado em banho termostático (SPLabor / Dubnoff), sob agitação constante a 140 rpm, em triplicata, com tempos de (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180) min. Nestes respectivos tempos as amostras foram coletadas e centrifugadas por 10 min a 2.000 rpm e realizada a leitura no espectrômetro nos comprimentos de onda 464 nm para o AL e 663nm para o AM. Por fim, foram obtidas as respectivas concentrações usando a Equação 5.

Com o objetivo de avaliar o comportamento cinético dos sistemas de adsorção, os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo–primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e ao pseudo–segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) utilizando, respectivamente, as equações 3 e 4.

4.9 Isotermas de adsorção

Para estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato, foram determinadas as isotermas para avaliar a quantidade adsorvida (q_e) em relação à concentração de equilíbrio (C_e). Para tanto, foram determinadas as isotermas nas temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C objetivando determinar os mecanismos de adsorção entre os corantes AM e AL e os adsorventes HDL/CaAl – PA e CaAl – RE. Os experimentos foram realizados fixando os parâmetros: massa (0,05 g), rotação (140 rpm), volume (0,01 L), tempo de 120 min para o AM e 90 min para o AL, variando as concentrações (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40) mg/L. Esses parâmetros foram considerando fixos para cada isoterma e após o tempo de contato determinado para cada corante, as amostras foram centrifugadas por 5 min em uma centrífuga da marca Solab, modelo SL-700 a 2000 rpm, com o objetivo de separar o adsorvato do adsorvente. A absorbância final do sobrenadante foi lida no espectrofotômetro UV-Vis a partir da equação da curva analítica de cada corante, foi possível determinar a concentração do adsorvato na solução em cada concentração de equilíbrio.

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram ajustados aos modelos teóricos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Sips (SIPS, 1948), Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959) (O. REDLICH et al., 1959), de acordo com as Equações 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

4.10 Avaliação dos ajustes dos modelos

A escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção foi realizada com base nos parâmetros: maior valor de coeficiente de correlação linear (R^2), menor valor do erro médio relativo (ARE) e menor índice de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1974; MTW et al., 1998) para definir qual o modelo que melhor se ajustaria aos resultados dos dados de equilíbrio para os materiais, HDL / CaAl – PA e HDL / CaAl – RE na adsorção dos corantes MB e MO (Quadro 20).

Quadro 20 – Resumo dos índices utilizados para escolher o melhor modelo cinéticos

MODELO ESTATÍSTICO	FÓRMULA	EQUAÇÃO
Coeficiente de correlação linear (R^2)	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}$	Equação 17
Erro médio relativo (ARE)	$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{ y_{i,exp} - y_{i,mod} }{y_{i,exp}} \right]$	Equação 18
Critério de informação de Akaike (AIC)	$AIC = n \ln\left(\frac{SSE}{n}\right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p + 1)}{n - (n_p + 1)}$	Equação 19
	$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2$	Equação 201

Fonte: (AUTOR, 2022)

Onde y_{exp} é o valor obtido experimentalmente, y_{mod} é o valor previsto pelo modelo, n_p é o número de parâmetros do modelo e n é o número de pontos experimentais.

4.11 Estudos termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e a variação de entropia (ΔS^0) do sistema foram determinados com o melhor ajuste isotérmico para cada material. Assim, os dados experimentais obtidos das isotermas de 40°C, 50°C e 60°C foram aplicados na Equação 1, juntamente com as constantes do modelo que apresentou melhor ajuste.

Assim, usando a equação de Vant't Hoff (Equação 2) para construção do gráfico $\ln K_c \times 1/T$, com valores dos dados experimentais da temperatura e da constante de equilíbrio, que permite a obtenção dos valores de ΔH^0 e ΔS^0 , que correspondem respectivamente ao coeficiente angular $\left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)$ e coeficiente linear $\left(\frac{\Delta S^0}{RT}\right)$ do gráfico, o valor de ΔG^0 foi obtido pela diferença dos coeficientes dada pela Equação 1.

4.12 Regeneração dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de Metila

A saturação dos adsorventes HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE foi realizada utilizando – se 0,4 g de adsorvente, 200 ml dos contaminantes MO e MB com concentração de 25 mg/L e teve como base a adaptação do método adotado por Henrique et al., (2020) . A mistura foi agitada por 24 horas a 140 rpm e temperatura de 30°C. Em seguida as misturas com os respectivos corantes foram centrifugadas e o adsorvente, corresponde a cada corante, foi seco

em estufa por 12 horas a 60°C, depois destas etapas foram realizadas três metodologias de regeneração:

1. 0,4g de massa de cada um dos materiais saturados permaneceu em contato com 200 ml de água deionizada por 4h a 30°C e rotação de 140 rpm.
2. Foram adicionados em placas de petri 0,4g massa de cada um dos materiais saturados, por um período de 5h, a 20 cm de com fonte artificial de luz fornecida por uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, da marca Philips sem bulbo de proteção, com potência de 125 W.
3. Foi utilizado o método de radiação UV – H₂O₂ em que 0,4g de massa de cada um dos materiais saturados foram adicionados a um béquer contendo 200 ml de solução de H₂O₂ com concentração de 50 mmol. O experimento foi realizado em uma câmara escura com fonte artificial de luz fornecida por uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de Philips sem bulbo de proteção, com potência de 125 W que emite radiação na região UV

Com objetivo de melhorar a eficiência do processo de regeneração pelo método UV – H₂O₂ foi verificado a influência do tempo de contato e volume de H₂O₂. Com relação ao tempo de contato a mistura foi colocada a 20 cm da lâmpada com agitação magnética, após a primeira hora de agitação foi adicionado 0,9 ml de H₂O₂ e a mistura permaneceu em agitação por mais três horas. Para verificar a influência do volume de peróxido, adicionou-se 0,9 ml, 0,9 ml e 0,45ml, nesta ordem, após a primeira, segunda e terceira hora de agitação, a mistura foi deixada em contato até completar o período de 4h. Foram mantidas a proporção do volume de H₂O₂, volume de solução 50 mmol de H₂O₂ e massa de adsorvente a ser regenerado. Visto que ocorria perda de massa do adsorvente após cada regeneração. Após a regeneração a massa foi seca por 12 horas a 60 °C e utilizada para próxima adsorção. Foram realizados cinco ciclos de adsorção/regeneração.

Para calcular o percentual de adsorção de cada material regenerado, após a secagem, eles foram submetidos um processo de impregnação para avaliar sua capacidade de adsorção após cada ciclo regeneração, sendo realizada a leitura de cada solução, no espectrofotômetro UV – VIS, nos respectivos comprimentos de onda de cada corante antes e após o período de 24h e os valores submetidos na equação 12.

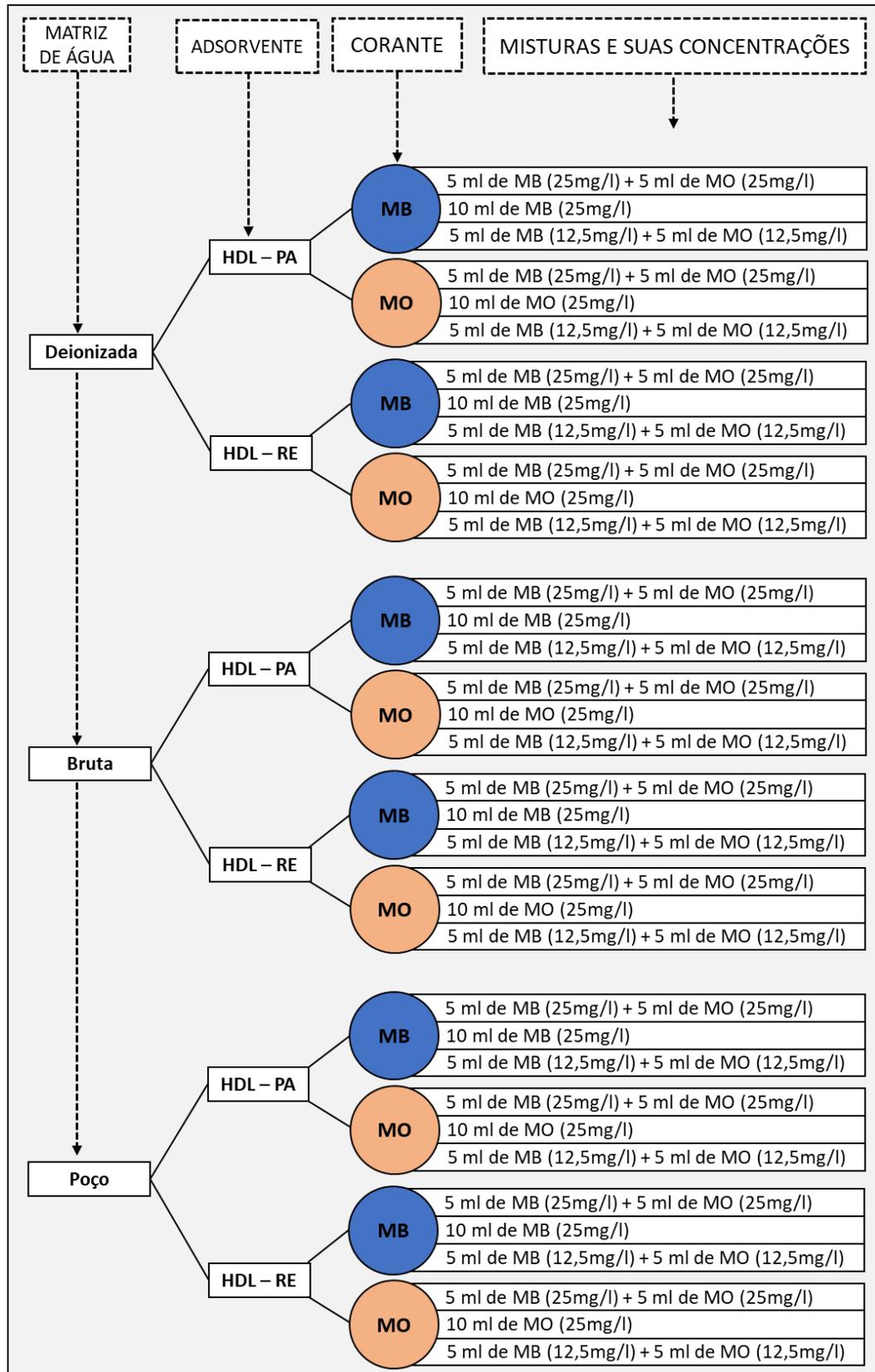
4.13 Adsorção de corantes em matrizes reais e sintéticas

Com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção dos materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE para os corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila. Foram testadas as seguintes configurações:

- a. 10 ml de cada corante a 25 mg/L;
- b. Mistura de 5 ml de MB (25mg/l) + 5 ml de MO (25mg/l);
- c. Mistura de 5 ml de MB (12,5mg/l) + 5 ml de MO (12,5mg/l).

Estas misturas foram testadas com os dois materiais para cada corante e em três matrizes aquosas distintas (Figura 15). Com água destilada e deionizada, repetindo assim o padrão de todos os experimentos realizados para obtenção dos parâmetros e caracterizações. Com água bruta coletada no sistema Pratygy que abastece a parte alta da cidade de Maceió. Com água de poço que abastece um condomínio residencial da cidade de Maceió no bairro da Santa Lúcia. O objetivo da utilização das duas últimas matrizes visa avaliar o comportamento dos respectivos contaminantes, MB e MO, em matrizes reais, simulando a contaminação de um manancial de superfície e outro subterrâneo, com diferentes composições mineralógicas e suas possíveis interferências no processo de adsorção dos HDLs estudados.

Figura 15 – Planejamento das testagens de adsorção para os HDLs CaAl – PA e CaAl – RE, com os corantes Azul de metileno (AM) e Alaranjado de metila (AL) e as matrizes com água deionizada, água bruta e água de poço.



Fonte: (AUTOR, 2022)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Calcinação da concha de *Mytella falcata*

A quantidade média RMF (M_1), Tabela 1, utilizada foi de 74,53 g por campanha de calcinação, produzindo em média, 38,48 g o que significa que a perda de massa média no processo de formação do material calcinado foi de 48,37%. O desvio padrão dos espaços amostrais (0,34%) indicam um pequeno grau de variação entre eles, ou seja, todas as campanhas apresentaram comportamento semelhante de perda de massa, ratificando a homogeneidade das amostras utilizadas e acurácia dos resultados.

Tabela 1 – Calcinação das amostras de *Mytella falcata*

CAMPANHA DE CALCINAÇÃO	M_1	M_2	% PERDA DE MASSA
1°	74,36	38,00	48,90
2°	74,54	38,39	48,50
3°	74,55	38,31	48,62
4°	74,63	38,61	48,27
5°	74,54	38,88	47,84
6°	74,55	38,72	48,06
Média	74,53	38,48	48,37
Desvio padrão	0,09	0,32	0,39

Fonte: (AUTOR, 2022)

Considerando o percentual médio de perda de massa, observa-se a necessidade de uma quantidade significativa de material, uma vez que quase a metade da massa, *in natura*, é perdida durante o processo. Esta perda decorre da conversão do carbonato de cálcio, presente nas conchas, em óxido de cálcio e gás carbônico de acordo com a Reação 1.



A perda de massa ocorrida durante a calcinação das conchas de *Mytella falcata*, na faixa de temperatura entre 30° C e 900° C associada a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono também foi constatada por outros autores (SOPHIA A.; LIMA, 2018).

Na literatura, alguns trabalhos relatam a produção de CaO a partir de conchas ou cascas compostas predominantemente de carbonato de cálcio. Dentre eles Laskar *et al.* (2018), que produziu óxido de cálcio a partir de conchas dos caracóis, constatou que o CaCO_3 (na forma de aragonita) foi convertido em calcita a uma temperatura de calcinação entre 400° C e 600° C.

Uma fase secundária de CaO a 700° C e uma fase principal a 800° C (HU; WANG; HAN, 2011a). Além disso, trabalhos demonstram que o carbonato de cálcio foi completamente decomposto em CaO a partir de 900° C e nesta conversão, a perda de massa no processo é de aproximadamente 45,2% para concha de crustáceos (HU; WANG; HAN, 2011a). Assim, os valores de perda na conversão de RMF em CaO (Tabela 1) são compatíveis com os encontrados na literatura.

5.2 Sínteses dos Hidróxidos Duplo Lamelares CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE

Os resultados das sínteses foram compilados na Tabela 2 e realizados tratamentos estatísticos. O rendimento médio das sínteses, com reagentes comerciais, foi de 97,20 % com desvio padrão de 0,24%. Para as sínteses, a partir dos resíduos, o rendimento foi de 93,34 % com desvio padrão de 2,83%. Estes permitiram aferir que a diferença média de rendimento entre as duas sínteses foi de 3,86%, sendo menor para a produção do composto a partir do resíduo. A confiabilidade destes dados é demonstrada pelo desvio padrão de 0,34g e 1,94g, respectivamente para a sínteses com reagentes comerciais e a partir de resíduos.

Tabela 2 – Compilação das sínteses CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE

COMPÓSITO	SÍNTESE	MASSAS		η (%)	η (%) _{medio}	μ		σ	
		M_1	M_2			M_1	M_2	M_1	M_2
CaAl/HDL - PA	1°	68,54	66,35	96,80	97,20	68,54	66,62	0,00	0,24
	2°	68,54	66,74	97,37					
	3°	68,54	66,77	97,43					
CaAl/HDL - RE	1°	68,54	62,43	91,09	93,34	68,54	63,97	0,00	1,94
	2°	68,54	63,33	92,40					
	3°	68,54	66,15	96,52					

M_i – massa, η – rendimento, μ – média σ – desvio padrão

Fonte: (AUTOR, 2022)

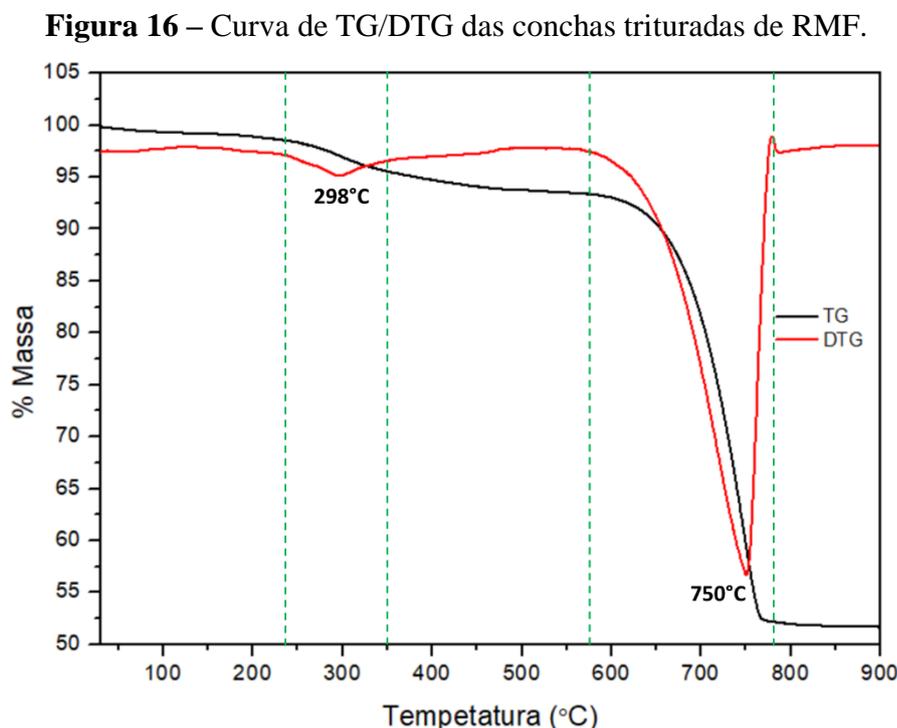
Analisando os rendimentos das sínteses, com reagentes comerciais e com resíduos, percebe-se que o uso do resíduo não alterou significativamente o rendimento, corroborando com a viabilidade do uso dele na produção de HDL/CaAl. Para a realização das sínteses não foram adotados procedimentos para eliminação de CO_3^{2-} da água, nem foram realizadas em atmosfera inerte, podendo ter havido contaminação por CO_2 . Fontes (2016), apresenta rendimento de produção de HDL/CaAl na ordem de 89%, inferior ao produzido por este trabalho, sendo possível apenas esta comparação, devido a inexistência de informações acerca do rendimento de sínteses de HDLs a partir de resíduos, descritos na literatura.

5.3 Caracterizações

As caracterizações foram realizadas para avaliar a formação do CaAl/HDL e a comparação entre os compostos formados a partir de reagentes comerciais e a sua substituição por resíduo de *Mytella falcata* (RMF). Para tanto, foram realizadas as caracterizações de TG/DTG, FTIR, EDX, BET e MEV/EDS.

5.3.1 Curvas TG / DTG

A Figura 16 apresenta a Análise Termogravimétrica (TG) e sua curva derivada (DTG) que traduz a taxa de decomposição da massa do RMF, no decurso do tempo, conforme o aumento de temperatura.



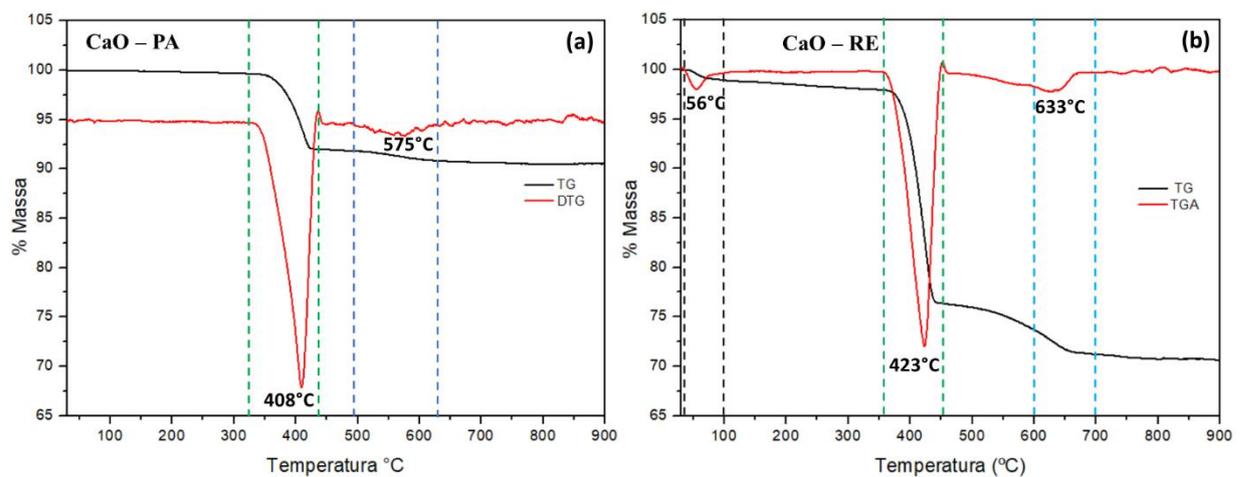
Fonte: (AUTOR, 2022)

Analisando o comportamento da degradação térmica do RMF (Figura 16), são identificados duas faixas de decomposição do material. Na primeira, entre 4,75 e 5%, no intervalo de temperatura entre 200°C e 600°C, na qual ocorre a conversão de aragonita (CaCO_3 ortorrômbico) em cristais de calcita (CaCO_3 trigonal) e entre 1,25% a 1,5 % de água, perfazendo um total de aproximadamente 6,25 % de perdas. Este comportamento, na mesma faixa de temperatura, também foi identificado em outros trabalhos que estudaram a conversão de carbonato de cálcio em óxido de cálcio proveniente de conchas de moluscos (LI et al., 2012; SILVA et al., 2010; HENRIQUE et al., 2020). Ainda sobre esta primeira faixas de

perda de massa, possivelmente está relacionada à decomposição da matriz proteica que abriga os cristais de aragonita e água (DU et al., 2016). Na segunda faixa, com temperatura entre 600° C e 780° C ocorre a decomposição do carbonado de cálcio em óxido de cálcio, que corrobora com os resultado obtidos por Henrique *et al.* (2020), cuja decomposição de RMF ocorreu no mesmo intervalo. Este comportamento da curva caracteriza a conversão de $CaCO_3$ em CaO, havendo uma degradação de aproximadamente 57,50% da massa até a temperatura de 800° C. Observa-se que a partir desta temperatura o patamar da curva de TG tende a uma constante, o que caracteriza a degradação completa do carbonato de cálcio e formação do óxido de cálcio. Outros trabalhos com o objetivo de produzir CaO a partir de conchas, como fonte de $CaCO_3$, mostraram que a mudança significativa na massa começou a ocorrer em torno da temperatura de 780° C, com diminuição de massa referente a decomposição do carbonado de cálcio em óxido de cálcio devido a liberação de compostos de dióxido de carbono (BERENT et al., 2019). Sendo sua maior degradação em torno de 800° C (DAMPANG et al., 2021) e acima de 900° C a curva de conversão de óxido de cálcio permanece constante (DÜMICHEN et al., 2015).

Com o objetivo de comparar o comportamento de degradação térmica do óxido de cálcio formado a partir do RMF e do óxido cálcio comercial, foram obtidas suas curvas de TG/DTG (Figura 17) no intervalo entre 30° C e 900° C.

Figura 17 – Curvas de TG/DTG do composto CaO – RE



Fonte: (AUTOR, 2022)

A decomposição térmica do CaO – PA apresenta dois eventos significativos de perda de massa (Figura 17). O primeiro, na faixa de temperatura entre 325° C e 435° C, com uma perda de massa de aproximadamente 7,70 %, correspondendo possivelmente à decomposição das impurezas e perda por ignição com percentuais de 5% e 3%, respectivamente conforme

consta no rótulo do fabricante (Anexo 1). Outra hipótese, sustentada pela presença de impurezas identificadas na caracterização, é da decomposição de $Ca(OH)_2$ que também acontece neste intervalo de temperatura conforme constatado por Hoppe filho et al. (2017). A perda de massa no intervalo entre 492° C e 633° C não é significativa, sendo da ordem de 0,06%, e podendo estar associada ao limite de precisão do equipamento ou ruído de leitura.

De maneira análoga o CaO – RE teve os mesmos eventos de decomposição térmica no intervalo de temperatura entre 100° C e 900° C, com diferença apenas no intervalo entre 25° C e 100° C. O primeiro intervalo com perda de massa de 1,03%, é atribuído à perda de humidade que a amostra deve ter adsorvido do ambiente, conforme relatado na literatura (RODRIGUES; DE ÁVILA, 2017). A partir de então, é possível notar uma variação mais acentuada com faixa de temperatura entre 360° C e 445° C, com perda de massa na ordem de 21,19% decorrente da decomposição da água aderida quimicamente ao material formando, na forma de $Ca(OH)_2$, ou seja, da volatilização da água de composição do hidróxido de cálcio, conforme relatado no trabalho de Hoppe filho et al. (2017) que obteve resultados similares na faixa de temperatura 380° C e 480° C. Corroborando com esta afirmação o trabalho de Khachani et al. (2014) também identificou desidroxilação térmica de $Ca(OH)_2$ no intervalo entre 390°C e 476° C, com um pico endotérmico máximo em 461,6° C correspondendo ao pico de DTG máximo em 459,3° C, com perda de massa de cerca de 23,5%. Este acréscimo na quantidade de $Ca(OH)_2$, principalmente no HDL/CaAl – RE, está relacionado não apenas com a síntese, mas também com excesso de manipulação desse composto em condições expostas a umidade do ambiente, principalmente, em operações de moagem em almofariz e peneiramento. Isto corroborado pelo maior valor de perda de CO_2 no intervalo entre 500°C e 800°C.

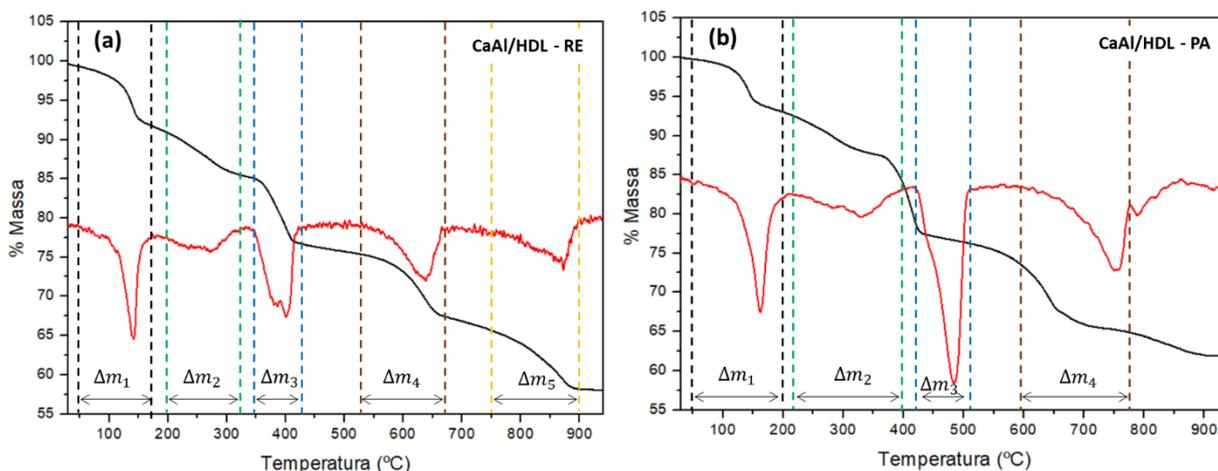
Quanto ao pico de 633 ° C, com variação de perda de massa de 4,88%, pode estar associados a perda de CO_2 , correspondente a decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_2$), presente na amostra por contaminação com o ambiente ou por conversão incompleta de carbonato de cálcio em óxido de cálcio, no caso do CaO – RE, e cuja ocorrência no intervalo de temperatura entre 600° C e 700° C é descrito por Lima et al. (2019). Em ambos os casos é possível observar um comportamento semelhante na decomposição térmica dos materiais, com indicação clara da presença de CaO a partir de 800° C, confirmada pela constância do gráfico a partir dela, conforme relatado por outros autores (LINGGAWATI, 2016, DAMPANG et al., 2021).

Estas variações nas quantidades de $Ca(OH)_2$ levaram a proposição de que deve ser investigado o impacto na correção da quantidade de CaO nas sínteses dos HDLs principalmente

do HDL/CaAl – RE. Assim, foram realizadas as correções das quantidades dos reagentes CaO – PA e CaO – RE para compensar as perdas por impurezas e de água aderida superficialmente ou quimicamente ao material, nas porcentagens de 7,7% e 22,22% respectivamente. E realizados novamente as caracterizações de TG/DTG o HDL/CaAl – RE.

As caracterizações de TG/DTG dos compostos HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE (Figura 18), foram realizadas duas vezes no mesmo equipamento, usado os mesmos parâmetros, realizadas pelo mesmo operador em atmosfera de ar sintético, e os resultados foram idênticos.

Figura 18 – Curvas TG/DTG dos materiais HDL/CaAl – RE e HDL/CaAl – PA



Fonte: (AUTOR, 2022)

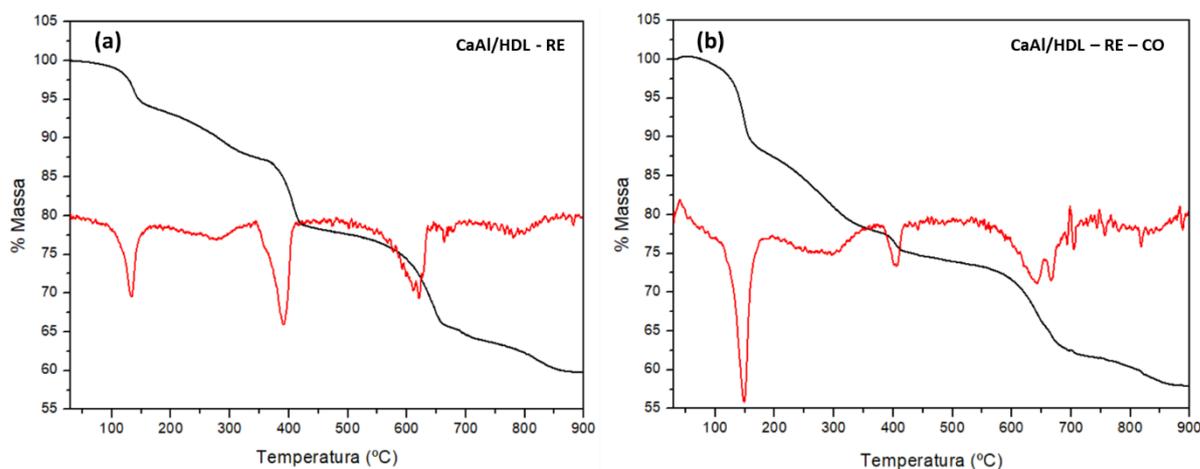
A avaliação dos gráficos de TG/DTG de ambos os compostos apresenta um comportamento térmico característico dos HDLs com perda de massa em intervalos bem definidos (FORANO et al., 2006). Nos dois gráficos aparecem quatro faixas de decomposição, sendo as três primeiras relacionadas à evaporação da água e a última à decomposição da estrutura dos HDLs. Também surge uma faixa adicional no gráfico de TG do CaAl/HDL – RE, possivelmente decorrente da presença de carbonato de cálcio existente no CaO – RE, usado como reagente.

As duas primeiras faixas com intervalos de temperatura entre 100° C a 150° C e 175° C a 325° C, correspondem a perda de massa fisicamente adsorvidas na superfície e na região interlamelar, respectivamente. A outra situação está relacionada com à água de desidratação de grupos estruturais OH e suas moléculas de água intimamente associadas (ligadas por hidrogênio) que foram degradadas entre 350° C a 475° C. Esta água é denominada “água estrutural”, embora exista na forma de grupos OH na camada, desaparece como água na desidratação, a chamada desidroxilação dos hidróxidos de metal em camadas (SZABADOS et al., 2020). Esperava-se este comportamento, uma vez que, de modo geral, a degradação, por

termogravimétrica, das moléculas de água nos HDLs, em diferentes trabalhos apresentam este perfil de decomposição (FAHAMI et al., 2017; SZABADOS et al., 2020). Na segunda faixa além da perda de água também pode haver a remoção de ânions intercalado como o cloreto ligados na camada interlamelar da hidrocalumita (EL HADDAD et al., 2014). Havendo a decomposição aniônica total e desidroxilação das lamelas HC, que estão ligadas principalmente com $Ca^{2+} - [Ca - (OH) - Ca]$ e $[Al - (OH) - Ca]$. As diferenças marcantes nas curvas de TG, dos dois materiais analisados, também podem sofrer influência do tamanho das partículas dos HDL, ou seja, sua distribuição granulométrica, ou das condições ambientais das caracterizações das amostras.

A comparação entre as caracterizações do HDL/CaAl – RE e do HDL/CaAl – RE com correção da quantidade de CaO mostra que não existem diferenças significativas nas curvas de TG/DTG (Figura 19).

Figura 19 – Comparação entre as curvas TG/DTG do material HDL/CaAl – RE (a) e HDL/CaAl– RE com quantidade de CaO corrigida (B)



Fonte: (AUTOR, 2022)

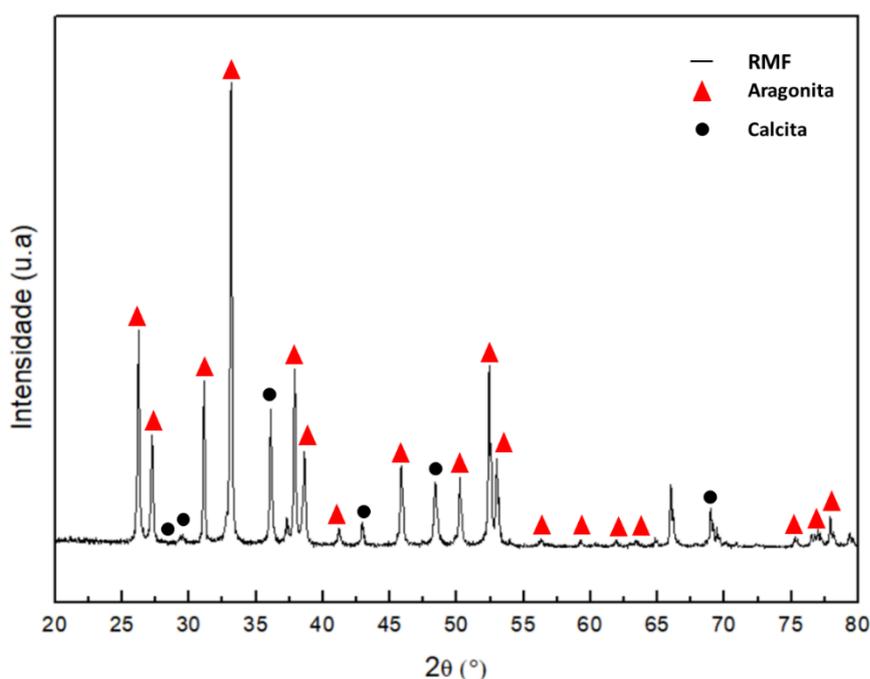
5.3.2 DRX e determinação dos parâmetros de rede dos HDLs

Com a finalidade de identificar as mudanças dos padrões de cristalinidade das amostras, a fim de avaliar as suas propriedades relacionadas aos respectivos arranjos cristalinos dos átomos constituintes de cada material, foram submetidos a caracterização por difração de raio X os materiais RMF, CaO – RE e CaO – PA, CaAl – HDL – PA e CaAl – HDL – PA.

Considerando a intensidade dos picos em relação ao ângulo de difração (2θ), tendo em vista que o componente principal do RMF é o $CaCO_3$, este foi identificado no difratograma sob a forma de aragonita e calcita (Figura 20) com base no trabalho de Laskar *et al.* (2018).

Corroborando com esta informação trabalhos que investigaram o uso de conchas de *Mytella falcata* como adsorvente (SILVA et al., 2017; HENRIQUE et al., 2020; QUINTELA et al., 2020); produção de óxido de cálcio a partir de carbonato de cálcio presente em conchas marinhas (DAMPANG et al., 2021) e produção de oxido de cálcio derivado de resíduo de concha de caracol, utilizado como catalisador heterogêneo, para a produção de biodiesel pela transesterificação de óleo de soja (LASKAR et al., 2018b), também identificaram que a maior proporção das conchas é composta por carbonado de cálcio e que estão presente sob a forma de aragonita e calcita.

Figura 20 – Difratoograma de raios X dos compostos RMF



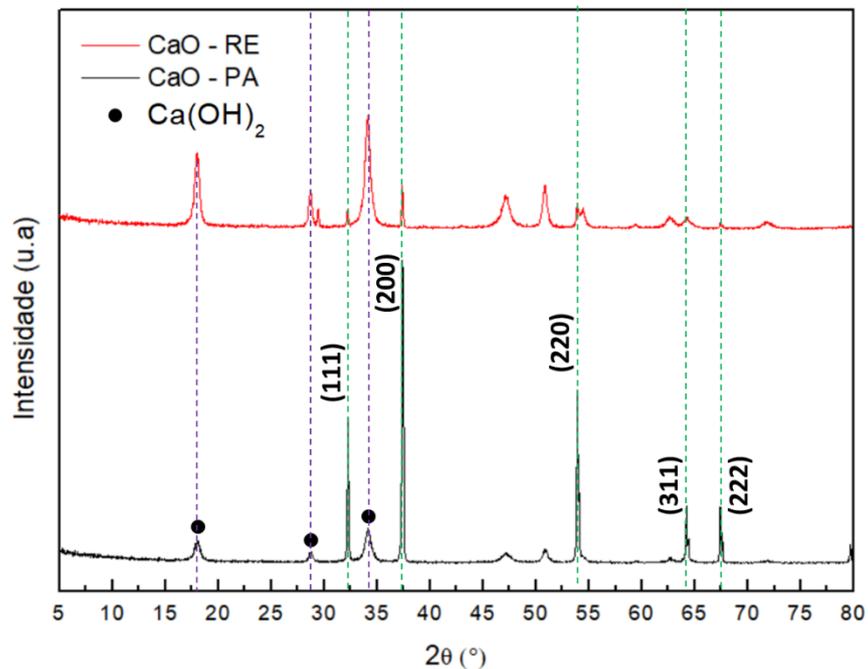
Fonte: (AUTOR, 2022)

Com o intuito de comparar a cristalinidade do CaO – RE, em relação ao produto comercial, foram obtidos os difratogramas de ambas as amostras (Figura 21). Os picos de intensidade de CaO - PA, para os valores de 2θ : 32,23, 37,40, 53,91, 64,20 e 67,38 correspondem respectivamente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). Estes planos cristalográficos identificados para o CaO – PA estão de acordo com Laskar et al. (2018) e são os mesmos reportados para CaO (arquivo JCPDS nº 48-1467). Na figura 21 é possível observar que os mesmos picos aparecem para a amostra de CaO – RE, embora com menor intensidade. Também foram identificadas impurezas na forma de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cujos picos aparecem com menor intensidade para os compostos CaO – PA e com maior intensidade para os compostos CaO – RE e que são relatados no trabalho de Taglieri et al. (2013). Estes valores

justificam as decomposições térmicas nas curvas de TG/DTG, de ambos os materiais, nos picos endotérmicos 408 °C e 423 °C para os materiais CaO – PA e CaO – RE, respectivamente.

Com base no trabalho de Martins et al. (2012), o DRX das amostras permitiu a identificação dos picos de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Figura 21, possivelmente devido a reação do óxido com a umidade do ambiente, realizando sua hidratação, sendo estes picos mais proeminente no material produzido com resíduo em decorrência do manuseio na produção do CaO – RE e maceração e peneiramento do HDL/CaAl – RE.

Figura 21 – Difratomogramas de raios X dos compostos CaO – PA e CaO – RE com a identificação dos planos cristalinos característicos.

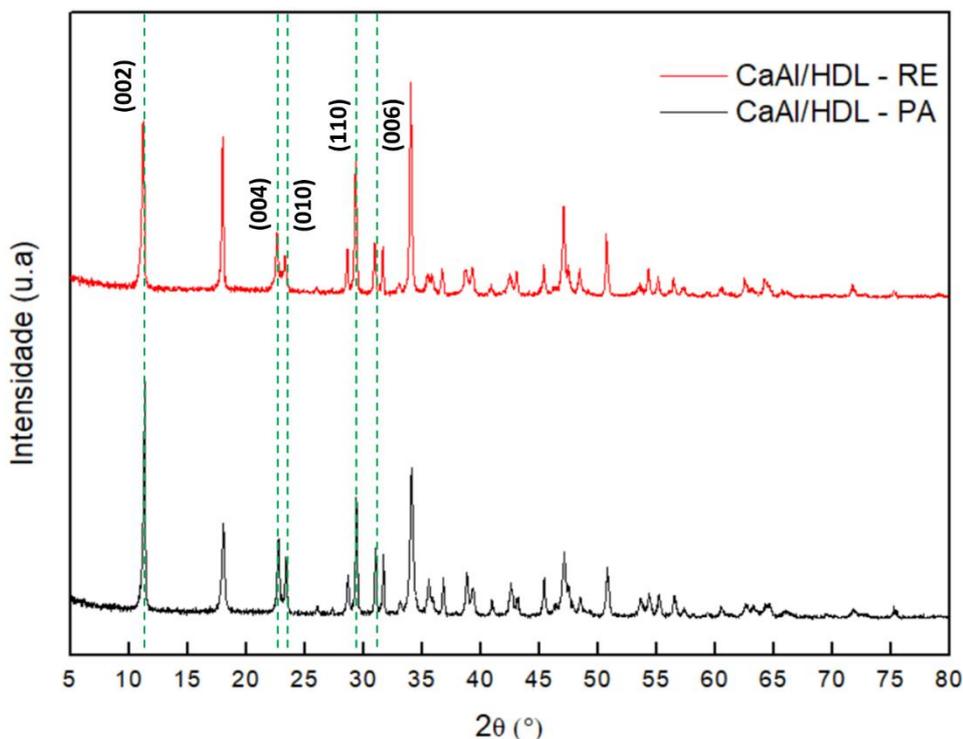


Fonte: (AUTOR, 2022)

Diante da ausência de trabalhos que comparem os resultados do óxido de cálcio comercial e óxido de cálcio produzido a partir da calcinação de conchas de moluscos, com base em outras caracterizações é possível inferir que o óxido de cálcio formado apresenta grau de pureza inferior ao comercial, embora com potencial promissor, haja vista, que todos os picos característicos são identificados na caracterização por DRX e que as demais caracterizações identificam características similares ao CaO – PA.

Com o objetivo de avaliar a formação do HDL foi realizado o DRX das amostras de CaAl/HDL – RE e CaAl/HDL – PA. Onde foram identificados os planos cristalinos semelhantes aos presentes na hidrocalumita (Figuras 22).

Figura 22 – Difratomogramas de raios X do CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE com a identificação dos planos cristalinos característicos.



Fonte: (AUTOR, 2022)

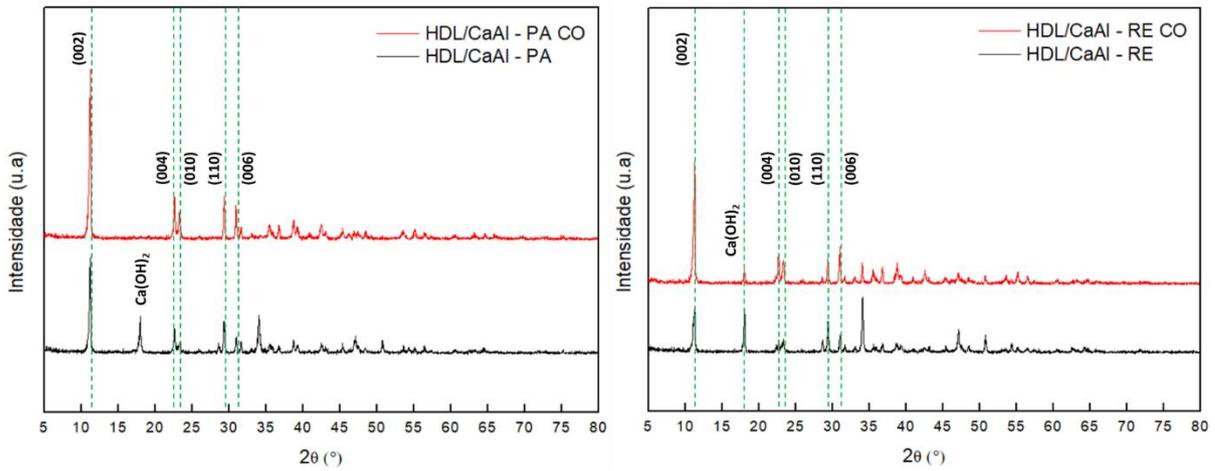
Analisando os difratogramas dos materiais produzidos, a partir do CaO – RE, foram identificados os mesmos picos do material produzido com reagentes comerciais. Os padrões de DRX das amostras de CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE, no intervalo (2θ) entre 5° e 80° (Figura 22), com identificação dos planos cristalinos (0 0 2), (0 0 4), (0 1 0), (0 0 6) e (1 1 0) correspondendo, respectivamente, aos ângulos em graus de: 11,36; 22,76; 23,39; 29,37 e 30,99 indicando a formação de uma estrutura em camadas cristalinas (CHEN et al., 2015). As fases cristalinas, em ambos os materiais, também foram identificadas por Zhang *et al.* (2012a), e de acordo com o mesmo autor, está em consonância com o registrado no PDF78-1219 do banco de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data), para a composição química presentes na hidrocalumita ($Ca_4Al_2O_6Cl_2 \cdot 10H_2O$). Este resultado indica que um composto semelhante à hidrocalumita foi formado com alto grau de cristalinidade em ambas as amostras analisadas, cujos parâmetros de rede foram identificados e comprados (Tabela 3). Outros trabalhos também fazem referência aos padrões de cristalinidade identificados, principalmente, por meio dos picos 002, 004 e 110, (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004; SHAFIEI et al., 2013; ZHENG et al., 2015), indicando a formação do CaAl/HDL (PONTES NETO, 2016).

Além dos picos correspondentes aos HDLs, foi detectada a formação de uma pequena quantidade de $Ca(OH)_2$, conforme descrito por Tóth et al. (2014), também pode ser identificada (Figura 22, no valor de 2θ igual a 18°). Com quantidade maior para o material CaAl/HDL – RE possivelmente por já haver este composto no CaO – RE em maior proporção, conforme comprovada pela caracterização de DRX do óxido de cálcio produzido com RMF.

De acordo com o que está posto na literatura (ROUSSELOT et al., 2002) a simetria e nitidez relativa dos reflexos indica a ausência de falhas de empilhamento conforme pode ser identificado nas caracterizações de MEV. Além disso, com base em trabalhos que adotaram o mesmo método de sínteses e insumos de partida, pode-se inferir a indexação dos padrões cristalinos encontrados a uma rede hexagonal com uma simetria romboédrica R-3, já reportado para este tipo de material na revisão bibliográfica. Uma vez que a cristalização no mesmo grupo espacial R-3, representa um empilhamento romboédrico de três camadas octaédricas e moléculas de água no eixo ternário passando pelo átomo de Ca.

A comparação das caracterizações dos difratogramas, com e sem a correção da quantidade de CaO PA e RE, demonstram que não houve mudança significativa na cristalinidade dos materiais. Sendo importante destacar que para os HDL/CaAl – PA, a correção na quantidade de CaO fez com que não aparecesse o pico relacionado ao $Ca(OH)_2$, ao ponto que para o HDL/CaAl – RE houve uma redução na sua intensidade. Ainda que em ambos os casos não tenha havido diferença na posição dos picos, suas respectivas cristalinidades foram ampliadas. Deste modo, não sendo encontradas diferenças significativas no comportamento dos difratogramas (Figura 23), com as correções das quantidade de CaO, forma mantidas as caracterização para os materiais não corrigidos principalmente devido a economicidade com o uso de menos reagentes para a realização dos experimentos.

Figura 23 – Comparação dos difratogramas de raios X do CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE com a identificação dos planos cristalinos característicos dos materiais com e sem a correção do reagente CaO PA e RE.



Fonte: (AUTOR, 2021)

A fim de ampliar as informações acerca do material produzido, foram determinados os parâmetros de rede dos HDLs (Tabela 3). Foi utilizada a Lei de Bragg, cujos dados de entrada foram valores das reflexões dos planos (0 0 2), (0 0 4) e (1 1 0).

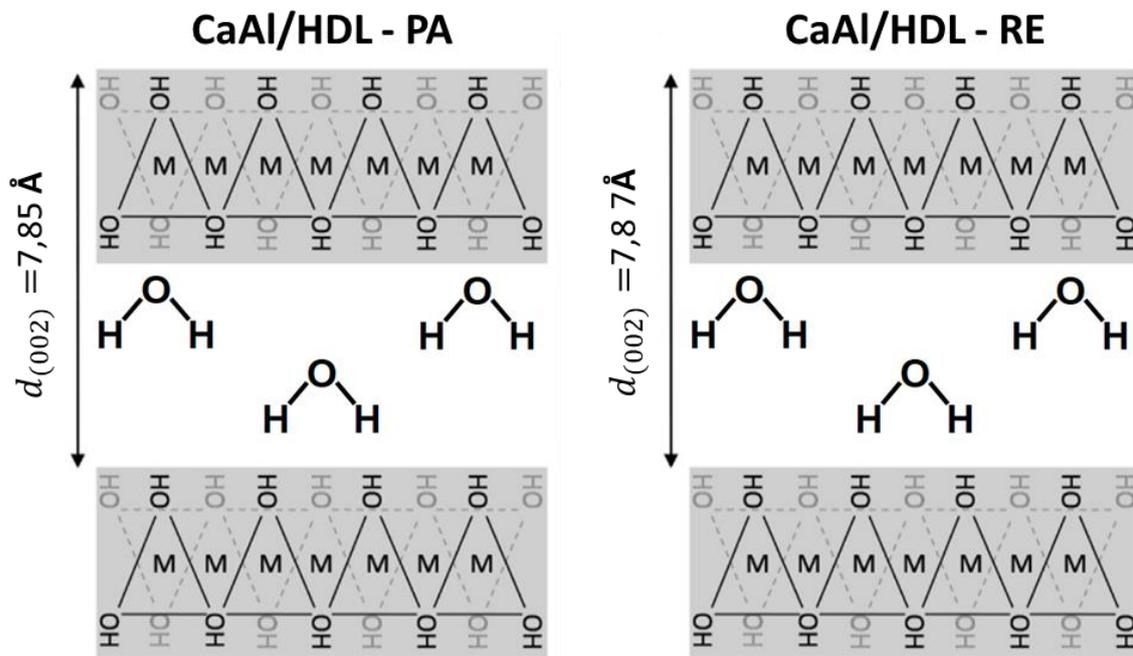
Tabela 3 – Parâmetros de rede dos compostos CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL - RE

dhkl	CaAl/HDL - PA		CaAl/HDL - RE	
	2θ (°)	d (Å)	2θ	d (Å)
(002)	11,26	7,80	11,24	7,87
(004)	22,68	3,91	22,62	3,93
(110)	29,39	3,04	29,33	3,04
c (Å)	15,61		15,72	
a (Å)	6,07		6,09	

Fonte: (Autor, 2021)

O espaçamento basal (d_{002}) do CaAl/HDL – PA (7,85Å) e do CaAl/HDL – PA (7,87Å) apresentaram um diferença muito pequena, 0,02 Å (Figura 24), indicando que a distância entre as lamelas de ambos os materiais é semelhante e está de acordo com os valores reportados na literatura (ZHANG et al., 2012a), no que se refere ao parâmetro c que representa a distância do plano basal (Figura 2), calculado por meio da reflexão dos planos d_{002} e d_{004} ($c = d_{002} + 2 \cdot d_{004}$), que está relacionado com o eixo c ((THEISS; AYOKO; FROST, 2013b)2), apresentou valores de 15,61 Å e 15,72 Å, respectivamente para ambos os materiais apresentando, também, uma diferença muito pequena, 0,03 Å (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004; SHAFIEI et al., 2013).

Figura 24 – Esquema representativo dos CaAl/HDL comparando seus respectivos espaços basais



Fonte: adaptado de (THEISS; AYOKO; FROST, 2013b)

Com relação aos valores de 2θ em $11,26^\circ$, referem-se aos picos derivados das reflexões não basais que se relacionam com a estrutura interna das lamelas, deste modo o parâmetro cristalográfico a indica a distância entre dois cátions numa mesma lamela, e é calculado a partir do plano d_{110} ($a = 2 \cdot d_{110}$). Estes valores estão relacionados com a natureza dos cátions da lamela e dos ânions interlamelares. No caso de ambos os materiais produzidos o valor de $d_{110} = 3,04 \text{ \AA}$ o que corresponde à $a = 6,04 \text{ \AA}$ para os dois.

A cristalinidade relativa foi calculada para os materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE a partir dos difratogramas (Tabela 4) conforme relatado por Mannan et al., (2006).

Tabela 4 – Cristalinidade relativa CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL - RE

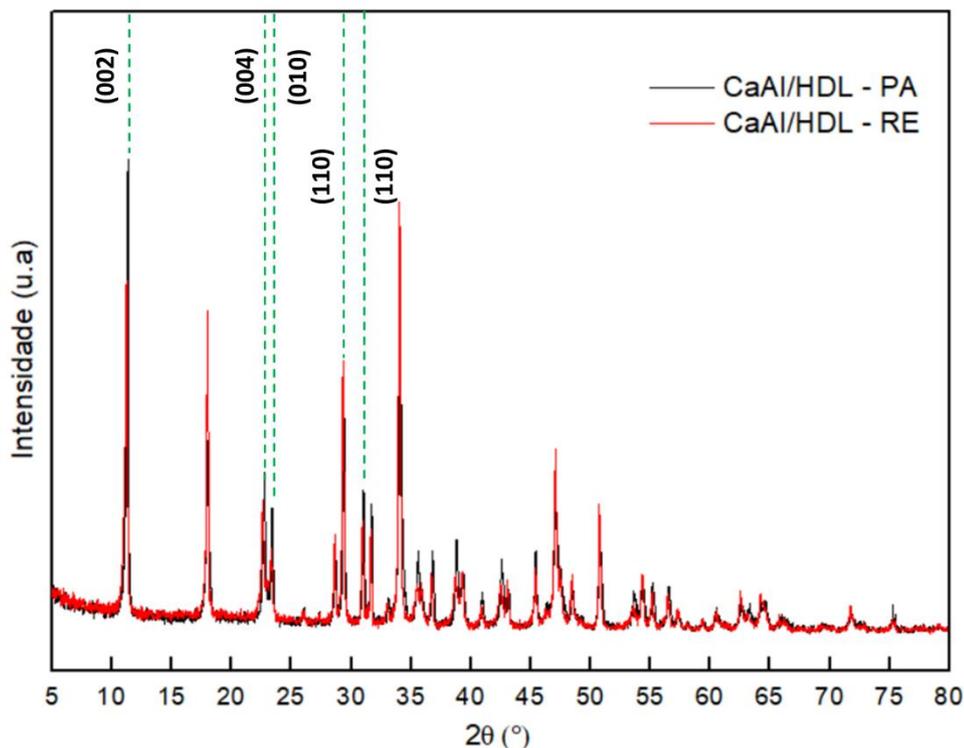
Material	Cristalinidade (%)
CaAl/HDL - PA	90,98
CaAl/HDL - RE	84,77

Fonte: (AUTOR, 2022)

Como era esperado, a cristalinidade dos materiais são diferentes, embora muito próximas, com 6,21 % de variação do HDL produzido com material comercial e o produzido com resíduo. Estes valores corroboram com os dados obtidos através da sobreposição dos dois difratogramas

da Figura 25, onde todos os picos do CaAl/HDL – PA apresentam maior cristalinidade, exceto apenas o 110 que apresenta menor cristalinidade (Figura 25).

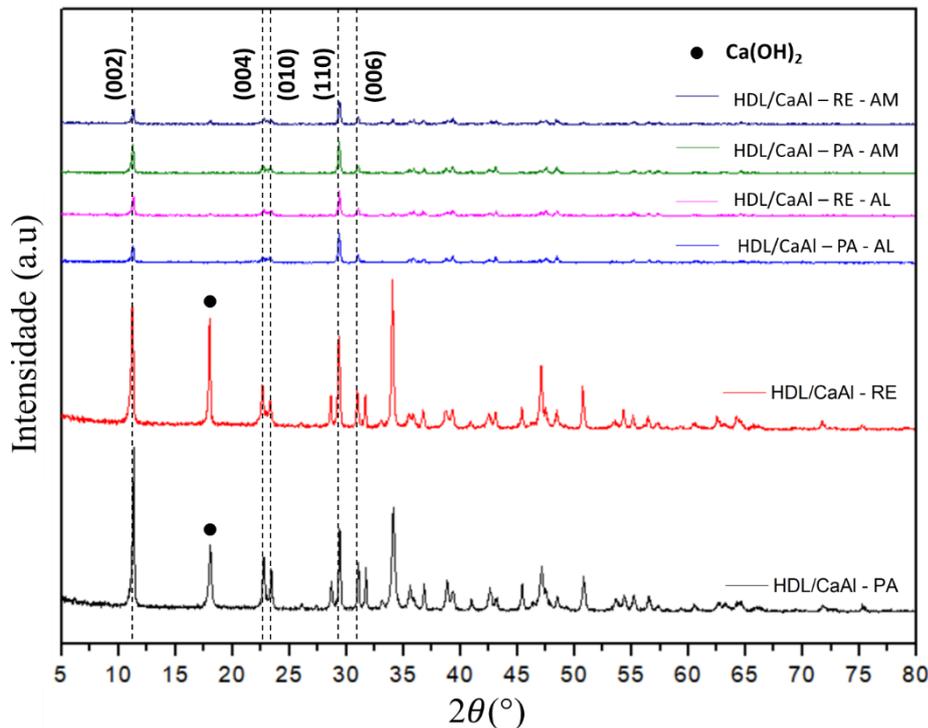
Figura 25 – Sobreposição dos difratogramas obtidos para os materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE.



Fonte: (AUTOR, 2022)

Após a impregnação dos materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE pelos corantes AL e AM, uma amostra dos respectivos materiais foi caracterizada via DRX (Figura 26) para avaliar se houve deslocamento dos picos característico dos respectivos HDLs ocasionados pela adsorção de algum dos corantes, em caso positivo comprovar-se-ia a intercalação na camada interlamelar do adsorvato no adsorvente.

Figura 26 – Comparação dos adsorventes HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE antes a após a impregnação com os corantes AL e AM.



Fonte: (AUTOR, 20221)

A análise dos difratogramas mostra que houve uma diminuição da intensidade dos picos cristalinos após a adsorção dos corantes AL e AM das amostras HDL/CaAl – PA – AL, HDL/CaAl – RE – AL, HDL/CaAl – PA – AM e HDL/CaAl – RE – AM. Os picos relacionados a presença de Ca(OH)_2 das amostras HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE localizados entre 15° e 20° também não aparecem nos materiais impregnados com os corante, sugerindo que houve reação entre eles.

Tabela 5 – Parâmetros de rede dos materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE antes a após a impregnação com os corantes AL e AM.

Dhkl	CaAl/HDL – PA		CaAl/HDL – RE		CaAl/HDL PA – AL		CaAl/HDL RE – AL		CaAl/HDL PA – AM		CaAl/HDL RE – AM	
	2θ (°)	2θ	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(002)	11,26	7,80	11,24	7,87	11,27	7,84	11,30	7,82	11,24	7,87	11,32	7,81
(004)	22,68	3,91	22,62	3,93	22,64	3,92	22,73	3,91	22,67	3,92	22,62	3,93
(110)	29,39	3,04	29,33	3,04	29,35	3,04	29,37	3,04	29,35	3,04	29,38	3,04
c (Å)	15,61		15,72		15,69		15,64		15,70		15,67	
a (Å)	6,07		6,09		6,08		6,08		6,08		6,08	

Fonte: (AUTOR, 2022)

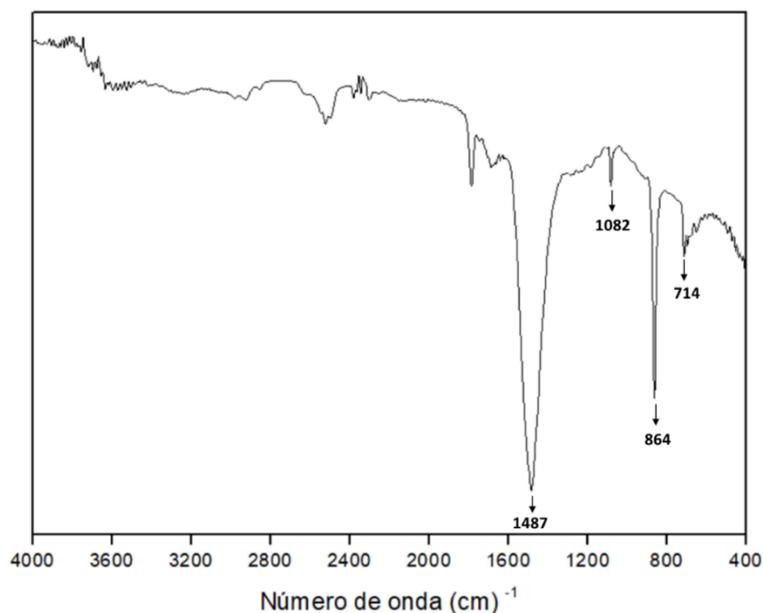
Corroborando com as informações apresentadas nos difratogramas os parâmetros de rede referentes as distâncias interlamelares, distância do plano basal e distâncias entre dois cátions na mesma lamela permaneceram os mesmos, confirmando que não houve alteração estrutural dos HDLs após a adsorção dos corantes AL e AM (Tabela 5), portanto, não houve processo de intercalação das moléculas de nenhum dos corantes na região interlamelar, pois caso houvesse troca entre os ânions localizados na região entre as lamelas e as moléculas dos corantes, haveria um deslocamento do pico no plano 002 conforme constatado por Zhang et al. (2012a) ao estudar o mecanismo de interação de hidrocalumitas (HDL/CaAl) com laranja de metila e o corante ácido GR escarlate.

5.3.3 FTIR

Os materiais RMF, CaO – PA, CaO – RE, CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE foram analisados por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para identificação dos modos vibracionais (Figura 27).

Inicialmente foi realizada a caracterização do material *in natura* (Figura 27), onde observam-se as bandas 1082 cm^{-1} , 864 cm^{-1} e 714 cm^{-1} que podem ser atribuídos aos polimorfos de calcita enquanto a banda forte em 1485 cm^{-1} foi atribuída a polimorfos de aragonita, conforme identificado na Figura 27 e descrito na literatura (GARG et al., 2021). No entorno dos picos 864 cm^{-1} e 714 cm^{-1} encontra-se pequenos picos que podem estar relacionados ao alongamento assimétrico C – O, à deformação fora do plano do CO_3 e a deformação por flexão das vibrações O – C, respectivamente. Os resultados apresentados corroboram com outros descritos na literatura (GRUNENWALD et al., 2014; RU et al., 2019; SRIVASTAVA et al., 2013). A banda de 714 cm^{-1} é característica da calcita, e indica que a calcita não reagida ainda está presente no material.

Figura 27 – Espectros infravermelhos do RMF *in natura* triturada com $\phi < 0,212mm$



Fonte: (AUTOR, 2022)

O Quadro 21 apresenta um resumo das bandas no infravermelho correspondentes ao $CaCO_3$ que compõe as conchas dos mexilhões na forma de calcita ou aragonita conforme descrito anteriormente.

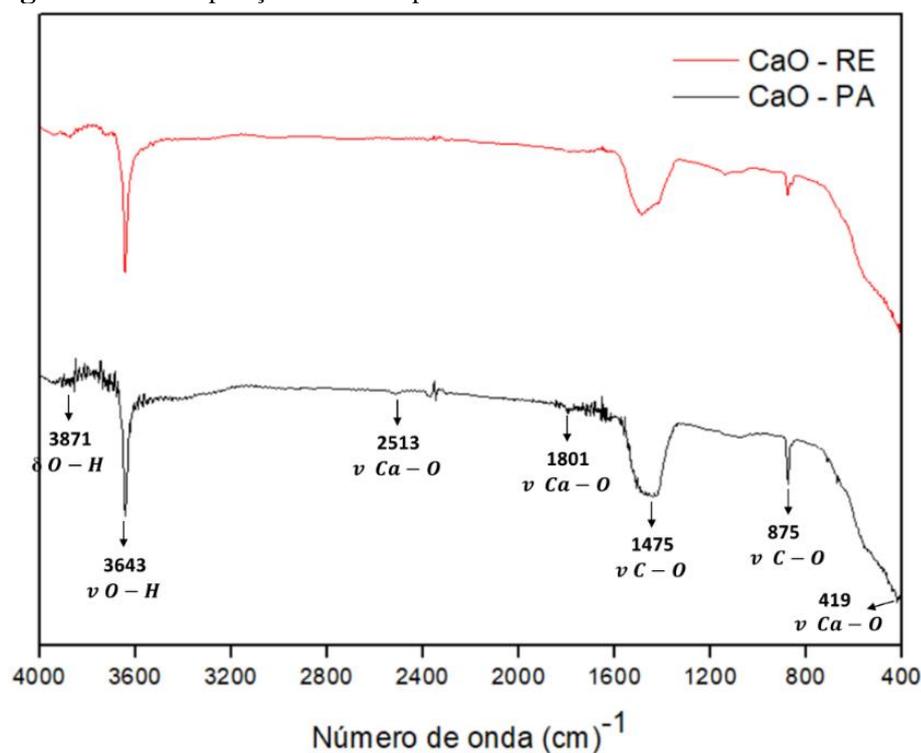
Quadro 21 – Resumos das bandas encontradas nas amostras de RMF

NÚMERO DE ONDA	ATRIBUIÇÃO	REFERÊNCIA
714	Vibração de flexão fora do plano de CO_3^{2-}	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012; FIRDOUS et al., 2021)
864	Vibração de flexão no plano de CO_3^{2-}	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012; FIRDOUS et al., 2021)
1082	Vibração de Estiramento simétrico $\nu_s(CO)$	(SILVA et al., 2010)
1424	Vibração de alongamento assimétrico de CO_3^{2-}	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012; FIRDOUS et al., 2021)

Fonte: (Autor, 2021)

Ao comparar o FTIR do CaO – PA (número ONU 1910) da Vetec e o CaO – RE, observa-se que eles apresentam comportamento espectral semelhante. Tanto a intensidade dos picos quanto sua posição corroboram com a hipótese de que não houve impurezas significativas no produto formado (Figura 28). As bandas foram representadas apenas para o CaO – RE, pois elas aparecem na mesma posição para o CaO - PA

Figura 28 – Comparação entre os espectros infravermelhos do CaO – PA e CaO – RE



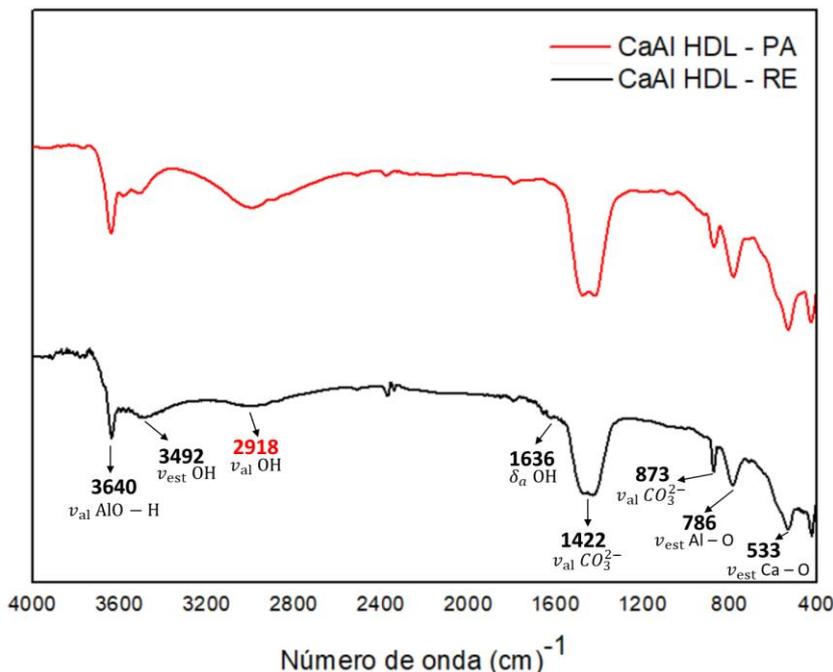
Fonte: (Autor, 2021)

As bandas em 3.643 cm^{-1} e 3.871 cm^{-1} correspondem à vibração de alongamento da ligação O – H (FARCAS; TOUZÉ, 2001), e também evidenciam a existência de água líquida na amostra. O pico mais alargado identificado em 1475 cm^{-1} e o pico 875 cm^{-1} correspondem a vibração do C – O. A banda 419 cm^{-1} surgiu em detrimento da vibração do Ca – O e as vibrações 1801 cm^{-1} e 2513 cm^{-1} foram atribuídas as vibrações harmônicas do Ca – O. Trabalhos semelhantes corroboram com os parâmetros identificados nas caracterizações realizadas neste trabalho (GALVAN-RUIZ; BAÑOS; RODRIGUEZ-GARCIA, 2007). As similaridades entre os espectros de infravermelho apontam para a produção do óxido de cálcio a partir do RMF com eficiência. Comparando os resultados antes e após a calcinação do RMF conclui-se o padrão de absorção foi diferente na intensidade de absorção. Isso demonstra que a variação de temperatura foi suficiente para afetar os estiramentos de IR resultando em alargamento dos picos provocados pela calcinação. Esta indicação sugere que CaCO_3 mudou para CaO devido ao processo de aquecimento, ou seja, a temperatura alterou a estrutura do material formando o óxido de cálcio da mesma forma que foi observado no trabalho de Brites et al. (2018).

Por fim, foi realizado o FTIR dos compostos HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE, cujo espectro infravermelho apresentou características típicas dos CaAl / HDLs (Figura 29). As

bandas foram representadas apenas para o CaAl – RE, pois elas aparecem na mesma posição para o CaAl - PA

Figura 29 – FTIR do CaAl/HDL – PA, CaAl/HDL – RE



Fonte: (Autor, 2022)

Em 3640 cm^{-1} são identificadas as vibrações de alongamento de AIO – H da camada lamelar, em 3492 cm^{-1} às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos OH das camadas lamelares principais, também identificados no trabalho de (FAHAMI et al., 2017). Na região entre 3640 cm^{-1} e 3560 cm^{-1} se encontram bandas referentes ao estiramento OH das moléculas de água, tanto intercaladas como na superfície da estrutura lamelar. Foi detectada uma banda fraca em torno de 2918 cm^{-1} , mais proeminente no HDL/CaAl – PA, provavelmente devido ao alongamento por ligação de hidrogênio (OH) da molécula de água intercalada (FAHAMI et al., 2016). Uma banda fraca de água em 1636 cm^{-1} veio da vibração de deformação angular da molécula de água (XU et al., 2007). As bandas de absorção em torno de $1422\text{ (}\nu_3\text{)}$ e $873\text{ (}\nu_2\text{)}$ mostram a vibração de alongamento do CO_3^{2-} , que se deve à absorção de CO_2 do ar (FAHAMI et al., 2016). A banda abaixo de 786 cm^{-1} foi atribuída às vibrações do tipo M – O, onde M corresponde a Ca ou Al. A banda em 786 cm^{-1} corresponde à vibração característica da hidrotalcita (ISLAM; PATEL, 2011). As bandas em 786 cm^{-1} e 515 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Al-O da estrutura lamelar e em 533 cm^{-1} se encontra uma banda referente ao estiramento Ca-O (VIEILLE, L. et al., 2003).

Os gráficos apresentam tanto intensidade dos picos quanto posicionamentos similares o que reforça a ideia de que o material pode ser produzido com a substituição do óxido de cálcio

comercial por resíduo de *Mytella falcata* sem alterações significativas para produção de compostos CaAl/HDL. Na literatura não foram encontrados processos de sínteses de HDL que substituíssem algum de seus componentes por resíduos de qualquer espécie.

5.3.4 EDX/EDS

As caracterizações por EDX/EDS foram realizadas sob duas perspectivas. A primeira com a utilização do equipamento EDX-7000 que forneceu a composição química quantitativa dos materiais utilizados, sob a forma de pesquisa dos elementos Na, Al, Cl e Ca, fornecendo os seus respectivos percentuais (Tabela 6). A principal limitação desta técnica é a impossibilidade de detecção dos elementos C, O e H conforme orientação técnica do manual do fabricante do equipamento (SPECTROMETER, 2009). A segunda, com a utilização do EDS acoplado ao MEV que permitiu a caracterização e distribuição espacial de elementos químicos que compõe a amostra.

Tabela 6 – EDX dos compostos RMF, CaO–RE, CaO–PA, CaAl/HDL–RE e CaAl/HDL–PA.

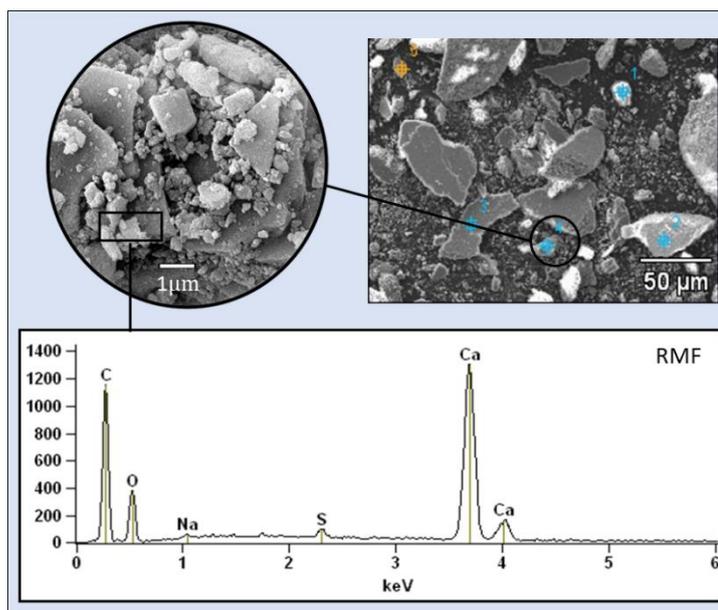
AMOSTRA	ELEMENTO QUÍMICO (%)			
	Na	Al	Cl	Ca
RMF	4,45	0,00	0,60	94,94
CaO - RE	2,54	0,009	0,34	97,12
CaO - PA	2,98	0,006	0,47	96,54
CaAl/HDL - RE	4,30	7,08	4,72	83,91
CaAl/HDL - PA	5,19	6,79	5,72	82,30

Fonte: (AUTOR, 2022)

Os resultados apresentados (Tabela 6) sugerem que a composição predominante do RMF é o $CaCO_3$, uma vez que a técnica avalia o percentual dos elementos Na, Al e Cl, somando-os e atribuindo a diferença 100% – 4,45% – 0,6% ao Ca, sendo assim os elementos C e O, não identificado pela técnica, compõem este percentual. O trabalho de Dampang et al. (2021) quantificou os valores de C (18,43%), O (52,07%) e Ca (27,86%) para conchas do mar antes da calcinação, totalizando 98,36% dos elementos que compõem o carbonato de cálcio, corroborando com os resultados obtidos pelo EDX do RMF. Entretanto, é importante destacar que a utilização desta caracterização, por ser semiquantitativa, foi para ter uma percepção inicial da composição dos materiais analisados, sendo dado ênfase, em todos os casos, à caracterização por EDS.

Os resultados obtidos pelo EDS, acoplado ao MEV (Figura 30), confirmam esta proposição, apresentado picos para os elementos C, O e Ca.

Figura 30 – Caracterização por EDS do RMF

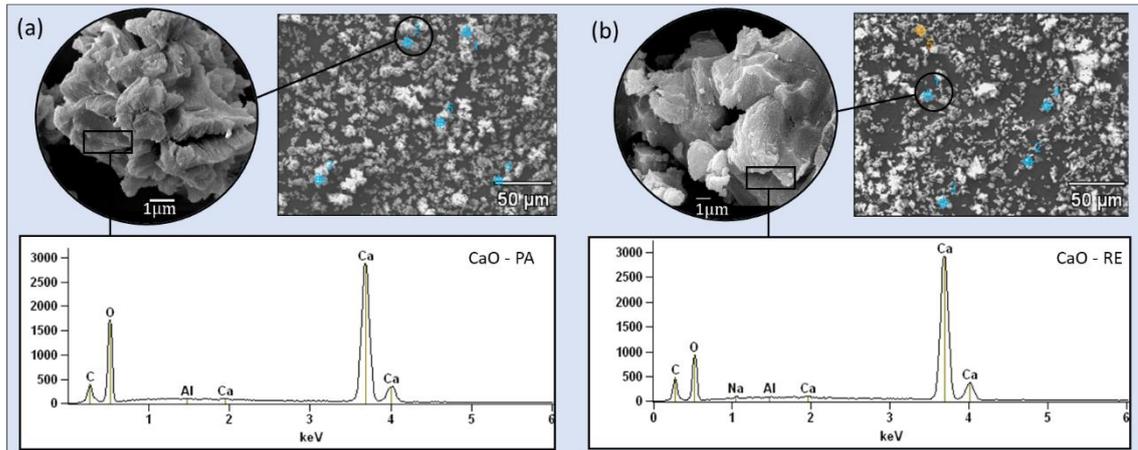


Fonte: (AUTOR, 2022)

Um pico com pequena intensidade referente ao elemento sódio foi identificado (Figura 30) conforme identificado na Tabela 6, justificado possivelmente pelo fato do molusco se desenvolver em água salobra com grande quantidade de NaCl em sua composição. O enxofre (S) pode estar relacionado a contaminação que aflui à lagoa, em detrimento da lavagem das superfícies sendo parte constituinte da contaminação difusa. Henrique et al. (2020), obtiveram 98,48% para a composição Ca pelo método da varredura, que também foi realizado para este trabalho, APÊNDICE I, sendo obtido 98,34% de Ca, além disso o valor obtido pelo método da pesquisa por elemento (Figura 30) apresenta a mesma ordem de grandeza. Outros trabalhos corroboram com a afirmação que a maior composição das conchas de moluscos é de carbonato de cálcio (LI et al., 2012; SILVA et al., 2017; QUINTELA et al., 2020).

A comparação entre os resultados obtidos para os materiais CaO – RE e CaO – PA (Tabela 6), inferem que eles têm composição semelhante com mais de 96% de Ca, informação confirmada pela técnica de EDS acoplada ao MEV. Quanto aos percentuais de Na e Cl presentes na amostra de CaO – PA (Tabela 6), estes podem estar relacionados a limitação da técnica, haja vista, a sua impossibilidade de quantificar os elementos C e O identificado no MEV/EDS (Figura 31 a). Como descrito para o RMF, o elemento sódio aparece em ambas as técnicas para a amostra de CaO - RE (Figura 31 a e b), sugerindo que ele pode ter origem no meio em que o molusco e pescado.

Figura 31 – Caracterização por EDS do CaO – RE e CaO – PA

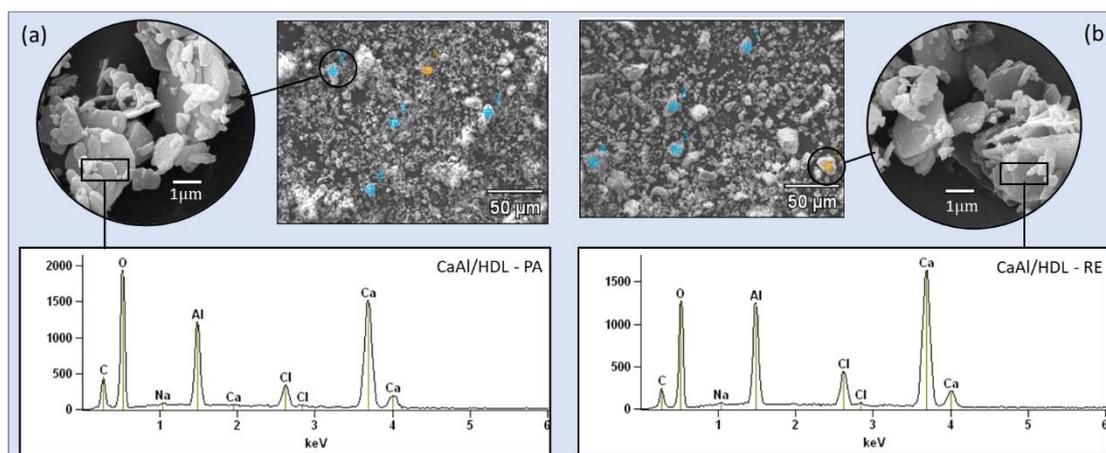


Fonte: (AUTOR, 2022)

Quanto ao percentual de cálcio, após a calcinação, era esperado que ele aumentasse em detrimento da decomposição da matéria orgânica presente no material *in natura* e da decomposição do CO_2 que compõe o carbonato de cálcio, conforme constatado na caracterização por TG/DrTG. A comparação entre os dois óxidos apresenta diferença de 0,58% de Ca, corroborando com as informações obtidas pelo EDS/MEV com picos de mesma intensidade (Figura 31 a e b). Dampang et al. (2021) ao analisar a temperatura ideal e tempo de calcinação na produção de CaO usando resíduos de conchas como fonte de $CaCO_3$, submetido a $900^\circ C$, obteve a concentração de O (62,71%) e Ca (37,29%) na formação do CaO. Estes resultados contribuindo os percentuais encontrados na Tabela 6 de 97,12% e 96,54% que correspondem, cada um, a soma do percentual de cálcio e oxigênio presentes no CaO, sendo identificadas suas ocorrências nas caracterizações de EDS/MEV.

Comparando as composições química dos compostos CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE constata-se que ambos são semelhantes (Tabela 6). A presença dos elementos Na, Al, Cl e Ca foi identificada com maior proporção para os elementos Ca e Al que compõe os HDLs. O sódio pode ser decorrente das soluções de hidróxido de sódio e cloreto de sódio usados na síntese ou da contaminação do CaO – RE no caso do CaAl/HDL – RE. Ao relacionar os resultados do EDX com o EDS/MEV (Figura 32) constata-se que tanto os elementos identificados quanto as proporções são equivalentes, exceto a limitação da técnica de EDX quanto a detecção dos elementos C e O que aparecem na técnica de EDS/MEV como Ca.

Figura 32 – Caracterização por EDS do CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE



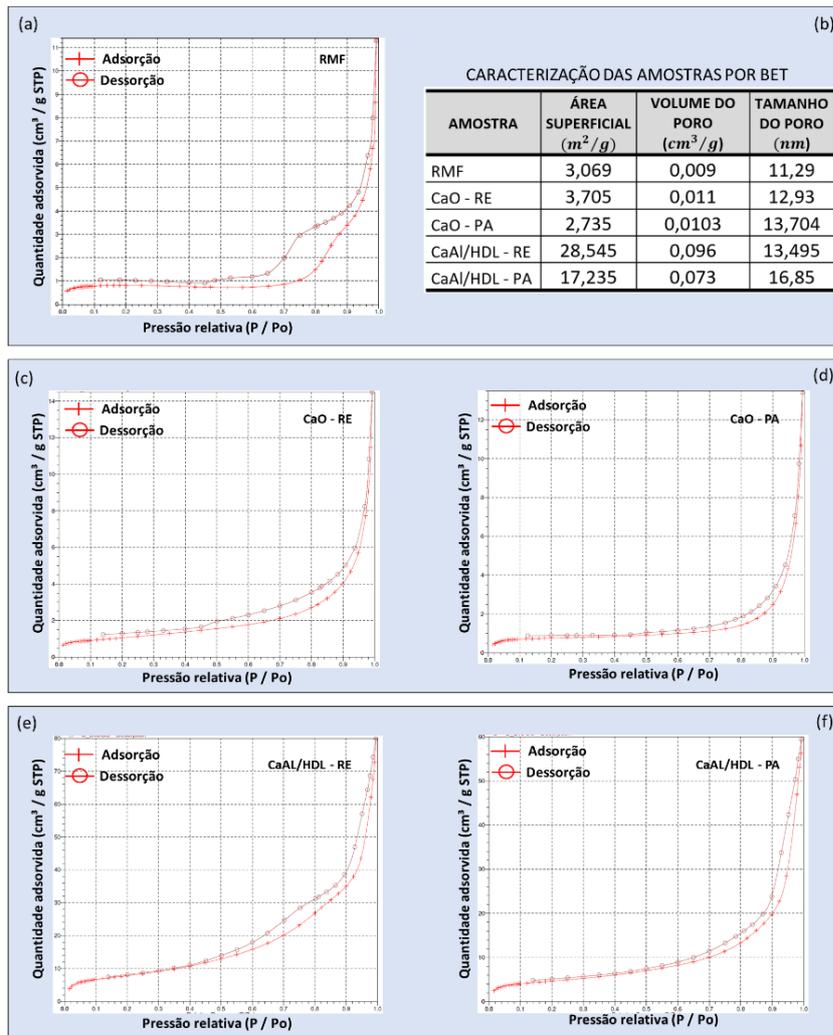
Fonte: (Autor, 2021)

Fahami et al. (2017) sintetizou CaAl/HDL usando os compostos cloreto de cálcio e cloreto de alumínio, pelo método de moagem, sem a utilização das soluções de hidróxido de sódio e cloreto de sódio e identificou, usando EDS, os elementos o oxigênio, cálcio, alumínio e cloro. Assim, diferentemente do trabalho de Fahami et al. (2017), nesta pesquisa aparece além dos elementos identificados por ele, a presença do cloro e do sódio (Figura 32) e o provável surgimento de cloretos e de carbonatos, já que a reação não foi realizada em ambiente inerte de CO_2 . Mesmo que a síntese passasse por processo de lavagem, ainda haveria a possibilidade de aparecimento de componentes quimicamente estáveis como cloreto de sódio, conforme relatado por El Haddad *et al.* (2014). A presença de cloro pressupõe que ele esteja no espaço interlamelar formando o CaAl-Cl/HDL, uma vez que ele se torna preferível para compor o espaço interlamelar CO_2 .

5.3.5 Medidas de adsorção de N_2 a 77K pelo método BET

Os resultados da análise textural dos materiais RMF, CaO – RE, CaO – PA, CaAl/HDL – RE e CaAl/HDL – PA, pelo método de BET, mostraram que todos apresentam baixa área adsorção/dessorção de N_2 (Figura 33 b). A área para o RMF foi de $3,07 \text{ m}^2/\text{g}$, semelhante ao valor encontrado por Chowdhury e Saha (2010) que obtiveram o valor de $3,07 \text{ m}^2/\text{g}$. A Figura 33 a corresponde a isoterma de adsorção / dessorção a 77 K por N_2 , mostrando um perfil isotérmico do tipo IV. Quanto aos poros dos materiais produzidos (Figura 33b) todos apresentam diâmetros entre 2 e 50 nm, sendo classificados de acordo com a IUPAC como mesoporosos (NAIK; GHOSH, 2009).

Figura 33 – Caracterização dos materiais RMF, CaO – RE, CaO – PA, CaAl/HDL – RE e CaAl/HDL – PA pelo método de BET (Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.)



Fonte: (AUTOR, 2022)

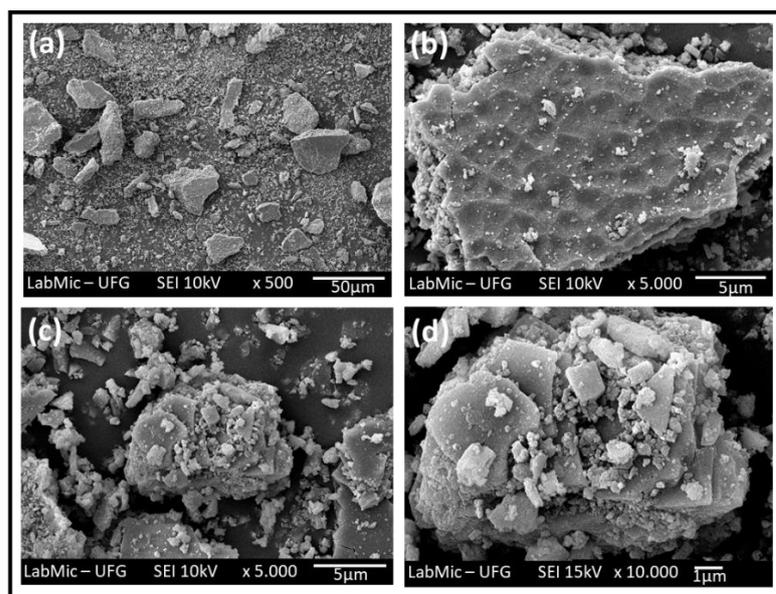
As isotermas de adsorção/dessorção dos materiais produzidos (Figura 33) são classificadas como sendo do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, conforme identificado pela granulometria dos poros segundo a IUPAC, com histerese do tipo H3. A histerese do tipo H3 evidencia que estes materiais sólidos não possuem uma estrutura mesoporosa bem definida e, portanto, não deve ser este o critério mais apropriado para determinar a distribuição de tamanho ou o volume de poros. Estas mesmas características foram associadas a materiais do tipo hidrocalumita produzidos por Almeida (2018). Pérez-Barrado et al., 2013 obtiveram valores de ares BET entre 2 m²/g e 18m²/g usando diferentes tratamentos de envelhecimento, pelo método da coprecipitação, para a síntese de CaAl/HDL corroborando com o valor encontrado para o CaAl/HDL – PA. Deste resultado, poder-se inferir que a utilização de RMF calcinado utilizado como reagente para produzir CaAl/HDL – RE aumentou 65,64% a área superficial do novo material.

5.3.6 MEV

Objetivando identificar características morfológicas, tais como tamanho, forma e distribuição de suas partículas, topografia de sua superfície e fases microestruturais dos materiais produzidos, foi realizada a caracterização por MEV dos materiais RMF, CaO – PA, CaO – RE, CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE.

A Figura 34 apresenta, com diferentes resoluções, micrografias do RMF triturado com diâmetro menor ou igual a 0,212mm ou passante na peneira ASTM 70 / MESH TYLER 65 / ABERTURA 0,212, obtidas por MEV.

Figura 34 – Amostras de RMF vistas no MEV a diferentes resoluções



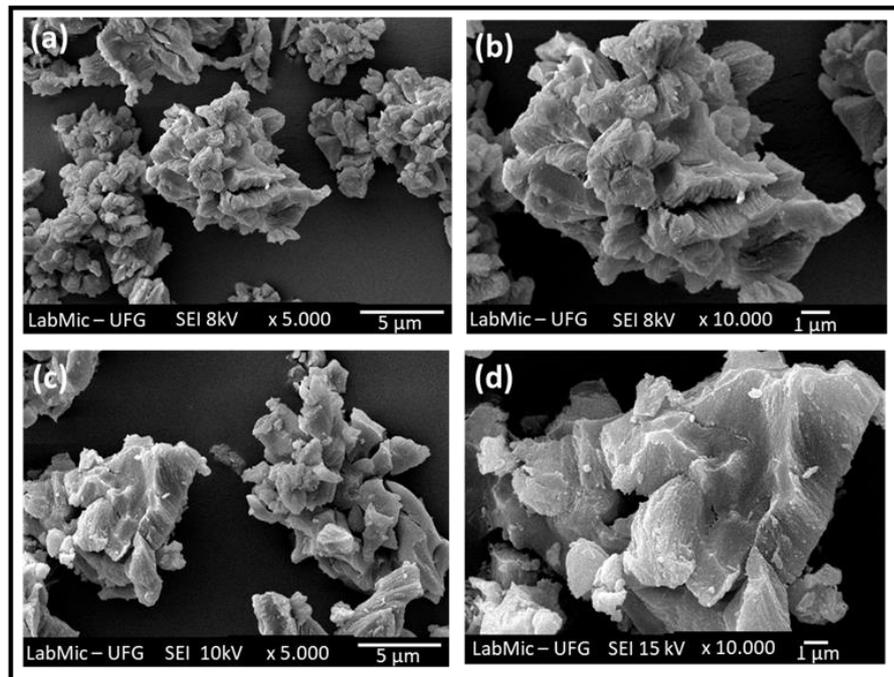
Fonte: (AUTOR, 2022)

A Figura 34 mostra que a distribuição das partículas que compõe o material, *in natura*, na forma de pó apresenta-se de forma heterogênea com diferentes granulometrias. A Figura 34b mostra, com detalhe, a superfície da partícula com morfologia irregular e rugosa, além disso é possível identificar que ela é composta de lamelas sobrepostas. Fato confirmado pelas Figuras 34 c e d que identifica um conglomerado de placas sobrepostas. Esta característica também foram identificadas por Silva et al., (2017) e Henrique et al. (2020) que também estudaram o resíduo de *Mytella falcata* em diferentes configurações.

Comparando o material, *in natura*, (Figura 34) com o material calcinado (Figura 35), é possível observar partículas com forma e tamanho mais regulares. Isso confirma a hipótese de que ocorreu a mudança em sua estrutura após o tratamento térmico, fato descrito na literatura por Henrique et al. (2020) ao estudar o efeito da calcinação sobre conchas de *Mytella falcata*. Comparando a morfologia entre CaO – PA (Figura 35 a e b) e o CaO – RE (Figura 35 c e d)

identifica-se a presença homogênea de grãos formados por planos sobrepostos, com superfícies lisas e extremidades rugosas, organizadas em estruturas análogas a “cachos de uva”, corroborando com o que foi observado por Henrique et al. (2020). Outro aspecto a ser destacado é o volume de vazios entre os grãos que confirmam a informação observada em laboratório que a mesma massa do CaO – RE produzido a partir de RMF ocupa um volume maior que o CaO – PA, ou seja, apresenta menor densidade.

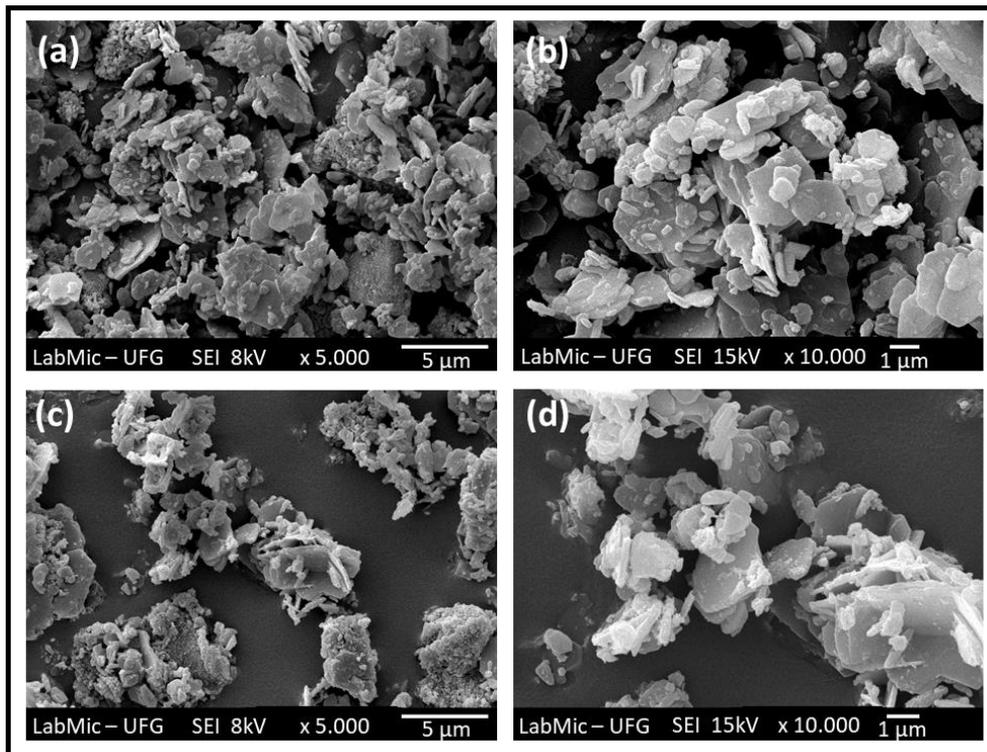
Figura 35 – Comparação das amostras de CaO – PA (a, b) e CaAl – RE (c, d) vistas no MEV



Fonte: (AUTOR, 2022)

As micrografias do CaAl/HDL – PA (Figura 36 a e b) e CaAl/HDL – RE (Figura 36 c e d) foram caracterizadas por placas, assemelhando-se a folhas alongadas (SIPOS; PÁLINKÓ, 2018), com algumas estruturas aglomeradas, similares a partículas hexagonais regulares, que são arranjadas sobrepostas com uns as outras. Estas características são similares às descritas na literatura para estes tipos de HDLs (MARQUES et al., 2020). Também é possível a identificação de poros, após a calcinação, nas extremidades e na superfície do material que pode estar associado à liberação de água e CO_2 gasoso durante a decomposição de $CaCO_3$ em CaO, fenômeno também relatado na literatura (HU; WANG; HAN, 2011b; MADHUVILAKKU et al., 2013; LASKAR et al., 2018b)

Figura 36 – Comparação entre as amostras de CaAl/HDL– PA e CaAl/HDL– RE



Fonte: (AUTOR, 2022)

Uma característica relatada na literatura é a pouca cordenação hexagonal, conforme pode ser identificado na Figura 36. Este fato se deve a diferença morfológica entre os CaAl/HDLs e os demais HDLs que pode ser atribuída ao alto raio iônico do cátion Ca^{3+} , apresentando maior dificuldades para o acoplamento dos cátions Al^{3+} . Isso leva a uma perda de coordenação octaédrica pela abertura de um lado do octaedro no domínio interlamelar, o que causa uma coordenada adicional com uma molécula de água interlamelar (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Assim como a relação de densidade entre os óxidos de cálcio CaO – PA e CaO – RE, a mesma relação acontece entre os respectivos HDLs. De modo que o material CaAL/HDL – PA (Figura 36 a e b) apresentam maior densidade que o material CaAL/HDL – PE (Figura 36 c e d). Isto pode ser comprovado pelo menor índice de vazios entre o primeiro material (Figura 36 a e b) e o segundo (Figura 36 c e d).

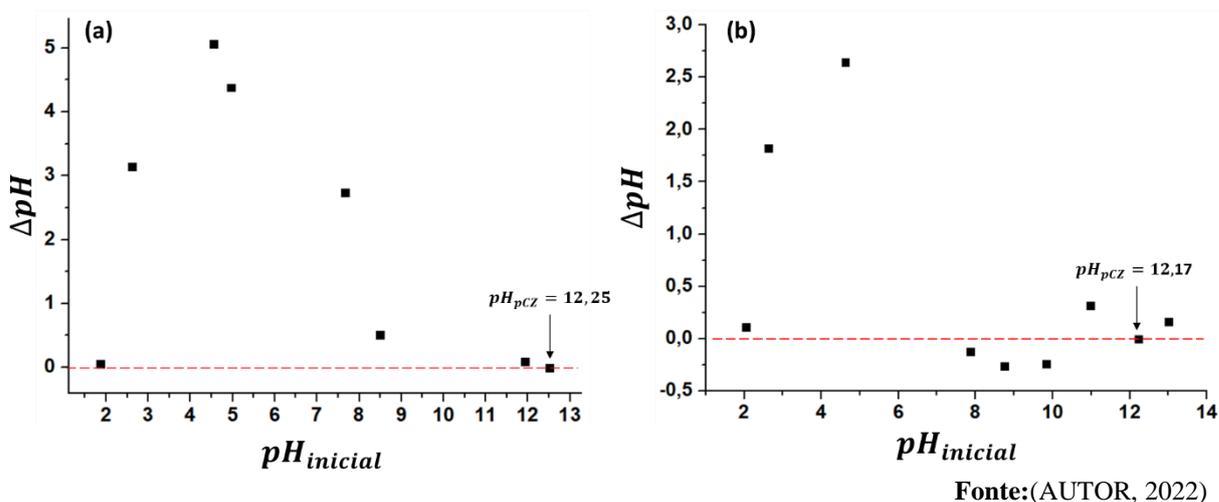
O resultados das micrografias mostram que o CaO – RE tem morfologia e distribuição granulométrica semelhantes ao material comercial, corroborando com as demais características e propriedades das caractrizações realizadas. Sendo estas as mesmas similaridades identificadas nos CaAl/HDL – RE em relação ao CaAl/HDL – PA. Deste modo, inicialmente

considera-se a viabilidade de produzir tanto o óxido de cálcio quanto o HDL a partir do resíduo de *Mytella Falcata*.

5.4 Potencial de carga zero – pH_{PCZ}

O experimento do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), obteve os valores de 12,17 e 12,25, respectivamente para os materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE (Figura 37), indicando a similaridade do comportamento das faixas de valores de pH ideais para a remoção determinados contaminantes em soluções aquosas. Desta avaliação é possível inferir que este parâmetro, assim como os outros, também corroboram para a proposição de que os materiais produzidos com RMF têm características similares daqueles produzidos com reagentes comerciais. O valor alcalino do pH_{PCZ} de ambos os materiais, foi influenciado pela presença do óxido de cálcio que tem a propriedade de gerar soluções fortemente alcalinas conforme relatado na literatura (DE ASSIS FILHO et al., 2021).

Figura 37 – Potencial de carga zero dos materiais CaAl/HDL – RE (a) e CaAl/HDL – PA (b)



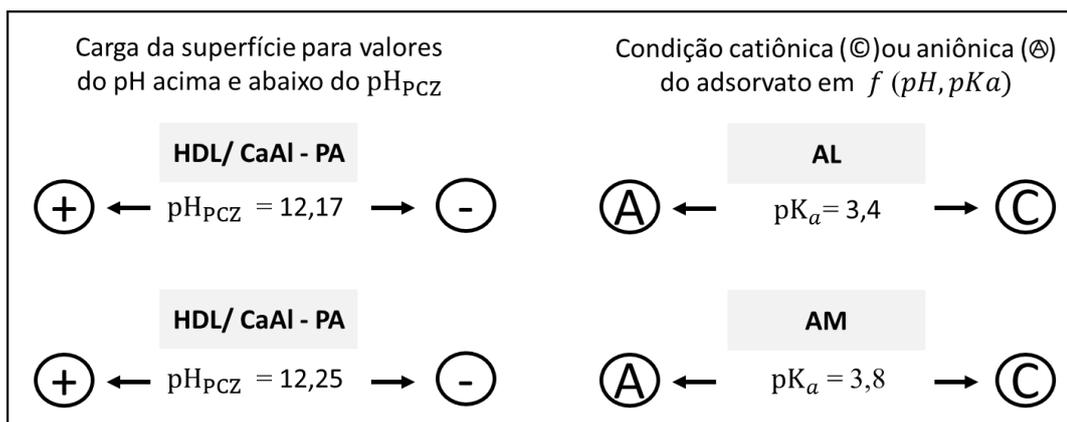
Fonte:(AUTOR, 2022)

O pH_{PCZ} dos materiais indica que suas superfícies ficam carregadas positivamente quando o pH for menor que 12,17 e 12,25, respectivamente para CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL – RE, e carregados negativamente quando os valores do pH estiverem acima daqueles respectivos valores. Este parâmetro, possibilita entender o comportamento da atração eletrostática entre os materiais produzidos e as potencialidades de uso deles. Assim, com o devido controle do pH, por meio do fenômeno de atração eletrostática, existe um alto potencial da atração de contaminantes com características catiônicas, carregado positivamente, e a superfície carregada negativamente de ambos os materiais em decorrência da ionização dos

grupos funcionais do CaAl/HDL – PA e do CaAl/HDL – RE para solução contendo estes materiais e o contaminante com pH superior a 12,17 e 12,25 respectivamente.

Outro fator que está relacionado ao pH e pH_{PCZ} é o pK_a , definido como sendo o valor do pH de uma solução na qual a concentração da espécie ácida é igual à da básica (FERNANDES PREVIDELLO et al., 2006). Desta forma, o pH causa grande impacto no efeito na adsorção, pois os íons de hidrogênio afetam a carga superficial do adsorvente (YOUSEFI; MASHAYEKH-SALEHI; MOHAMMADPOUR TAHMTAN, 2016). O desempenho da adsorção em termos de pH depende do valor do pH_{PCZ} do adsorvente e do pK_a do adsorvato. Deste modo, quando $pH > pK_a$, o adsorvato é catiônico, e quando $pH < pK_a$, o adsorvato é aniônico. Se $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do adsorvente é desprotonada por um grande número de íons OH ficando com carga superficial negativa. Portanto, se o adsorvente é aniônico e os cátions presentes no adsorvato atuam na região negativa do adsorvente, isso se dá por meio de atração eletrostática (GÜNDÜZ; BAYRAK, 2017). A Figura 38 apresenta as características em termos de pH_{PCZ} e pK_a dos adsorventes CaAl/HDL – PA e do CaAl/HDL – RE e dos corantes AL e AM.

Figura 38 – Correlação ente o pH e o pH_{PCZ} dos materiais CaAl/HDL – PA e do CaAl/HDL – RE e o pK_a dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila



Fonte: (AUTOR, 2022)

5.5 Testes de afinidade

As respostas aos testes de afinidade dos materiais CaAl/HDL – PA e CaAl/HDL–RE (Tabela 7), que foram testados para este trabalho, realizados sob as mesmas condições de temperatura, pH variando de acordo com o tipo de contaminante, tempo de agitação, concentração do contaminante, concentração do adsorvente e demais parâmetros operacionais e cujas concentrações de adsorção foram obtidas a partir da Equação 5.

Tabela 7 – Resultado dos testes de afinidade

Contaminante	CaAl /HDL - PA		CaAl /HDL - RE	
	Remoção (%)	pH	Remoção (%)	pH
Sulfanilamida	12,22	5,00	23,18	5,00
17-alfa-metiltestosterona	VNP	5,00	VNP	5,00
Verde Malaquita	79,89	7,00	98,51	7,00
Rodamina B	VNP	NR	VNP	NR
Violeta Cristal	VNP	NR	VNP	NR
Preto de eriocromo	QI	NR	QI	NR
Safranina	0,00	NR	3,39	NR
Azul de metileno	95,59	11,65	94,87	11,54
Alaranjado de Metila	94,49	9,58	90,90	9,47
Fucsina Básica	99,63	8,46	99,16	8,46

VNP – Valor não representativo, NR – Não Registrado, QI – Quantidade insuficiente. **Fonte:** (AUTOR, 2022)

Os valores não representativos (VNR) correspondem àqueles próximos a zero ou negativo, implicando que o material não tem afinidade com o HDL testado ou precisa de um ajuste de pH, temperatura ou outro parâmetro operacional.

A partir dos percentuais de remoção iniciais, obtidos pelo teste de afinidade, e dos critérios selecionados para escolha dos dois contaminantes a serem utilizados, foi gerada uma matriz de decisão (Quadro 22).

Quadro 22 – Matriz de decisão adotada para escolha dos contaminantes a serem utilizados nos testes de adsorção para os materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE.

Contaminante Variação (1, 2 e 3)	Critérios de seleção do contaminante - Variação (1, 2 e 3)					
	Afinidade	Controle de pH	Catiônico/ Aniônico	Impacto ambiental	Disponibilidade no laboratório	Score
Sulfanilamida (1)	1	3	2	3	1	10
17-alfa-metiltestosterona (1)	1	3	1	3	1	9
Verde Malaquita (1)	3	3	3	3	3	15
Rodamina B (3)	3	3	9	9	9	33
Violeta Cristal (2)	2	3	6	6	6	23
Preto de eriocromo (1)	1	3	3	3	1	11
Safranina (1)	1	3	3	3	1	11
Azul de metileno (3)	9	9	9	9	9	45
Alaranjado de Metila (3)	9	9	9	9	9	45
Fucsina Básica (1)	9	1	3	3	1	17

Fonte: (AUTOR, 2022)

Geralmente, o pH inicial do sistema de adsorção tem grande impacto na interação entre a molécula do corante e o adsorvente, e conseqüentemente afeta a capacidade de adsorção do adsorvente (WU; TSENG; JUANG, 2001). Assim, com o objetivo de correlacionar os processos adsorptivos com o pH e o pH_{PCZ} dos materiais CaAL/HDL – PA e do CaAL/HDL – RE e o pH

e o pK_a dos corantes AL e AM, foi realizada a leitura e registro dos pHs iniciais e finais das misturas com os respectivos corantes e HDLs para a matriz deionizada, mistura da água deionizadas e dos HDLs, e solução de água deionizada com os respectivos corantes, todas a temperatura média de 27°C (Tabela 8).

Tabela 8 – pHs das soluções iniciais e após a adsorção dos corantes AM e AL pelos HDLs na matriz de água deionizada.

SOLUÇÃO	$pH_{inicial}$	pH_{final}
0,05 g de HDL/CaAl – PA + 5ml de AM a 25mg/L + 5ml de AL a 25mg/L	13,09	11,94
0,05 g de HDL/CaAl – RE + 5ml de AM a 25mg/L + 5ml de AL a 25mg/L	13,14	12,03
0,05 g de HDL/CaAl – PA + 5ml de AM a 12,5mg/L + 5ml de AL a 12,5mg/L	12,97	11,72
0,05 g de HDL/CaAl – RE + 5ml de AM a 12,5mg/L + 5ml de AL a 12,5mg/L	13,07	11,90
0,05 g de HDL/CaAl – PA + 10 ml de AL a 25mg/L	13,05	11,38
0,05 g de HDL/CaAl – RE + 10 ml de AL a 25mg/L	13,13	11,73
0,05 g de HDL/CaAl – PA + 10 ml de AM a 25mg/L	13,05	11,47
0,05 g de HDL/CaAl – RE + 10 ml de AM a 25mg/L	13,12	11,99
Solução de água deionizada + HDL/CaAl – PA	13,25	13,25
Solução de água deionizada + HDL/CaAl – RE	13,15	13,15
Solução de AL a 25 mg/L	5,30	5,30
Solução de AM a 25 mg/L	6,00	6,00
Água destilada e deionizada	5,2	–
Água bruta	5,0	–
Água do poço	4,69	–

Fonte: (AUTOR, 2022)

5.6 Testes de massa

Os testes de massa foram realizados para identificar a quantidade otimizada de material para execução dos experimentos de estudos de adsorção, das cinéticas de adsorção, estudos termodinâmicos, testes de regeneração e aplicação dos adsorventes em matrizes reais e sintéticas. Os resultados dos testes de massa e seus respectivos percentuais de remoção para os corantes AM e AL são apresentados abaixo (Tabela 9):

Tabela 9 – Teste de massa para os corantes azul de metileno (AM) e Alaranjado de metila (AL) para os adsorventes HDL/ CaAl – PA e HDL/ CaAl – RE

Massa (g)	R (%) – AL		R (%) – AM	
	HDL – PA	HDL – RE	HDL – PA	HDL – RE
0,05	95,39	97,29	94,33	93,64
0,10	94,62	90,70	95,11	94,31
0,20	95,52	91,10	96,16	94,86
0,30	92,43	84,50	95,59	96,67

Fonte: (AUTOR, 2022)

A dosagem do adsorvente é um fator importante que influencia o processo de adsorção devido à determinação da capacidade do adsorvente para uma concentração constante de corante e estimativa do custo do tratamento (WANYONYI; ONYARI; SHIUNDU, 2014; OGUNTOMEIN, 2015). O efeito da dosagem dos adsorventes HDL / CaAl – PA e HDL / CaAl – RE na capacidade de adsorção e eficiência de remoção dos corantes AL e AM foi estudado através de diferentes quantidades de adsorventes na faixa de 0,05 a 0,30g usando a concentração inicial de corante de 25 mg/L de cada corante, em pH conforme Tabela 7 e temperatura constante de 27°C.

O aumento da eficiência de adsorção associado ao aumento da massa do adsorvente, no caso do AM, para ambos os materiais, é devido à disponibilidade de mais área superficial e sítios de ligação ativos nos adsorventes para interação com o corante (MANE; VIJAY BABU, 2013; FOROUGH-DAHR et al., 2015).

A diminuição da capacidade de adsorção do corante AL, maior para o HDL/CaAl – RE, com o aumento da massa de adsorvente pode estar relacionado ao aumento do pH devido a adição de mais material que contribui com a basicidade da solução e possível interferência do $Ca(OH)_2$ presente na amostra conforme detectado nas caracterizações. Além disso, o aumento da massa pode favorecer a formação de aglomerados que dificultam a adsorção conforme constatado por outros autores (EL-SAYED, 2011; SILVA et al., 2018).

Os resultados obtidos para as massas utilizadas apontam que para ambos os contaminantes e para os materiais HDL/ CaAl – PA e HDL/ CaAl – RE, o valor de 0,05 g apresenta a menor quantidade de massa com melhor rendimento. No caso do Alaranjado de metila a massa de 0,05g teve o melhor resultado entre as massas analisada, no caso do Azul de metileno, apesar de ter uma remoção menor que as outras massas, com maior remoção para a massa de 0,30 g, ou seja um percentual de remoção de 3,03%, maior do corante, quando utilizado o HDL/CaAl – RE, não é viável o uso de seis vezes mais massa para este acréscimo de remoção. Deste modo, todos os experimentos e testes passaram a ser realizados com a massa de 0,05g.

5.7 Cinéticas de adsorção

As análises dos resultados obtidos pelos experimentos para determinação das cinéticas de adsorção das soluções, contendo os dois corantes e os dois materiais, (Tabela 10) apontam que para cada corante, independente do material ser produzido a partir de reagentes comerciais

ou a partir do resíduo, os tempos de equilíbrio foram iguais quando comparados os dois materiais com o mesmo corante.

Tabela 10 – Resultados dos testes cinéticos e determinação do tempo de equilíbrio.

t (min)	Alaranjado de metila				Azul de metileno			
	CaAl/HDL - PA		CaAl/HDL - RE		CaAl/HDL - PA		CaAl/HDL - RE	
	q_t	R(%)	q_t	R(%)	q_t	R(%)	q_t	R(%)
5	7,5	80%	10,8	90%	3,8	66%	4,0	70%
10	7,7	83%	11,1	93%	3,1	55%	3,8	66%
15	7,9	84%	11,2	94%	3,5	61%	4,0	69%
30	8,0	85%	11,4	95%	3,9	68%	3,4	59%
45	8,5	91%	11,4	95%	3,7	65%	4,5	80%
60	8,6	92%	11,3	95%	4,4	77%	4,7	83%
90	8,7	93%	11,5	97%	4,2	74%	4,8	84%
120	8,7	93%	11,5	96%	4,5	81%	4,6	81%
150	8,7	93%	11,5	96%	4,5	78%	4,6	81%
180	8,7	93%	11,5	96%	4,5	80%	4,6	81%

Fonte: (AUTOR, 2022)

O tempo de equilíbrio para remoção do AL utilizando o HDL/CaAl – PA e o HDL/CaAl – RE foi de 90 min, com remoções de 93% e 97% respectivamente, apresentando um tempo de equilíbrio menor que o trabalho de Lafi e Hafiane (2016) que usou resíduos de café modificados para remoção de AL com tempo equilíbrio de 120 min.

Para o Azul de metileno o tempo de equilíbrio foi de 120 min, para ambos os materiais, com percentual de remoção de 81%, sendo compatível com o trabalho de Nazir et al. (2020) que utilizou o crescimento induzido pela superfície de ZIF-67 em hidróxido duplo co-camada para remoção de Azul de metileno, com tempo de equilíbrio de 100 min e remoção de e 79,9%, e 90 min para adsorção de AL com remoção de 72,3%.

Com base nos parâmetros: maior valor de coeficiente de correlação linear (R^2), menor valor do erro médio relativo (ARE) e menor índice de Akaike (AIC) para definir qual o modelo que melhor se ajustaria aos resultados dos dados de equilíbrio para os materiais, HDL / CaAl – PA e HDL / CaAl – RE (Tabela 11 e Figura 39), conclui-se que para ambos os materiais e para os dois corantes testados, o modelo de pseudo–segunda ordem apresentou o melhor ajuste.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais da adsorção dos corantes Azul de metileno e Alaranjado de metila em CaAl/HDL – PA e Canal/HDL – RE aos modelos de pseudo–primeira e pseudo–segunda ordem.

HDL/ CaAl	PSEUDO–PRIMEIRA ORDEM					PSEUDO–SEGUNDA ORDEM				
	R ²	q_e (mg/g)	ARE (%)	K_1 (min ⁻¹)	AIC	R ²	q_e (mg/g)	ARE (%)	K_2 (g/mg.min)	AIC
PA/MO	0,991	8,425	3,379	0,406	-19,40	0,997	8,655	1,807	0,118	-32,20
RE/MO	0,999	11,366	0,740	0,582	-42,0	0,999	11,476	0,244	0,258	-66,43
PA/MB	0,941	4,143	8,908	0,314	-13,5	0,968	4,375	6,590	0,114	-20,05
RE/MB	0,967	4,478	6,417	0,376	-18,5	0,981	4,654	4,471	0,159	-24,73

Fonte: (AUTOR, 2022)

O modelo de cinética de pseudo–segunda ordem mostra valores de R^2 maiores e os demais parâmetros menores em todas as situações analisadas para os corantes e adsorventes testados (Tabela 11), sendo adequado para descrever a cinética da reação entre os adsorvatos e os adsorventes em todas as temperaturas, com valores de R^2 superiores a 0,99 para adsorção de AL e 0,96 para adsorção do AM. A partir dessas afirmações, pode-se supor que a velocidade da reação depende da concentração de adsorventes e dos corantes AL e AM na solução aquosa, onde a quantidade de água em excesso não apresenta nenhum efeito na velocidade da reação conforme constatado por Dhar et al. (2021), que estudou o mecanismo de adsorção de azul de metileno por óxido de grafeno de dupla camada de MgAl em águas residuárias.

Na literatura, resultados cinéticos semelhantes foram relatados para a adsorção de AM em vários adsorventes, como hidrogel composto de ágar/ κ -carragenina (DUMAN et al., 2020), composto de nanotubos de carbono magnético (DUMAN et al., 2016), tecido de carvão ativado (AYRANCI; DUMAN, 2009) e HDL/MgAl (DHAR et al., 2021), outros para remoção de AL através de Tanino de caqui modificado por polietilenoimina (LI et al., 2018), pó de semente de abóbora aminado (SUBBAIAH; KIM, 2016), resíduos de café (LAFI; HAFIANE, 2016), também a remoção simultânea de AM e AL usando materiais como tereftalato de ferro (HAQUE; JUN; JHUNG, 2011).

A representação do mecanismo de interação entre adsorvato e adsorvente, pelos modelos cinéticos, servem para ajustar as melhores condições experimentais em função do tempo (DEBORD et al., 2016). O modelo pseudo–segunda ordem indica que os parâmetros encontrados pressupõe que a adsorção entre os corantes e os HDLs ocorreu por meio de quimissorção, provavelmente, envolvendo a troca iônica, mecanismo também relatado por outros autores (WANG; GUO, 2020; RAHMATPOUR; SOLEIMANI; MIRKANI, 2022)

Além disso, as capacidades de adsorção no equilíbrio, em mg/g, obtidas experimentalmente (q_t) para ambos os HDLs e corantes (Tabela 10) têm um valor mais aproximado daqueles obtidos pelo modelo de pseudo–segunda do que pelo de pseudo–primeira

ordem (Tabela 11), devidamente expresso pela diferença entre a capacidade de adsorção calculada e experimental indicada por $\Delta q_e = q_{t \text{ exp}} - q_{e \text{ calc.}}$ (Tabela 12). Observa-se que para o ajuste da adsorção de AL a diferença foi menor que 0,53% e para o ajuste da adsorção de AM menos de 2,9% de diferença entre os valores experimentais e os fornecidos pelo modelo de pseudo–segunda ordem. Ambos muito inferiores aos valores obtidos na literatura (MIRANDA et al., 2014).

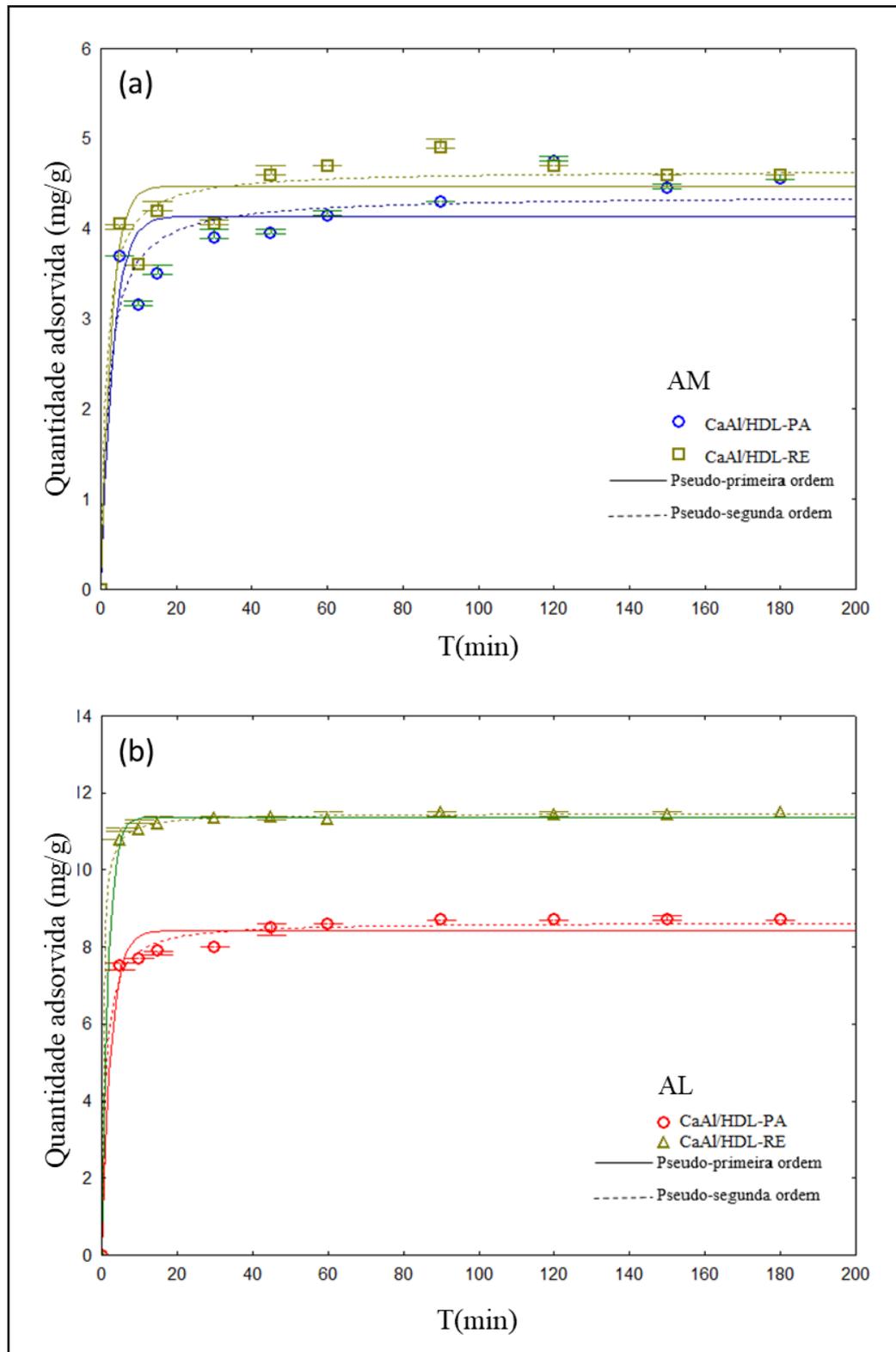
Tabela 12 – Comparação entre os valores das adsorções no equilíbrio obtidos pelos modelos de p pseudo–primeira ordem (PS1O) e pseudo–segunda ordem (PS2O) e os valores calculados no experimento.

HDL/ CAAL	VALORES OBTIDOS PELOS MODELOS		VALOR EXPERIMENTAL	$\Delta (q_{t \text{ exp.}} - q_{e \text{ calc.}})\%$	
	PS2O	PS1O		PS1O	PS2O
	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	q_t (mg/g)		
PA/AL	8,425	8,655	8,7	3,16%	0,52%
RE/AL	11,366	11,476	11,5	1,17%	0,21%
PA/AM	4,143	4,375	4,5	7,93%	2,86%
RE/AM	4,478	4,654	4,6	2,65%	1,16%

Fonte: (AUTOR, 2022)

A rápida adsorção de AM (Figura 39 a) e AL (Figura 39 b) na fase inicial da adsorção pode ser atribuída à disponibilidade de sítios de ligação na superfície adsorvente. Com o tempo, esses sítios são ocupados e as moléculas AM e AL restantes passam a competir pelos sítios desocupados restantes, levando a uma taxa de adsorção mais lenta, comportamento similar foi relatado por outros autores (RAHMATPOUR; SOLEIMANI; MIRKANI, 2022)

Figura 39 – Cinética de adsorção dos corantes Azul de metileno (a) e Alaranjado de metila (b) em solução aquosa (25 mg/L) sobre os adsorventes do HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE. Modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: (AUTOR, 2022)

5.8 Isoterma de adsorção

Objetivando avaliar o mecanismo de adsorção, a relação da partição adsorvato/adsorvente e o comportamento da superfície do adsorvente, os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados a modelos matemáticos isotérmicos não lineares. Com este intuito, foram usados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, a fim de comparar os parâmetros obtidos em cada modelo para a adsorção dos corantes AM (Tabela 13) e AL (Tabela 14), obtidos por uma regressão não linear, e avaliar qual deles apresenta o melhor ajuste para descrever o processo adsorativo.

Da mesma forma que foi analisado o modelo cinético, que melhor se ajustou aos dados experimentais. Foram utilizados os parâmetros R^2 , ARE e AIC para definir qual o modelo que melhor se ajustaria aos resultados dos dados de equilíbrio, para todas as temperaturas investigadas, para os materiais, HDL / CaAl – PA e HDL / CaAl – RE ao adsorver os corantes AL e AM. Deste modo os resultados obtidos estão resumidos no Quadro 23, onde identifica-se que o modelo que melhor representa a adsorção dos HDLs sintetizados com os respectivos corantes é o modelo de Freundlich (Figuras 40 e 41) quando comparado aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

Quadro 23 – Melhor modelo de ajuste dos dados de equilíbrio para HDLs e respectivos corantes utilizados.

MATERIAL	CORANTE	MODELO COM MELHOR AJUSTE
HDL/CaAl – PA	Azul de metileno (AM)	Freundlich
	Alaranjado de metila (AL)	Freundlich
HDL/CaAl – PA	Azul de metileno (AM)	Freundlich
	Alaranjado de metila (AL)	Freundlich

Fonte: (AUTOR, 2022)

Assim, o modelo de Freundlich, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os adsorventes HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE na adsorção dos corantes AL e AM. Pressupondo que os HDLs apresentam uma superfície heterogênea, o que razoável, haja vista, que em suas caracterizações foi detectada a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e que o HDL/CaAl – RE foi produzido a partir do resíduo de concha de *Mytella falcata* de origem animal, o que torna sua estrutura não uniforme.

O parâmetro n , da isoterma de Freundlich, para todas as temperaturas foi menor ou igual a 1 (Tabela 13 e 14), indicando uma adsorção desfavorável, confirmando o formato obtido pelas isotermas (Figura 40 e 41). Além disso, o valor de n caracteriza a heterogeneidade da superfície,

ou seja, avalia o grau de interação entre o adsorvato e adsorvente e como todos os valores de n se aproximam de 1. Assim como a relação $1/n$, indica que a adsorção é linear, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção e que ocorre uma ligação fraca entre o adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

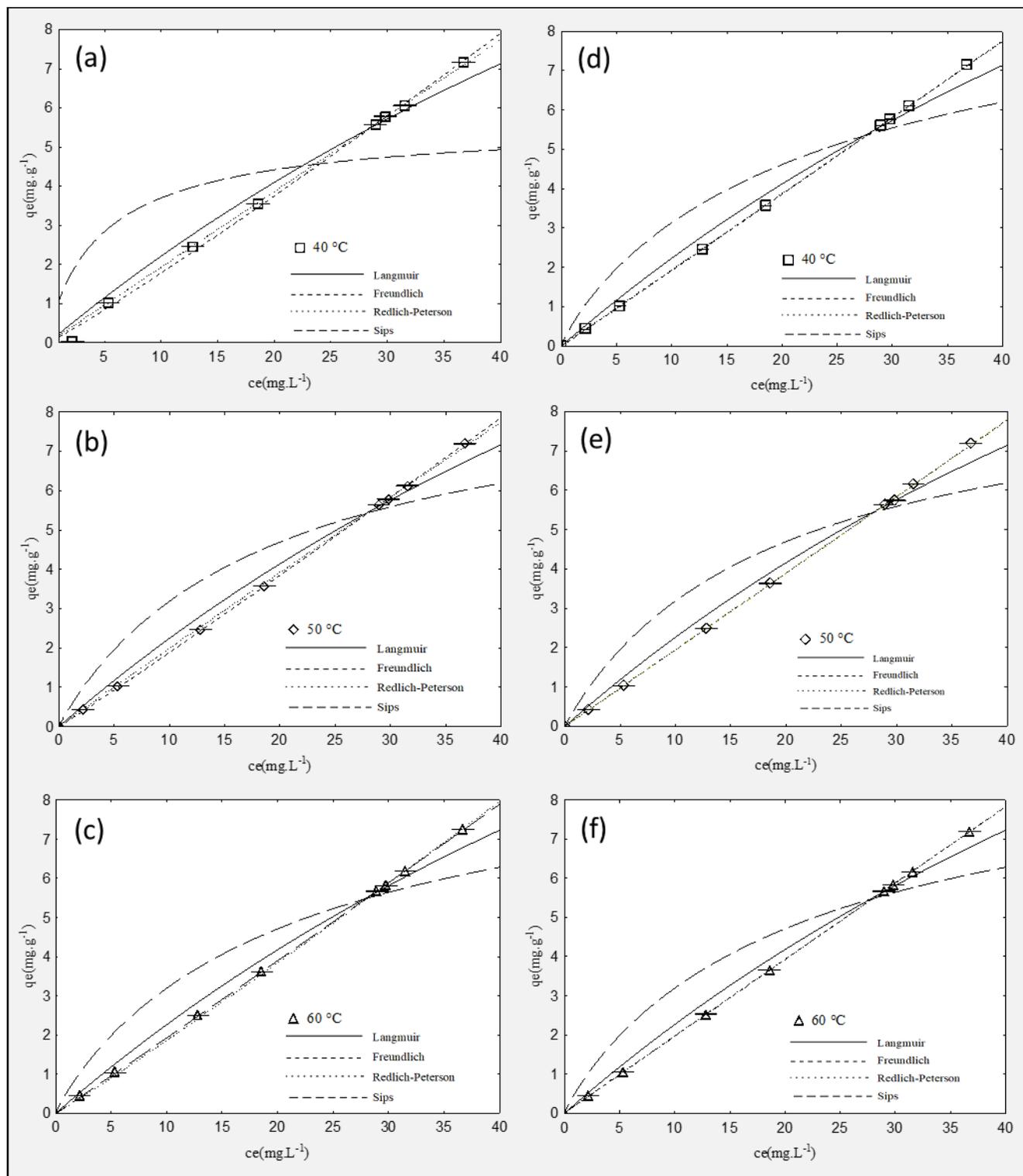
Além disso o ajuste a isoterma de Freundlich pressupõe que o processo de adsorção dos HDLs CaAl – PA e CaAl – RE ocorrem em superfícies heterogêneas com diferentes sítios de ligação com energias de adsorção desiguais. Deste modo, esta isoterma indica que a adsorção não é uma monocamada e os sítios de adsorção com maior afinidade são ocupados primeiro (CHEN et al., 2017)

Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips para o corante Azul de metileno

MODELOS	PARÂMETROS	HDL/CaAl – PA - AM			HDL/CaAl – RE -AM		
		40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{exp(max)}}(\text{mg.g}^{-1})$	7,165	7,200	7,255	7,150	7,195	7,200
	$q_{\text{calc(max)}}(\text{mg.g}^{-1})$	27,401	26,725	26,932	26,712	25,357	26,682
	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009
	R^2	0,994	0,995	0,995	0,995	0,995	0,996
	ARE	13,042	4,641	4,705	4,949	5,118	4,208
	AIC	-16,97	-19,91	-20,23	-20,16	-19,85	-21,75
Freundlich	n	0,932	0,971	0,982	0,992	0,998	1,000
	$K_F[(\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g}^{-1})^{1/n}]$	0,151	0,176	0,185	0,188	0,194	0,200
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	ARE	12,329	2,236	1,543	0,800	0,351	0,868
	AIC	-31,88	-58,31	-63,00	-74,85	-62,26	-75,97
Redlich-Peterson	$K_R(\text{L.mg}^{-1}),$	0,387	0,355	0,101	0,388	0,389	0,400
	$a(\text{L.mg}^{-1})^\beta$	1,000	0,709	-0,405	1,000	1,000	1,000
	β	0,0003	0,043	0,053	0,0003	0,0002	0,125
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	ARE	10,625	1,166	3,432	0,866	0,341	0,875
	AIC	-30,73	-49,90	-47,42	-62,90	-58,96	-74,80
Sips	$q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$	5,716	9,2509	10,027	10,468	9,250	10,027
	$K_s(\text{L.mg}^{-1})$	0,2356	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560
	m_s	0,8917	0,972	0,9217	0,8825	0,9721	0,9217
	R^2	0,779	0,873	0,846	0,959	0,954	0,960
	ARE	37,00	21,388	21,275	21,721	21,289	20,816
	AIC	12,445	1,415	1,216	1,0917	1,1467	0,7671

Fonte: (AUTOR, 2022)

Figura 40 – Concentração de azul de metileno adsorvido por HDL/CaAl – PA [(a), (b) e (c)] e HDL/CaAl – RE [(d), (e) e (f)] no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 5$ a 40 mg/L) sob diferentes temperaturas, 40°C , 50°C e 60°C , e ajuste dos dados experimentais.



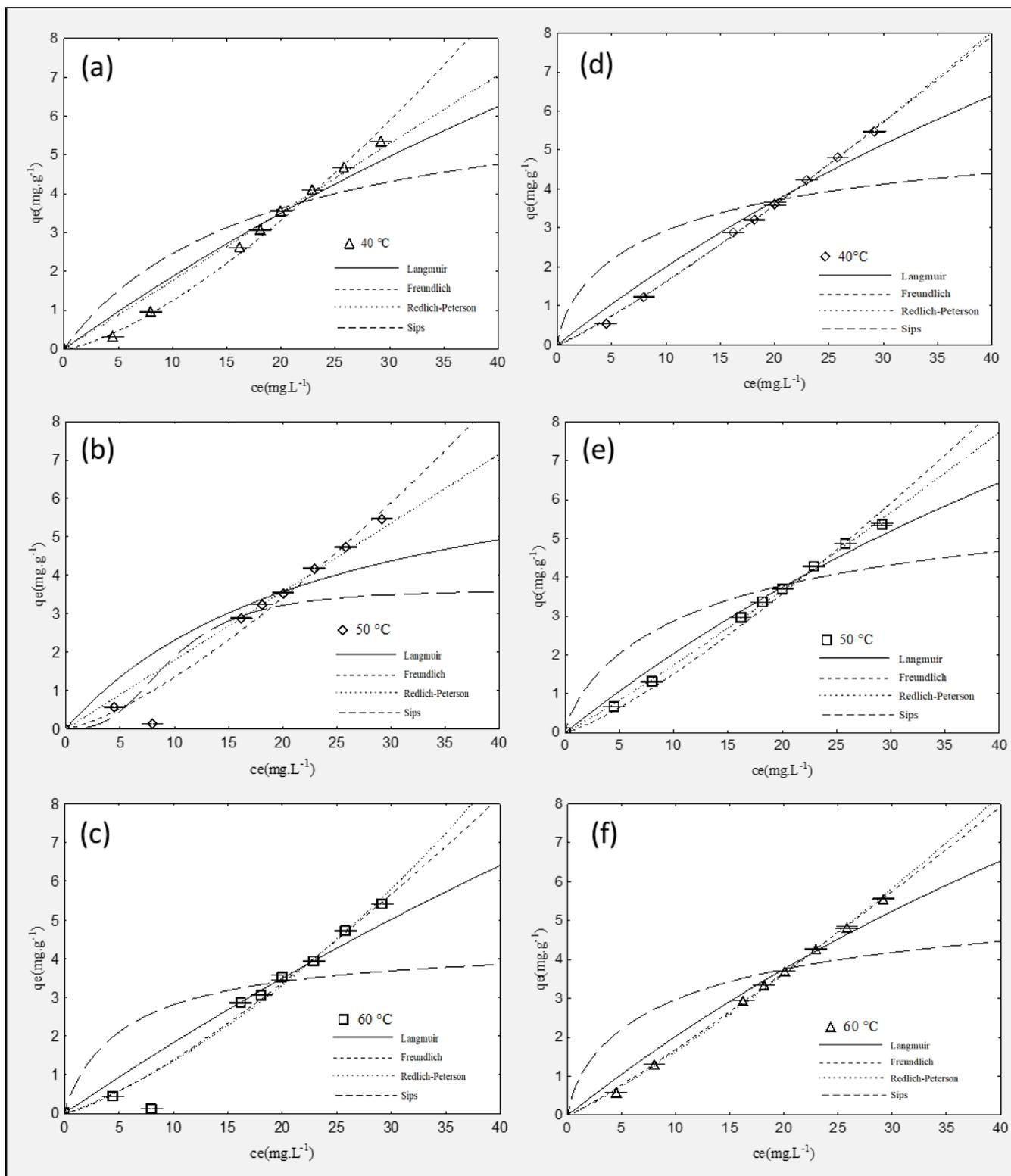
Fonte: (AUTOR, 2022)

Tabela 14 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips – Alaranjado de Metila.

MODELOS	PARÂMETROS	HDL/CaAl – PA – AL			HDL/CaAl – RE – AL		
		40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{exp(max)}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	5,410	5,475	5,410	5,470	5,370	5,561
	$q_{\text{calc(max)}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	28,704	7,947	39,971	23,785	22,969	25,034
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,007	0,041	0,005	0,009	0,010	0,009
	R^2	0,958	0,909	0,963	0,988	0,993	0,991
	ARE	15,308	12,143	14,155	7,141	5,129	6,363
	AIC	-4,585	2,000	-5,922	-17,480	-22,137	-19,539
Freundlich	n	0,709	0,743	0,781	0,875	0,807	0,900
	$K_F[(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})^{1/n}]$	0,049	0,061	0,073	0,117	0,087	0,132
	R^2	0,987	0,985	0,985	0,999	0,996	0,999
	ARE	14,608	15,891	13,689	2,688	6,586	2,635
	AIC	-31,882	-14,174	-14,037	-31,882	-31,502	-47,959
Redlich-Peterson	$K_R(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}),$	0,271	0,198	0,055	0,068	0,087	0,069
	$a(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^\beta$	0,544	0,104	-0,403	-0,465	-0,433	-0,464
	β	0,00007	0,0002	0,168	0,094	0,066	0,098
	R^2	0,969	0,972	0,983	0,999	0,999	0,999
	ARE	18,684	14,698	14,804	3,057	2,467	2,995
	AIC	-7,406	-8,255	-13,388	-45,082	-43,921	-41,409
Sips	$q_{\text{max}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	7,020	7,269	4,490	6,204	6,920	6,290
	$K_s(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,057	0,056	0,200	0,170	0,120	0,177
	m_s	0,984	0,972	0,920	0,722	0,772	0,723
	R^2	0,922	0,980	0,984	0,779	0,873	0,846
	ARE	27,708	25,118	31,969	24,777	21,287	23,709
	AIC	4,219	3,515	9,444	4,602	1,384	4,348

Fonte: (AUTOR, 2022)

Figura 41 – Concentração de Alaranjado de metila adsorvido por HDL/CaAl – PA [(a), (b) e (c)] e HDL/CaAl – RE [(d), (e) e (f)] no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 5$ a 40 mg/L) sob diferentes temperaturas, 40 °C, 50 °C e 60 °C , e ajuste dos dados experimentais.



Fonte: (AUTOR, 2022)

5.9 Estudos termodinâmicos

Os valores das constantes de equilíbrio para os materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE em solução com corante AM são apresentados na Tabela 15 com os parâmetros termodinâmicos estimados.

Tabela 15 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de AM por HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl-RE.

HDL	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
	313,15K	323,15K	333,15K		
HDL - PA	-19,123	-20,502	-21,677	20,824	-0,1277
HDL - RE	-20,824	-21,798	-22,634	7,480	-0,0905

Fonte: (AUTOR, 2022)

Para o ΔG° , os valores apresentaram pequena variação, tanto entre os materiais, HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE, com a variação de temperatura, sendo os valores mais negativos encontrados em 333,15K, para ambos os materiais. Indicando assim que a adsorção tende a ser favorecida com o aumento das temperaturas, ainda que, sua variação não seja um fator determinante para ocorrência da adsorção, pois ΔG° teve um acréscimo muito pequeno com o aumento da temperatura. Além disso, os valores negativos da variação de energia livre de Gibbs padrão indicam um processo espontâneo, no qual o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente, não necessitando de nenhuma energia externa. Ou seja, indica maior força motriz do processo de adsorção resultando em altas capacidade de adsorção (KULA et al., 2008; SENTURK et al., 2009). Ao comparar o comportamento da variação de ΔG° para os dois materiais ao adsorver o AM, identifica-se que o processo de adsorção é mais favorável e espontâneo para o HDL/CaAl – RE.

A variação de entalpia padrão foi negativa, para HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE, com valores -0,1277 kJ/mol e -0,0905 kJ/mol, respectivamente, indicando que o processo de adsorção do AM nos HDLs é de natureza exotérmica. Além disso, a magnitude do valor de ΔH° (-0,1277 kJ/mol e -0,0905 kJ/mol) fornece subsídio para interpretação das interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, indicando valor compatível com um mecanismo que inclui interações de natureza física (forças de Van der Waals) entre o adsorvente e o adsorvato, por apresentar valor inferior a 20 kJ/mol (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Esta informação corrobora com a informação obtida pelo ajuste a isotérmica de Freundlich com parâmetros n próximo de 1.

Com relação ao valores de ΔS° , (20,824 kJ/mol·K e 7,480 kJ/mol·K) o valor positivo mostra que a perturbação do sistema na interface sólido-líquido aumenta ao longo da adsorção

(GEORGIN et al., 2022) e sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorvato-adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017), com maior intensidade para o material HDL/CaAl – PA. Assim pode-se afirmar que, de acordo com os parâmetros termodinâmicos calculados ΔG° , ΔH° e ΔS° , a adsorção de AM no adsorvente foi um processo de adsorção espontânea e favorável, de natureza exotérmica e de natureza química.

Tabela 16 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de AL por HDL/CaAl-PA e HDL/CaAl-RE.

HDL	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
	313,15K	323,15K	333,15K		
HDL - PA	-3,358	-5,926	-9,151	87,415	-0,2897
HDL - RE	-11,342	-14,483	-17,293	81,742	-0,2401

Fonte: (AUTOR, 2022)

De forma análoga, o comportamento dos parâmetros termodinâmicos do Alaranjado de metila (Tabela 16) são semelhantes com pequenas alterações. Para o ΔG° , os valores apresentaram considerável variação entre os materiais, HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE, entretanto, os valores negativos de ambos sugerem que o processo de adsorção aconteceu de forma espontânea. A natureza da entalpia, com valor de $\Delta H^\circ < 0$, também é exotérmica. Assim como ocorreu na adsorção do AM, os valores de ΔS° (87,415 kJ/mol·K e 81,742 kJ/mol·K), com valores positivos sugerem uma perturbação do sistema na interface sólido-líquido, que aumenta ao longo da adsorção

5.10 Aplicação do HDL – CaAl – PA e CaAl – RE na remoção dos corantes Alaranjado de metila (AL) e Azul de metileno (AM) em matrizes reais e sintética.

Para melhor entendimento do comportamento do processo de adsorção deve-se partir da premissa que a superfície dos HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE estavam com carga negativa, isso devido ao ponto de carga zero pH_{PCZ} de ambos ser respectivamente 12,17 e 12,25. O pH das soluções iniciais para todos os sistemas foi medido (Tabela 8) antes de cada processo adsorvativo e, em média se apresentava como igual, próximo ou superior a 13. Assim, apesar da superfície dos HDL, em geral, apresentarem cargas positivas, quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} , sua carga passa a ser negativa.

Deste modo para ambos os materiais, suas superfícies estavam positivamente carregadas. Este comportamento da mudança de carga da superfície foi relatado por outro

trabalho que avaliou a eficiência da remoção de AM utilizando casca de laranja (BOUMEDIENE et al., 2018)

Os testes de aplicação dos dois corantes em matrizes sintéticas e real (Tabela 17) forneceram informações de percentuais de remoção que possibilitaram a comparação e avaliação de possíveis interferências destas matrizes na adsorção dos contaminantes para os materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE.

Tabela 17 – Percentuais de remoção dos corantes AM e AL com concentração e 25 mg/l em matrizes reais e sintéticas

Matriz aquosa	Concentração (mg/L)	Remoção de Azul de metileno (%)		Remoção de Alaranjado de Metila (%)	
		HDL/CaAl – PA	HDL/CaAl – RE	HDL/CaAl – PA	HDL/CaAl – RE
Deionizada	25	86,4	95,0	94,0	95,5
Bruta	25	72,7	90,3	88,5	94,8
Poço	25	61,9	87,8	85,7	91,8
Deionizada -mistura	25	94,5	98,1	87,4	86,7
	12,5	96,5	91,8	99,1	98,7
Bruta - mistura	25	97,9	99,9	96,3	97,1
	12,5	91,1	95,1	78,7	81,7
Poço - mistura	25	93,3	95,4	86,4	87,0
	12,5	73,5	85,2	76,1	75,6

Fonte: (AUTOR, 2022)

Para as três matrizes investigadas, a matriz deionizada apresentou os melhores resultados, possivelmente pela ausência de sais orgânicos, inorgânicos, metais pesados e íons presente nas outras duas matrizes. Corroborando com trabalhos que investigaram a interferência da matriz na degradação de corantes e sua diminuição em decorrência da interferência de materiais orgânicos e minerais dissolvidos em matrizes reais (ZAFAR; FATIMA; KIM, 2021).

Entretanto a água subterrânea, de poço, deveria apresentar um resultado melhor que a água superficial, haja vista, que o seu confinamento em um leito rochoso reduz a contaminação com matéria orgânica e outras contaminações antrópicas, embora esteja mais suscetível a contaminação por nitratos (ZHAO et al., 2021). Assim, foi provavelmente a presença do ânion nitrato na matriz da água do poço (Anexo II), com 68,09 % maior que a concentração permitida pela Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, que favoreceu a resultado apresentado.

Assim, os nitratos podem ter influenciado na competitividade e seletividade da superfície dos HDLs em relação aos corantes AL e AM, apresentando valores de adsorção menores, para ambos os corantes, por ambos os materiais. Justificando o uso da matriz mais desfavorável para remoção dos dois corantes.

Outro parâmetro registrado durante a realização dos experimento foi o pH final (Tabela 18) de cada configuração de solução, a fim de relacionar com o pH_{PCZ} , e usá-lo como parâmetro qualitativo para o balanço de carga da superfície adsorvente, ou seja, usar a relação em que valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície hidratada do HDL/CaAl é protonada e carregada positivamente e acima do pH_{PCZ} é desprotonada é carregada negativamente (DE SÁ; CUNHA; NUNES, 2013). Assim, é possível relacionar a influência no processo de adsorção dos corantes Azul de metileno, catiônico, e Alaranjado de metila, aniônico, pelos HDLs CaAl – PA e CaAl – RE (Tabela 18), de modo que adsorção de cátions é favorável a um $pH > pH_{PCZ}$, enquanto a adsorção de ânions é estimulada a um $pH < pH_{PCZ}$, do adsorvente (ABIA; ASUQUO, 2006).

Tabela 18 – pHs das soluções de corantes AM e AL com concentração de 25 mg/l em matrizes sintéticas e matriz real

Matriz aquosa	Remoção de Azul de metileno (%)		Remoção de Alaranjado de metila (%)	
	HDL/CAAL – PA	HDL/CAAL – RE	HDL/CAAL – PA	HDL/CAAL – RE
Deionizada	11	12	11	12
Bruta	11	12	11	12
Poço	11	12	11	12

Fonte: (AUTOR, 2022)

Dito isto com base nas leituras realizadas em todas as amostras, foi obtido o pH inicial acima de 13 (Tabela 8) quando utilizados os HDLs CaAl – PA e CaAl – RE ao serem usados para adsorver os corantes AL e AM. Assim, os resultados de ambos os materiais mostram que o processo de adsorção ocorreu com valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , o que indica que suas superfícies ficam carregadas negativamente devido a atividade das hidroxilas da superfície ligadas aos íons metálicos nas camadas dos HDLs, ou seja, a protonação de grupos de hidroxilas de superfície pois o pH das duas soluções foi superior aos seus potenciais de carga zero (Tabela 8). A diminuição do pH da solução no processo de adsorção (Tabela 18) pode ser explicado devido ao processo de troca iônica acontecer que pode ocorrer simultaneamente ao processo de adsorção, que relaciona grupos funcionais e OH^- na superfície dos adsorventes, podendo provocar o aumento do número de e íons H^+ na solução adsorvente após ocorrer o processo de adsorção, diminuindo o pH.

5.10.1 Mecanismo de adsorção do AM

Deste modo, considerando que a carga da superfície dos adsorventes HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE, negativa no início da adsorção, com pH da solução maior que o pH_{PCZ} , para ambos os materiais, pode-se inferir que o mecanismo responsável pela adsorção é a atração

eletrostática entre a superfície do material carregada negativamente e o corante MB, com pH da solução maior que o seu pKa, carregado positivamente (SOUSA et al., 2019). O aumento do pH da solução aumenta o número de grupos hidroxilas, portanto, aumenta a atração entre o corante e a superfície do adsorvente, corroborando com outros resultados, para os mesmos corantes, descritos na literatura frente a variação de pH em que adsorção acontece por meio da associação entre a superfície carregada positivamente do HDL e os ânions corantes (RAMAKRISHNAN et al., 2021).

Também é relatado na literatura que além das forças eletrostáticas outras forças não eletrostáticas como as de Van der Waal também podem agir como mecanismo de adoção entre o corante AM e a superfície dos HDLs, na faixa de pH analisada neste trabalho (KIM et al., 2013). Estas afirmações acerca do mecanismo de adsorção do corante AM pelos HDLs CaAl – PA e CaAl – RE, corroboram com as informações fornecidas pela cinética de pseudo–segunda ordem que pressupõe adsorção química, possivelmente iônica (WANG; GUO, 2020; RAHMATPOUR; SOLEIMANI; MIRKANI, 2022).

5.10.2 Mecanismo de adsorção do AL

A proporção que o pH do sistema aumenta, a superfície do HDL/ CaAl – PA e do HDL/CaAl – RE amplia o número de cargas negativas nos sítios adsorptivos superficiais e o número de sítios de adsorção localizados nas arestas, carregados positivamente, diminuem (LEODOPOULOS et al., 2012). Assim, a superfície dos HDLs carregadas negativamente, não favorecem a adsorção do AL na sua forma alcalina, devido à repulsão eletrostática e a disputa com os sítios nas arestas, que ocorre devido ao excesso dos íons hidroxílicos (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004). Apesar disso, o corante AL apresentou percentual de remoção de até 95,5% para o HDL/CaAl – RE e de 94,0% HDL/CaAl – PA na matriz sintética sendo ambos melhores ou iguais que a capacidade de adsorção do AM nas duas situações.

Por outro lado, conforme descrito na literatura (HAQUE; JUN; JHUNG, 2011), o corante AL pode ser intercalado na região interlamelar pelo mecanismo da troca entre os íons utilizados para balancear a carga negativa das lamelas e as moléculas do corante. Entretanto, esta é uma hipótese descartada, haja vista, que não houve intercalação das moléculas de AL nos HDLs, uma vez que não ocorreram alterações nos padrões cristalográficos de suas estruturas, conforme mostrando pelos picos de difração em $7,80\text{Å}$ ($11,26^\circ$), $3,91\text{Å}$ ($22,68^\circ$) e $3,04\text{Å}$ ($23,39^\circ$), correspondendo às reflexões (002), (004) e (010), respectivamente, conforme (arquivo JCPDS No. 31- 0245). Estes resultados foram confirmados pelos resultados de DRX (Figura

26) e parâmetros de rede (Tabela 5) do material impregnado. Corroborando com dados do trabalho que investigou o processo de remoção simultânea de metal bivalente e corantes aniônicos e catiônicos por reconstrução em camadas com hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (MILAGRES, 2019).

Sendo assim, o mecanismo de adsorção do corante AL pelos HDLs CaAl – RE e CaAl – PA necessita de maiores investigações, como por exemplo a caracterização por Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) que fornecerá com mais detalhes a composição química dos materiais produzidos. Uma possibilidade é que a presença de hidróxidos em alta concentração, a exemplo $Ca(OH)_2$ e $Na(OH)$, os sais conseguiram se hidrolisar ao adsorvente conforme relatado na literatura (WANG et al., 2004), possibilitando a existência de “caldas” formadas pelos sais intercalados com extremidades internas contendo íons positivos que promovem a atração dos corantes AL (NETO, 2015). Outra possibilidade é que o corante ao entrar em contato com os adsorventes, HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – PA, estava em uma de suas forma protonadas (Figura 6). Em meio ácido, o corante protona (Figura 6), no grupo dimetilamino para formar um íon amônio (Figura 6b), ou no grupo azo para formar um íon ozônio (Figura 6c) conforme descrito na literatura (OAKES; GRATTON, 1998). Isso é coerente, pois a mensuração do pH da solução antes da adição dos HDLs foi de 5,3 (Tabela 8), sendo o pKa do AL igual a 3,4 (Figura 36), deste modo o $pH > pKa$ favorecendo ao comportamento catiônico do AL. Quando o HDL passou a fazer parte do sistema, o pH da solução passou a ser maior que 13 tornando a sua superfície aniônica, permitindo que as moléculas do corante, com carga positiva, fossem atraídas pelas moléculas dos adsorventes, com carga negativa. Deste modo, o adsorvente aniônico e os cátions presentes no adsorvato atuam na região negativa do adsorvente, ocorrendo a adsorção por meio do mecanismo da atração eletrostática (GÜNDÜZ; BAYRAK, 2017). Embora as duas hipóteses aqui levantadas possam ocorrer de forma paralela, os dados termodinâmicos, com $\Delta H^\circ < 20kJ/mol$, sugerem que o mecanismo seja comandado pelas forças de atração de Van der Waals.

5.10.3 Influência das matrizes e da mistura dos corantes no processo adsorptivo pelos HDLs

Visando avaliar a interferência da concentração simultânea dos corantes AL e AM foram propostas duas configurações de concentração de cada corante com 25 mg/L e 12,5 mg/L (Tabela 17) para ambos os materiais. Ocorreram algumas interferências significativas no comportamento das adsorções dos corantes quando relacionados com as soluções separadas para cada um deles.

Uma comparação entre a diferença, acréscimo ou decréscimo, de percentual de adsorção (Tabela 17) entre os valores obtidos para as matrizes com água deionizada, bruta e de poço para um único contaminante e as misturas com as mesmas matrizes variando as concentrações para 25 mg/L e 12,5 mg/L dos corantes AL e AM e com volume de 50% de cada concentração para os materiais HDL/CaAl – PA e HDL/CaAl – RE revela que, em alguns casos, houve diferença significativa no percentual de remoção e em outra não.

A análise da Tabela 17 mostra que não há um comportamento linear na adsorção quando as soluções contêm misturas dos dois corantes. Avaliando a remoção do AM, em detrimento do AL, identifica-se que os melhores resultados são obtidos quando se utiliza o HDL/CaAl – RE, possivelmente, porque havia uma concentração menor de cada corante na solução em reação a quantidade de adsorvente que permaneceu a mesma das configurações com os corantes isolados (Tabela 17), além disso o fato deles serem menos cristalinos influenciou na melhor capacidade adsorptiva, haja vista, que estes materiais apresentam maior área superficial (LIMA et al., 2020). Para as matrizes de água bruta e de poço a mesma tendência se manteve, com destaque para a matriz de poço e de água bruta, em que o HDL/CaAl – PA, com concentração de 25mg/L teve uma remoção ampliada em 25,20% e 31,4% respectivamente, isto poder ter relação com a presença dos nitratos, sais e matéria orgânica nas matrizes. No que se refere ao corante AL para as matrizes de água bruta e de poço, ocorreu um decréscimo da capacidade de adsorção para a concentração de 12,5 mg/L para ambos os HDLs com maior redução para o HDL/CaAl – RE. De modo geral, para as matrizes testadas, a presença simultânea dos corantes não impediu que o processo de adsorção acontecesse.

5.11 Estudo de regeneração

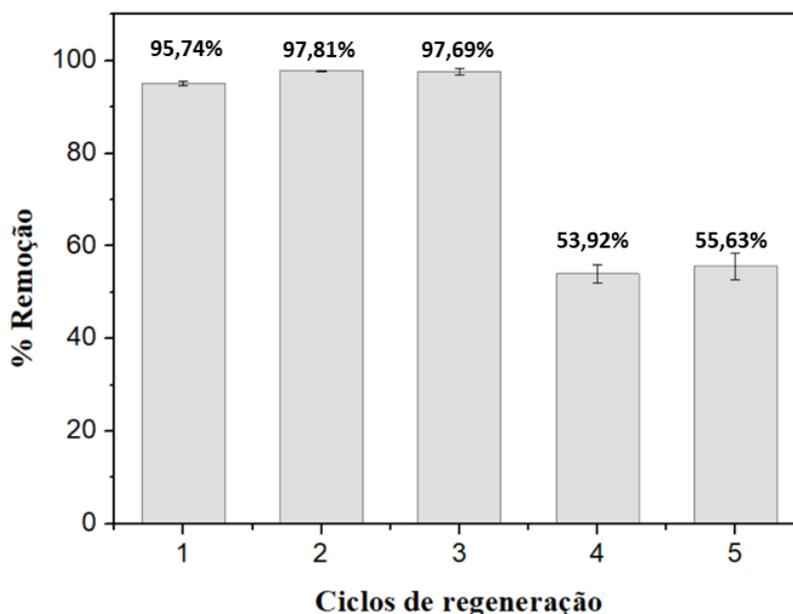
Na primeira metodologia de regeneração do adsorvente ocorreu uma dessorção de 4,5% do alaranjado de metila e 1,08% do azul de metileno quanto expostos a água deionizada por 4h, sob agitação constante de 140 rpm. Assim, conclui-se que o contato dos materiais saturados com a água deionizada não foi suficiente para dissolver nenhum dos dois corantes.

Na segunda metodologia de regeneração, com o uso do material da primeira regeneração, a adsorção foi de $4,75\% \pm 1,68$ para o alaranjado de metila e $60,62 \pm 7,55$ para o azul, quando exposta a radiação luminosa, nesta nova abordagem a adição do processo de radiação UV ampliou a remoção do corante AM.

Com o objetivo de melhorar a eficiência da regeneração um terceiro estudo, radiação UV – H₂O₂, foi utilizado. Após o tempo de contato de 4h, no primeiro ciclo o HDL – CaAl –

RE obteve uma eficiência de $91,29\% \pm 2,75$ para o AM e $3,56\% \pm 1,25$ para AL. Quanto ao estudo da variação de volume de peróxido, após o primeiro ciclo o adsorvente regenerado adsorveu $95,43\% \pm 1,65$ da solução do AM e $6,48\% \pm 1,06$ do AL. O AL não foi bem adsorvido com o material regenerado para nenhum dos três estudos. Contudo, o adsorvente regenerado apresentou uma boa eficiência de adsorção para o corante AM utilizando a variação de volume de peróxido e de tempo. E com isso, considerou-se o estudo com aumento do tempo de contato para os cinco ciclos adsorção/dessorção. Foram realizados cinco ciclos de adsorção/regeneração (Figura 42), sendo observado que a partir do quarto ciclo o agente adsorvente apresentou uma redução na eficiência, com percentuais de remoção de 97,81%, 97,69% , 53,92 e 55,63%, das moléculas de azul de metileno em relação ao primeiro ciclo que foi de 95,74%

Figura 42 – Ciclos de regeneração do AM para o adsorvente HDL/CaAl – RE



Fonte: (AUTOR, 2022)

Os resultados apresentados pela utilização de peróxido de hidrogênio na regeneração de HDL/CaAl – RE apresenta melhor desempenho que procedimento utilizado por Henrique et al. (2020), ao utilizar metodologia sônica para regeneração de conchas de *Mytella falcata*, obtendo do 5º ciclo em torno de 20% da capacidade do material.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho demonstram que o RMF é composto principalmente por carbonato de cálcio com polimorfos de aragonita e calcita, confirmada pela caracterização de DRX, cujo elemento preponderante é carbonato de cálcio. O RMF apresenta duas faixas de decomposição: 260° C e 350° C onde ocorre a conversão de aragonita em calcita e entre 580° C a 780° C a transformação em óxido de cálcio. Tem baixa área superficial, morfologia irregular e rugosa composta de conglomerado de placas sobrepostas. Os resultados das micrografias mostram que o CaO – RE tem morfologia e distribuição granulométrica semelhantes ao material comercial, com os mesmos intervalos de decomposição e os mesmos picos cristalinos do CaO – PA, corroborando com as demais características e parâmetros das caracterizações realizadas. Podendo substituir de forma eficiente o material comercial para síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares. A utilização do CaO – RE para sintetizar hidróxidos duplos lamelares produziu CaAl/HDL – RE com características semelhantes ao CaAl/HDL – PA. Todas as técnicas de caracterização indicaram um material cristalino, com área superficial 65,64% maior que o CaAl/HDL – PA, mesoporoso, formado por placas na forma de folhas hexagonais, organizado de forma sobrepostas, com potencial de carga zero igual a 12,25. A aplicação para remoção dos corantes AM e AL foi bem sucedida com percentuais de remoção de 97,29 e 93,64%, respectivamente, para o HDL/CaAl – RE. A cinética de adsorção e a isoterma de adsorção de equilíbrio se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo–segunda ordem e ao modelo de isoterma de Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos, ΔG° , ΔH° e ΔS° , revelam que os processos de adsorção dos corantes AL e AM nos HDLs CaAl – PA CaAl – RE aconteceu de forma espontânea, exotérmica e com natureza química. Por todas estas características a proposição de utilização de RMF para produção de CaO – RE e síntese de CaAl/HDL – RE para remoção de corantes têxteis AL e AM, sem a necessidade de controle variáveis operacionais como pH e temperatura, foi bem-sucedida. Assim, demonstra-se a viabilidade da utilização RMF na produção de Óxido de Cálcio e Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo HDL/CaAl. Trazendo como contribuições mais relevantes o desenvolvimento de um material, a partir de RMF, com múltiplas aplicações nas mais variadas áreas das atividades humanas, uma nova forma de utilização do resíduo com alto valor tecnológico agregado, a mitigação dos impactos ambientais, econômicos e sociais causados pela disposição inadequada das conchas de *Mytella falcata*, bem como uma possibilidade de lhe atribuir valor econômico.

7 PERSPECTIVAS

- Utilizar o material produzido para remoção de nitrato em águas subterrâneas, através do desenvolvimento de uma membrana ou filtro composto HDL/CaAl – RE;
- Avaliar a necessidade ou não de funcionalização com outros materiais, como nanopartículas inorgânicas, surfactantes, grupos hidrofílicos ou polímeros para ampliar as possibilidades de utilização do material HDL/CaAl – PA;
- Produzir o material avaliando outros parâmetros operacionais como variação de pH, temperatura, tempo de envelhecimento, tempo de secagem e proporção da quantidade de CaO produzido a partir das conchas de *Mytella falcata*;
- Avaliar a redução de parâmetros como tempo e temperatura de calcinação a fim de reduzir o custo e tempo de produção do reagente CaO.
- Realizar testes em coluna de adsorção para meio gasoso e líquido.

REFERÊNCIAS

- ABELLÁN, G. et al. Hybrid magnetic multilayers by intercalation of Cu(II) phthalocyanine in LDH hosts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 29, p. 15756–15764, 2012.
- ABIA, A. A.; ASUQUO, E. D. Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents. **African Journal of Biotechnology**, v. 5, n. 16, p. 1475–1482, 2006.
- ABUKHADRA, M. R. et al. Promoting the decontamination of different types of water pollutants (Cd²⁺, safranin dye, and phosphate) using a novel structure of exfoliated bentonite admixed with cellulose nanofiber. **Journal of Environmental Management**, v. 273, n. July, p. 111130, 2020.
- ADDADI, L.; RAZ, S.; WEINER, S. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. **Advanced Materials**, v. 15, n. 12, p. 959–970, 2003.
- AGOSTMO, A. T. D. Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission / reflection visible spectroscopy. v. 262, p. 269–275, 1992.
- AGUEDACH, A. et al. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 1, p. 55–62, 2005.
- AHMAD, A. et al. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 357–365, 2009.
- AISAWA, S. et al. Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 137–145, 2005.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 19, p. 716–723, 1974.
- AKARSLAN, F.; DEMIRALAY, H. Effects of textile materials harmful to human health. **Acta Physica Polonica A**, v. 128, n. 2, p. 407–408, 2015.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. February, p. 122383, 2020.
- ALBATRNI, H.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M. J. Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. **Journal of Water Process Engineering**, v. 45, n. October 2021, p. 102527, 2022.
- ALCAMO, J.; HENRICHS, T.; RÖSCH, T. World Water in 2025 - Global modeling and scenario analysis for the World Commission on Water for the 21st Century. **Kassel World Water Series 2**, n. 2, p. 47, 2000.
- ALI ALATABE, M. J.; HUSSEIN, A. A. Review Paper. Utilization of Low-Cost Adsorbents for the Adsorption Process of Chromium ions. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1076, n. 1, p. 012095, 2021.

ALIABADI, R. S.; MAHMOODI, N. O. Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 235–245, 2018.

ALMEIDA, R. DUARTE DE. **Síntese e caracterização de hidrocalumita para remoção de fluoreto de soluções aquosas**. [s.l.: s.n.].

ALTINÖZ, S.; TOPTAN, S. Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, n. 4, p. 517–530, 2003.

AYDAŞ, C. et al. Dose estimation, kinetics and dating of fossil marine mollusc shells from northwestern part of Turkey. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 105, p. 72–79, 2015.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. In-situ UV-visible spectroscopic study on the adsorption of some dyes onto activated carbon cloth. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 3735–3752, 2009.

AZRA, M. N. et al. The Contributions of Shellfish Aquaculture to Global Food Security: Assessing Its Characteristics From a Future Food Perspective. **Frontiers in Marine Science**, v. 8, n. April, p. 1–6, 2021.

BÄHRLE-RAPP, M. Calcium Phosphate. **Springer Lexikon Kosmetik und Körperpflege**, p. 82–82, 2007.

BANAT, F. et al. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3017–3025, 2007.

BANDEIRA, S. Síntese, Caracterização e Avaliação do Grau de Cristalinidade de Compostos Tipo Hidrotalcita. v. 21, n. 1998, p. 160, 2011.

BARBIERI, E. et al. Avaliação dos Impactos ambientais e socioeconômicos da aquicultura na região estuarina-lagunar de Cananéia, São Paulo, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 14, n. 3, p. 385–398, 2014.

BECKER, F. G. et al. **Adsorption: Fundamental Processes and Applications**. 33. ed. [s.l.] Academic Press, 2021. v. 7

BENAÏSSA, H. Influence of ionic strength on methylene blue removal by sorption from synthetic aqueous solution using almond peel as a sorbent material: experimental and modelling studies. **Journal of Taibah University for Science**, v. 4, n. 1, p. 31–38, 2010.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture | Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

BERENT, K. et al. The effect of calcination temperature on the structure and performance of nanocrystalline mayenite powders. **Materials**, v. 12, n. 21, 2019.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2015.

BERRADI, M. et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.

BHATIA, B. C.; DEVRAJ, S. **Pollution Control in Textile Industry**. 1st Editio ed. New York: 23 October 2017, 2017.

BOCCHESE, D. **Eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

BOICKO, A. L. et al. **Utilização de conchas de ostras como carga para produtos de policloreto de vinila (pvc)**. [s.l: s.n.].

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. [s.l: s.n.].

BOOK, C. **Methyl Orange**. Disponível em:
<https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2264381.htm>. Acesso em: 12 jul. 2022.

BOUAZIZ, F. et al. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 903–911, 2015.

BOUMEDIENE, M. et al. Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto orange peel and desorption study. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1700–1711, 2018.

BRITES, C. D. S. et al. Widening the Temperature Range of Luminescent Thermometers through the Intra- and Interconfigurational Transitions of Pr³⁺. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 10, p. 1–5, 2018.

BUDI, A.; STIPP, S. L. S.; ANDERSSON, M. P. The effect of solvation and temperature on the adsorption of small organic molecules on calcite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 10, p. 7140–7147, 2018.

BUGRIS, V. et al. Thermal decomposition and reconstruction of CaFe-layered double hydroxide studied by X-ray diffractometry and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1090, p. 19–24, 2015.

BURTON, A. W. et al. Microporous and Mesoporous Materials On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation : A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1–2, p. 75–90, 2009.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

CEBU, E. H. Bamboo tray module mussel farming. **Journal of Academic Research**, v. 1, n. 4, p. 22–39, 2016.

CHAGAS, L. H. et al. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Quím. Nova [online]**, v. 35, n. 6, p. 1112–1117, 2012.

CHAN, L. S. et al. Equilibrium adsorption isotherm study of binary basic dyes on to bamboo derived activated carbon. **HKIE Transactions Hong Kong Institution of Engineers**, v. 24, n. 4, p. 182–192, 2017.

CHANG, P. H. et al. Ca-rich Ca-Al-oxide, high-temperature-stable sorbents prepared from hydrotalcite precursors: Synthesis, characterization, and CO₂ capture capacity.

ChemSusChem, v. 4, n. 12, p. 1844–1851, 2011.

CHANG, Z. et al. Synthesis of [Zn-Al-CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 9, p. 2766–2777, 2005.

CHEN, F. et al. Organosilica Nanoparticles with an Intrinsic Secondary Amine: An Efficient and Reusable Adsorbent for Dyes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 18, p. 15566–15576, 2017.

CHEN, Y. et al. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in hardened cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 93, n. 3, p. 1051–1058, 2015.

CHI, L. et al. Layered double hydroxides precursor as chloride inhibitor: Synthesis, characterization, assessment of chloride adsorption performance. **Materials**, v. 11, n. 12, 2018.

CHIERIGHINIA, D. et al. Possibilidades do Uso das Conchas de Moluscos. **In: International Workshop Advances In Cleaner Production [Anais...]**, v. 3, p. 5, 2011.

CHOUDARY, B. M. et al. The first example of Michael addition catalysed by modified Mg-Al hydrotalcite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 146, n. 1–2, p. 279–284, 1999.

CHOUDARY, B. M. et al. Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: A new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 159, n. 2, p. 411–416, 2000.

CHOUDHARY, V. R. et al. Thermally decomposed Cu – Fe-hydrotalcite : A novel highly active catalyst for o -arylation of naphthol and phenols by aryl halides. **CATCOM**, v. 29, p. 132–136, 2012.

CHOWDHARY, P.; RAJ, A. **Contaminants and Clean Technologies**. [s.l.] CRC Press, 2020.

CHOWDHURY, P. R.; BHATTACHARYYA, K. G. Synthesis and characterization of Mn/Co/Ti LDH and its utilization as a photocatalyst in visible light assisted degradation of aqueous Rhodamine B. **RSC Advances**, v. 6, n. 113, p. 112016–112034, 2016.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 168–177, 2010.

CHOWDHURY, Z. Z. et al. Effect of temperature on the physical, electro-chemical and adsorption properties of carbon micro-spheres using hydrothermal carbonization process. **Nanomaterials**, v. 8, n. 8, 2018.

CHRYSOCHOOU, M.; DERMATAS, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1 SPEC. ISS., p. 20–33, 2006.

COLOUR INDEX. **Definitions of a dye and a pigment**. Disponível em: <<https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>>. Acesso em: 30 jun. 2022.

CORMA, A. et al. Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units. **Journal of**

Catalysis, v. 170, n. 1, p. 140–149, 1997.

COTTET, L. et al. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 25–31, 2014.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1998.

CRETZAZ, S. et al. Survey on hazardous non-regulated aromatic amines as cleavage products of azo dyes found in clothing textiles on the Swiss market. **Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 15, n. 1, p. 49–61, 2020.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DAI, H. et al. Direct fabrication of hierarchically processed pineapple peel hydrogels for efficient Congo red adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, n. 2, p. 115599, 2020.

DAMPANG, S. et al. Analysis of Optimum Temperature and Calcination Time in the Production of CaO Using Seashells Waste as CaCO₃ Source. **Journal of Ecological Engineering**, v. 22, n. 5, p. 221–228, 2021.

DARDOURI, S.; SGHAIER, J. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 4, p. 1037–1043, 2017.

DAS, P.; MANDAL, S. K. In-Depth Experimental and Computational Investigations for Remarkable Gas/Vapor Sorption, Selectivity, and Affinity by a Porous Nitrogen-Rich Covalent Organic Framework. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 5, p. 1584–1596, 2019.

DAUD, M. et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)–Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 110989, 2019.

DE ASSIS FILHO, R. B. et al. Removal of textile dyes by benefited marine shells wastes: From circular economy to multi-phenomenological modeling. **Journal of Environmental Management**, v. 296, n. March, 2021.

DE SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃). **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 122–127, 2013.

DEBORD, J. et al. A modified Sips distribution for use in adsorption isotherms and in fractal kinetic studies. **RSC Advances**, v. 6, n. 70, p. 66266–66274, 2016.

DÉKÁNY, I.; HARASZTI, T. Layered solid particles as self-assembled films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 123–124, p. 391–401, 1997.

DENG, L. et al. Magnetic calcinated cobalt ferrite/magnesium aluminum hydrotalcite composite for enhanced adsorption of methyl orange. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 101–112, 2016.

DESORE, A.; NARULA, S. A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. **Environment, Development and Sustainability**, v. 20, n. 4, p.

1439–1459, 2018.

DHAR, L. et al. Adsorption Mechanism of Methylene Blue by Graphene Oxide-Shielded Mg-Al-Layered Double Hydroxide from Synthetic Wastewater. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 4, p. 954–965, 2021.

DING, Y.; ALPAY, E. High temperature recovery of CO₂ from flue gases using hydrotalcite adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 79, n. 1, p. 45–51, 2001.

DOĞAN, M. et al. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1–3, p. 89–101, 2006.

DOTTO, G. L. et al. Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni(II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 129–135, 2016.

DU, Y. P. et al. Study of binding interaction between Pif80 protein fragment and aragonite. **Scientific Reports**, v. 6, n. August, 2016.

DUAN, X.; EVANS, D. G. Layered double hydroxides: MINGOS, D. M. P. Structure and Bonding. **Applied Clay Science**, v. 118, n. 1–3, p. 103–121, 2007.

DUMAN, O. et al. Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube- κ -carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 79–88, 2016.

DUMAN, O. et al. Agar/ κ -carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of Methylene Blue from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 823–835, 2020.

DÜMICHEN, E. et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. **Water Research**, v. 85, p. 451–457, 2015.

EDWARDS, P. et al. Misunderstandings, myths and mantras in aquaculture: Its contribution to world food supplies has been systematically over reported. **Marine Policy**, v. 106, n. January, p. 103547, 2019.

EL-SAYED, G. O. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 225–232, 2011.

EL HADDAD, M. et al. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 533–540, 2014.

FAHAMI, A. et al. Structural characterization of chlorine intercalated Mg-Al layered double hydroxides: A comparative study between mechanochemistry and hydrothermal methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 100–107, 2016.

FAHAMI, A. et al. Rapid preparation of nano hexagonal-shaped hydrocalumite via one-pot mechanochemistry method. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 90–95, 2017.

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action.** [s.l.: s.n.].

FAO. The 2020 edition of The State of World Fisheries and Aquaculture. **Nature and Resources**, v. 35, n. 3, p. 4–13, 2020b.

- FARCAS, F.; TOUZÉ, P. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). **Bulletin Des Laboratoires Des Ponts Et Chaussées**, v. 230, n. 4350, p. 77–88, 2001.
- FERNANDES PREVIDELLO, B. A. et al. O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Quimica Nova**, v. 29, n. 3, p. 600–606, 2006.
- FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. et al. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, 2012.
- FIGURELLA, K. J. et al. Contemporary aquaculture: implications for human nutrition. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 70, p. 83–90, 2021.
- FIRDOUS, R. et al. Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solution and its role in alkali-activated systems. **Minerals Engineering**, v. 165, n. September 2020, p. 106849, 2021.
- FONTES, D. A. F. Síntese e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares : Adjuvantes Funcionais Para Incremento De Solubilidade e Sistema de Liberação de Fármacos. p. 144, 2016.
- FORANO, C. et al. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 1021–1095, 2006.
- FORANO, C. et al. Layered double hydroxides (LDH). **Developments in Clay Science**, v. 5, n. September 2005, p. 745–782, 2013.
- FOROUGHI-DAHR, M. et al. Experimental study on the adsorptive behavior of Congo red in cationic surfactant-modified tea waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 226–236, 2015.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. chem**, v. 57, p. 1100–1107, 1906.
- FUJITA, T. et al. Increase of bone mineral density by calcium supplement with oyster shell electrolysat. **Bone and mineral**, v. 1, p. 85–91, 1990.
- GALVAN-RUIZ, M.; BAÑOS, L.; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Lime characterization as a food additive. **Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety**, v. 1, n. 4, p. 169–175, 2007.
- GAO, J. et al. Hepatic expression patterns of aryl hydrocarbon receptor, pregnane X receptor, two cytochrome P450s and five phase II metabolism genes responsive to 17alpha-methyltestosterone in rare minnow *Gobiocypris rarus*. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 37, n. 3, p. 1157–1168, 2014.
- GAO, J. et al. Non-precious Co₃O₄-TiO₂/Ti cathode based electrocatalytic nitrate reduction: Preparation, performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 254, n. May, p. 391–402, 2019.
- GAO, J. et al. Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co₃O₄ cathode: Mechanism exploration from both experimental and DFT studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. October 2019, p. 123034, 2020.
- GARG, R. et al. Green synthesis of calcium carbonate nanoparticles using waste fruit peel extract. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 3–6, 2021.

- GARLOCK, T. et al. A Global Blue Revolution: Aquaculture Growth Across Regions, Species, and Countries. **Reviews in Fisheries Science and Aquaculture**, v. 28, n. 1, p. 107–116, 2020.
- GEORGIN, J. et al. Jo u rn a l P re ro of. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 129900, 2022.
- GHAEDI, M. et al. Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2317–2324, 2014.
- GONÇALVES, T. S. et al. Free radicals in the Perna perna mussel shell. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 188, n. May, p. 109674, 2021.
- GRUNENWALD, A. et al. Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: A validated FTIR methodology. **Journal of Archaeological Science**, v. 49, n. 1, p. 134–141, 2014.
- GÜNDÜZ, F.; BAYRAK, B. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 790–798, 2017.
- GUPTA, V. K.; MITTAL, A.; GAJBE, V. Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 89–98, 2005.
- HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; LU, G. Q. M. Effects of carbon surface chemistry and solution pH on the adsorption of binary aromatic solutes. **Carbon**, v. 41, n. 5, p. 881–892, 2003.
- HANG, C.; HE, J. Study of the desorption of hydrolysed reactive dyes from cotton fabrics in an ethanol-water solvent system. **Coloration Technology**, v. 130, n. 2, p. 81–85, 2014.
- HAQUE, E.; JUN, J. W.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 507–511, 2011.
- HASSAN, M. M.; CARR, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201–219, 2018.
- HE, X. et al. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 17, p. 8796–8804, 2013.
- HENRIQUE, D. C. et al. Calcined Mytella falcata shells as alternative adsorbent for efficient removal of rifampicin antibiotic from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103782, 2020.
- HEO, J. N. et al. Rapid removal of methyl orange by a UV Fenton-like reaction using magnetically recyclable Fe-oxalate complex prepared with rice husk. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 372–379, 2019.
- HILD, S.; MARTI, O.; ZIEGLER, A. Spatial distribution of calcite and amorphous calcium carbonate in the cuticle of the terrestrial crustaceans Porcellio scaber and Armadillidium vulgare. **Journal of Structural Biology**, v. 163, n. 1, p. 100–108, 2008.

- HINDELEH, A. M. An empirical estimation of Scherrer parameters for the evaluation of true crystallite size in fibrous polymers. v. 21, p. 929–935, 1980.
- HLONGWANE, G. N. et al. Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 808–833, 2019.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 6, p. 451–465, 1999.
- HOPPE FILHO, J. et al. Sugar cane bagasse ash from a high-efficiency co-generation boiler as filler in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 151, n. 3, p. 692–703, 2017.
- HORSFALL, M.; SPIFF, A. I. Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 2, p. 162–169, 2005.
- HOU, D.; LU, L.; REN, Z. J. Microbial fuel cells and osmotic membrane bioreactors have mutual benefits for wastewater treatment and energy production. **Water Research**, v. 98, p. 183–189, 2016.
- HU, S.; WANG, Y.; HAN, H. Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3627–3635, 2011a.
- HU, S.; WANG, Y.; HAN, H. Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3627–3635, 2011b.
- HUANG, J. et al. Amorphous calcium carbonate: A precursor phase for aragonite in shell disease of the pearl oyster. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 497, n. 1, p. 102–107, 2018.
- HUNGER, K. Industrial Dyes Further of Interest : **Techniques**, p. 3–527, 2003.
- IGARASHI, M. A. ASPECTOS DO CICLO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO NO CULTIVO DE MEXILHÃO NO BRASIL (Revisão de Literatura). **Revista Unimar Ciências**, v. 28, p. 1–19, 2021.
- INCE, M.; KAPLAN INCE, O. Makale gönderme tarihi. **Int. J. Pure Appl. Sci**, v. 3, n. 2, p. 10–19, 2017.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER ET AL. Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. **IARC Press**, v. 99, 2010.
- ISLAM, K. N. et al. A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shells. **Powder Technology**, v. 235, p. 70–75, 2013.
- ISLAM, M.; PATEL, R. Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite-like compound towards removal of nitrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 659–668, 2011.
- IWUOZOR, K. O. et al. Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. July, p. 100179, 2021.
- JACOB, D. E. et al. Amorphous calcium carbonate in the shells of adult Unionoida. **Journal of Structural Biology**, v. 173, n. 2, p. 241–249, 2011.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de

efluentes aquosos pela zeólita natural escolocita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

JUANG, R. S. et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 90, p. 51–60, 2018.

KALINICHEV, A. G.; KIRKPATRICK, R. J.; CYGAN, R. T. Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: Chloride and water in hydrocalumite (Friedel's salt). **American Mineralogist**, v. 85, n. 7–8, p. 1046–1052, 2000.

KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KENNEDY, K. K.; MASEKA, K. J.; MBULO, M. Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals. **Open Journal of Applied Sciences**, v. 08, n. 08, p. 355–369, 2018.

KHACHANI, M. et al. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)₂. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 615–624, 2014.

KHAN, S. et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 152, n. 3, p. 686–692, 2008.

KIM, G.; PARK, S. Chloride removal of calcium aluminate-layered double hydroxide phases: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 6, p. 1–13, 2021.

KIM, J. R. et al. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 04, n. 07, p. 115–122, 2013.

KIM, T. H. et al. Layered metal hydroxides containing calcium and their structural analysis. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 6, p. 1845–1850, 2012.

KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, v. 68, n. 12, p. 1625–1638, 2014.

KULA, I. et al. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 3, p. 492–501, 2008.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 327–336, 2014.

LACHHEB, H. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75–90, 2002.

LAFI, R.; HAFIANE, A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 424–433, 2016.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGHALS, H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 40, p. 5291–5292, 2004.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 1914, p. 1361–1403, 1918.

LASKAR, I. B. et al. Waste snail shell derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by the transesterification of soybean oil †. p. 20131–20142, 2018a.

LASKAR, I. B. et al. Waste snail shell derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by the transesterification of soybean oil. **RSC Advances**, v. 8, n. 36, p. 20131–20142, 2018b.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.

LEODOPOULOS, C. et al. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 84–90, 2012.

LESBANI, A. et al. Removal of malachite green dye using keggin polyoxometalate intercalated ZnAl layered double hydroxide. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 18, n. 10, p. 1–13, 2021.

LI, C. et al. Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 344–352, 2015.

LI, H. Y. et al. Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 256–262, 2012.

LI, X. et al. Preparation and characterization of a novel polyethyleneimine cation-modified persimmon tannin bioadsorbent for anionic dye adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 305–314, 2018.

LIMA, E. C.; GOMES, A. A.; TRAN, H. N. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, p. 113315, 2020.

LIMA, L. F. DE S. et al. Nb₂O₅/SiO₂ mesoporous monoliths synthesized by sol–gel process using ammonium niobate oxalate hydrate as porogenic agent. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 93, n. 1, p. 168–174, 2020.

LIMA, P. R. L. et al. Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades de microconcreto reforçado com fibras longas de sisal. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 1, p. 7–20, 2019.

LINGGAWATI, A. Preparation and Characterization of Calcium Oxide Heterogeneous Catalyst Derived from Anadara Granosa Shell for Biodiesel Synthesis. **KnE Engineering**, v. 1, n. 2015, p. 1–8, 2016.

- LIU, Q. et al. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, n. 1, p. 33–38, 2011.
- LIU, X. et al. Mineral synthesis in Si-Al-Ca systems and their iodide sorption capacity under alkaline conditions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 3, 2013.
- MADHUVILAKKU, R. et al. Transesterification of Palm Oil Catalyzed by Fresh Water Bivalve Mollusk (Margaritifera falcata) Shell as Heterogeneous Catalyst. 2013.
- MAHMUDI, G. et al. From microporous to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 489, n. February, p. 107930, 2020.
- MAHMOUDI, N. M. et al. Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 480, n. February, p. 288–299, 2019.
- MAHMOUDI, N. M.; TAGHIZADEH, M.; TAGHIZADEH, A. Ultrasound-assisted green synthesis and application of recyclable nanoporous chromium-based metal-organic framework. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 2, p. 287–298, 2019.
- MALEKBALA, M. R. et al. Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 369–377, 2015.
- MANE, V. S.; VIJAY BABU, P. V. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 81–88, 2013.
- MANNAN, A. et al. A method for the determination of relative crystallinity of minerals by X-ray diffraction. **Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 49, n. 2, p. 72–76, 2006.
- MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2009.
- MARENZI, A. W. C.; CASTILHO-WESTPHAL, G. G. Cultivo de organismos aquáticos - Malacocultura. **e-Tec Brasil**, p. 130, 2011.
- MARQUES, B. S. et al. Ca e Al, Ni e Al and Zn e Al LDH powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol. v. 838, 2020.
- MARTINS, A. C. et al. Physical-chemical characterization of calcium carbonate (CaCO₃) and calcium oxide (CaO) from source of sustainable raw material. n. 4220, p. 5–7, 2012.
- MASS, T. et al. Amorphous calcium carbonate particles from coral skeletons. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 114, n. 37, p. E7670–E7678, 2017.
- MILAGRES, J. L. et al. Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5469–5480, 2017.
- MILAGRES, J. L. Adsorção de corantes e agroquímicos em hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato. 2019.
- MIRANDA, L. D. L. et al. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic

organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88–97, 2014.

MIRANDA, M. A. R. **No Title**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2017.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, n. December 2017, p. 172–186, 2018.

MISSAU, J.; BERTUOL, D. A.; TANABE, E. H. Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. **Applied Clay Science**, v. 214, n. October, 2021a.

MISSAU, J.; BERTUOL, D. A.; TANABE, E. H. Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. **Applied Clay Science**, v. 214, n. September, 2021b.

MITTAL, A. et al. Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, n. 1, p. 16–26, 2009.

MOBARAK, M. et al. Statistical physics modeling and interpretation of methyl orange adsorption on high-order mesoporous composite of MCM-48 silica with treated rice husk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 678–687, 2019.

MOHEBALI, S.; BASTANI, D.; SHAYESTEH, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*). **Journal of Molecular Structure**, v. 1176, p. 181–193, 2019.

MTW et al. **Selected Papers of Hirotugu Akaike**. [s.l.: s.n.]. v. 93

N. N. MAHAPATRA. **Woodhead Publishing India In Textiles**. Textile dy ed. New Delhi: [s.n.].

NAIK, B.; GHOSH, N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 213–224, 2009.

NAKATANI, N. et al. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1510–1513, 2009.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.].

NASSIF, N. et al. Amorphous layer around aragonite platelets in nacre. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 36, p. 12653–12655, 2005.

NAZIR, M. A. et al. Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl orange from water. **Applied Clay Science**, v. 190, n. April, p. 105564, 2020.

NETO, J. F. D. Processo de Adsorção dos Corantes Alaranjado de Metila e Rodamina B por Argilas Esmectíticas da Paraíba , in natura e Modificadas Processo de Adsorção dos Corantes Alaranjado de Metila e RodaminaB por Argilas Esmectíticas da Paraíba , in natura e

Modifica. 2015.

NGUEAGNI, P. T. et al. Adsorption of Cu(II) ions by modified horn core: Effect of temperature on adsorbent preparation and extended application in river water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 112023, 2020.

NI, C. et al. Self-powered peroxi-coagulation for the efficient removal of p-arsanilic acid: pH-dependent shift in the contributions of peroxidation and electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, n. July 2019, p. 123495, 2020.

OAKES, J.; GRATTON, P. Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2**, n. 12, p. 2563–2568, 1998.

OGUNTININ, G. B. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2647–2661, 2015.

OKADA, K. et al. Effect of the crystallinity of kaolinite precursors on the properties of mesoporous silicas. v. 41, p. 10–16, 2008.

OMWOMA, S. et al. Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 258–259, n. 1, p. 58–71, 2014.

ORTS, F. et al. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, n. December 2016, p. 387–394, 2018.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 39–46, 2004.

PACHECO, I. DA S. Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada. p. 86, 2019.

PARGOLETTI, E. et al. A detailed investigation of MnO₂ nanorods to be grown onto activated carbon. High efficiency towards aqueous methyl orange adsorption/degradation. **Applied Surface Science**, v. 472, p. 118–126, 2019.

PARK, M. et al. Layered double hydroxides as potential solid base for beneficial remediation of endosulfan-contaminated soils. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 513–516, 2004.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PAVA-GÓMEZ, B.; VARGAS-RAMÍREZ, X.; DÍAZ-URIBE, C. Physicochemical study of adsorption and photodegradation processes of methylene blue on copper-doped TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 360, n. March, p. 13–25, 2018.

PENG, H. H. et al. Synergistic effect of manganese dioxide and diatomite for fast decolorization and high removal capacity of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 484, p. 1–9, 2016.

PEREIRA, O. et al. Estimativa da produção de *Mytella falcata* e de *M. guyanensis* em bancos

naturais do estuário de Ilha Comprida SP Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 29, n. 2, p. 139–149, 2003.

PÉREZ-BARRADO, E. et al. Fast aging treatment for the synthesis of hydrocalumites using microwaves. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 313–319, 2013.

PÉREZ-GONZÁLEZ, M.; TOMÁS, S. A. Surface chemistry of TiO₂-ZnO thin films doped with Ag. Its role on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Catalysis Today**, v. 360, n. July 2019, p. 129–137, 2021.

PERIYASAMY, S.; VISWANATHAN, N. Hydrothermal synthesis of hydrocalumite assisted biopolymeric hybrid composites for efficient Cr(VI) removal from water. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 3371–3382, 2018.

PETRIELLI, F. A. DA S. Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina. **Dados**, p. 124, 2008.

PINA-CORONADO, C. et al. Methylene Blue functionalized carbon nanodots combined with different shape gold nanostructures for sensitive and selective SARS-CoV-2 sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 369, n. May, p. 132217, 2022.

PONTES NETO, J. G. **Sistemas de Liberação de Olanzapina À Base de Hidróxidos Duplo Lamelares**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

PORTZ, A. et al. Chemical Analysis of Complex Surface-Adsorbed Molecules and Their Reactions by Means of Cluster-Induced Desorption/Ionization Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 5, p. 3328–3334, 2018.

PRANDINI, M. N.; RAHMAYANTI, M. Effect pH Adsorption of Naphtol Dye Using Humic Acid Adsorbent Result of Peat Isolation from Kalimantan. **Proceeding International Conference on Science and Engineering**, v. 3, n. April, p. 147–151, 2020.

QU, W. et al. Modified Water Hyacinth Functionalized with Citric Acid as an Effective and Inexpensive Adsorbent for Heavy Metal-Ion Removal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 40, p. 18508–18518, 2019.

QU, W. et al. Characterization of amino-crosslinked hypromellose and its adsorption characteristics for methyl orange from water. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 17, p. 7268–7282, 2020.

QUÍMICA, M. **ÓXIDO DE CÁLCIO PA 500G - VETEC FÓRMULA CaO CAS 1305-78-8**. Disponível em: <<https://www.metaquimica.com/oxido-de-calcio-pa-500g-vetec-formula-cao-cas-1305-78-8.html>>. Acesso em: 28 set. 2021.

QUINTELA, D. U. et al. Waste of Mytella Falcata shells for removal of a triarylmethane biocide from water: Kinetic, equilibrium, regeneration and thermodynamic studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 195, n. April, p. 111230, 2020.

RAHMATPOUR, A.; SOLEIMANI, P.; MIRKANI, A. Eco-friendly poly(vinyl alcohol)/partially hydrolyzed polyacrylamide/graphene oxide semi-IPN nanocomposite hydrogel as a reusable and efficient adsorbent of cationic dye methylene blue from water. **Reactive and Functional Polymers**, v. 175, n. April, p. 105290, 2022.

RAKI, L.; BEAUDOIN, J. J.; MITCHELL, L. Layered double hydroxide-like materials: Nanocomposites for use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1717–

1724, 2004.

RAMAKRISHNAN, R. K. et al. Eco-friendly and economic, adsorptive removal of cationic and anionic dyes by bio-based karaya gum—chitosan sponge. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 1–20, 2021.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. **A useful adsorption isotherm** **Journal of Physical Chemistry**, 1959.

RENAUDIN, G.; FRANCOIS, M.; EVRARD, O. Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 63–69, 1999.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 239–269, 2014.

RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 181, n. 1, p. 61–120, 1999.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. **Bioresource Technology**, v. 84, n. 3, p. 299–301, 2002.

ROCHA, M. A. **Materiais híbridos nanoestruturados à base de hidróxidos duplos lamelares e o fármaco sulindaco**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

RODRIGUES, A. Viabilidade do uso de conchas de mariscos como corretivo de solos. **III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, p. 1–7, 2012.

RODRIGUES, A. S.; DE ÁVILA, S. G. Physical chemistry characterization of chicken eggshell and its utilization as source for production of calcium compounds. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 596–607, 2017.

RODRIGUES, E. et al. Novel rare earth (Ce and La) hydrotalcite like material: Synthesis and characterization. 2012.

ROJAS, R. Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 254–259, 2014.

ROMERA, E. et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3344–3353, 2007.

ROUSSELOT, I. et al. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, n. 1, p. 137–144, 2002.

RU, X. et al. Synthesis of calcium carbonate nanoparticles in erythrocytes enables efficient removal of extracellular lead ions. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–7, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1st editio ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 1984. v. 4

SACERDOTI, M.; PASSAGLIA, E. N. *Jb. Miner. Mh.* (1988). p. 462–475, 1988.

- SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 2018.
- SAMSUDIN, M. H. et al. A one-step self-sustained low temperature carbonization of coconut shell biomass produced a high specific surface area biochar-derived nano-adsorbent. **Waste Management and Research**, v. 37, n. 5, p. 551–555, 2019.
- SÁNCHEZ-CANTÚ, M. et al. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel**, v. 110, n. 2013, p. 23–31, 2013.
- SANTANNA, F. S. P. A. et al. Projeto valorização dos resíduos da maricultura. Subprojeto 3: soluções tecnológicas para o aproveitamento de conchas de ostras. 2007.
- SANTHANALAKSHMI, J.; RAJA, T. Selective N-methylation of aniline by calcined MgII-AlIII layered double hydroxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 147, n. 1, p. 69–80, 1996.
- SANTOS, M.; MOURA, E. Potencialidades e impactos ambientais dos resíduos oriundos da malacocultura. **Acta of Fisheries and Aquatic Resources**, v. 05, n. 03, p. 147–152, 2017.
- SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu , Zn , Al-CO 3 : propriedades morfológicas , estruturais e comportamento térmico (Synthesis of layered double hydroxides of the Cu , Zn , Al-CO 3 system : morphological and structural properties and th. **Cerâmica**, v. 57, n. August, p. 274–280, 2011.
- SASAKI, T. et al. Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. **Waste Management**, v. 34, n. 10, p. 1829–1835, 2014.
- SAVA GALLIS, D. F. et al. Iodine Gas Adsorption in Nanoporous Materials: A Combined Experiment-Modeling Study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 8, p. 2331–2338, 2017.
- SEIDA, Y.; NAKANO, Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1306–1312, 2002.
- SENTURK, H. B. et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 353–362, 2009.
- SETIADI, T.; ANDRIANI, Y.; ERLANIA, M. **Treatment of textile wastewater by a combination of anaerobic and aerobic processes: A denim processing plant case**. Volume 4 ed. [s.l: s.n.].
- SHAFIEI, S. et al. Layered double hydroxides for diagnostic applications. **International Congress of Evaluation of Medical Diagnosis Modern Technologies**, p. 1–16, 2008.
- SHAFIEI, S. S. et al. Synthesis and characterisation of nanocrystalline Ca-Al layered double hydroxide {[Ca₂Al(OH)₆]NO₃·nH₂O}: In vitro study. **Advances in Applied Ceramics**, v. 112, n. 1, p. 59–65, 2013.
- SHAH, M. P. Bioremediation-Waste Water Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 09, n. 01, p. 1–10, 2018.
- SHELKE, B. N.; JOPALE, M. K.; KATEGAONKAR, A. H. Exploration of biomass waste as low cost adsorbents for removal of methylene blue dye: A review. **Journal of the Indian**

Chemical Society, v. 99, n. 7, p. 100530, 2022.

SHORE, J. **Colorants and auxiliaries organic chemistry and application properties**. Volume 1 ed. London: [s.n.].

SILVA, C. E. DE F. et al. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 32, n. 6, p. 351–359, 2020.

SILVA, D. Universidade federal de santa catarina programa de pós-graduação em engenharia ambiental departamento de engenharia sanitária e ambiental. v. 80, 2007.

SILVA, D. et al. Caracterização físico-química e microestrutura de conchas de moluscos bivalves. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1053–1058, 2010.

SILVA, L. S. et al. Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1282–1295, 2018.

SILVA, T. S. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19927–19937, 2017.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions. **Catalysis Today**, v. 306, p. 32–41, 2018.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SONG, Y.; ZHANG, J.; WANG, H. Initial pH and K_p concentrations jointly determine the types of biogenic ferric hydroxysulfate minerals and their effect on adsorption removal of Cr(VI) in simulated acid mine drainage. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 10, p. 2183–2192, 2018.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, n. June 2017, p. 1–17, 2018.

SOUSA, H. R. et al. Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5432–5442, 2019.

SOUZA, R. et al. Uma Análise na Dragagem do Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú/Manguaba em Alagoas através de um Modelo Numérico Hidrodinâmico Bidimensional ? Resultados Preliminares. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 9, n. 4, p. 21–31, 2004.

SPECTROMETER, X. F. **Shimadzu Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer. EDX Series 7000/8000 Instruction Manual – Operation.**, 2009.

SRIVASTAVA, M. P. et al. Manuscript Info. **International Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 8, p. 1–6, 2013.

SUBBAIAH, M. V.; KIM, D. S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by

- aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 109–117, 2016.
- SUBRAMANIAM, R.; KUMAR PONNUSAMY, S. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 64–70, 2015.
- SUN, B. et al. Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, n. January, p. 55–63, 2019.
- SZABADOS, M. et al. Synthesis of high-quality, well-characterized CaAlFe-layered triple hydroxide with the combination of dry-milling and ultrasonic irradiation in aqueous solution at elevated temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 173–180, 2016.
- SZABADOS, M. et al. Mechanochemical and wet chemical syntheses of CaIn-layered double hydroxide and its performance in a transesterification reaction compared to those of other Ca₂M(III) hydrocalumites (M: Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga) and Mg(II)-, Ni(II)-, Co(II)- or Zn(II)-based. **Journal of Catalysis**, v. 391, p. 282–297, 2020.
- TAGLIERI, G. et al. Synthesis and X-Ray Diffraction Analyses of Calcium Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Suspension. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 03, n. 01, p. 108–112, 2013.
- TAMMARO, L. et al. Effect of layered double hydroxide intercalated with fluoride ions on the physical, biological and release properties of a dental composite resin. **Journal of Dentistry**, v. 42, n. 1, p. 60–67, 2014.
- TAN, K. et al. Total antioxidant capacity of commercially important bivalves: A case study in Southern China. **Aquaculture Research**, p. <https://doi.org/10.1111/are.15609>, 2021.
- TAN, X. FEI et al. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 85–93, 2016.
- TERZIS, A.; PHILIPPAKIS, S.; KRISTALLOGR, Z. 181, 29–34. 1987.
- THE, P. 6: Definitions of Terms Relating to Crystalline Polymers (1988). **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature**, v. 785, n. May, p. 80–92, 2009.
- THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Removal of boron species by layered double hydroxides: A review. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 114–121, 2013a.
- THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Removal of boron species by layered double hydroxides: A review. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 114–121, 2013b.
- TICHIT, D. et al. Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 5–6, p. 401–415, 1998.
- TKACZYK-WLIZŁO, A.; MITROWSKA, K.; BŁĄDEK, T. Quantification of twenty pharmacologically active dyes in water samples using UPLC-MS/MS. **Heliyon**, v. 8, n. 4, 2022.
- TÓTH, V. et al. Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumite-type. **Chemical Papers**, v. 68, n. 5, p. 633–637, 2014.
- TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

- TROELL, M.; JONELL, M.; CRONA, B. The role of seafood for sustainable and healthy diets. **EAT-Lancet Commission**, p. 24, 2019.
- TZABAR, N.; TER BRAKE, H. J. M. models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. **Adsorption**, v. 22, n. 7, p. 901–914, 2016.
- ULRICH, R. N. et al. Patterns of Element Incorporation in Calcium Carbonate Biominerals Recapitulate Phylogeny for a Diverse Range of Marine Calcifiers. **Frontiers in Earth Science**, v. 9, n. May, p. 1–26, 2021.
- WAGHCHAURE, R. H. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange and Eriochrome Black T Dyes by Modified ZnO Nanocatalysts: A Concise Review. **SSRN Electronic Journal**, v. 143, n. July, p. 109764, 2022.
- WANG, C. C. et al. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 1, p. 27–35, 2004.
- WANG, H. et al. Methylene blue and carbon nanoparticles had no significant adverse effects on the survival and function of lymph nodes after non-vascularized transplantation in a mouse model. **Transplant Immunology**, v. 72, n. March, p. 101565, 2022.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. November 2019, p. 122156, 2020.
- WANG, T. et al. Effective removal of zinc (II) from aqueous solutions by tricalcium aluminate (C3A). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 443, p. 65–71, 2015.
- WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of eichhornia crassipes: Kinetic and equilibrium studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862–869, 2014.
- WARDMAN, R. H. **An introduction to textile coloration: principles and practice**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2017a.
- WARDMAN, R. H. **Obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão (litopenaeus vannamei) e avaliação da sua aplicabilidade para utilização como adsorvente na remoção de corantes de meio aquoso**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2017b.
- WASTE2FRESH. **Dye Pollution in the Textile Industry**. Disponível em: <<https://waste2fresh.eu/dye-pollution-in-the-textile-industry/>>.
- WEISS, I. M. et al. Mollusc larval shell formation: Amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite. **Journal of Experimental Zoology**, v. 293, n. 5, p. 478–491, 2002.
- WIYANTOKO, B. et al. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**, v. 17, p. 21–26, 2015.
- WÖHRLE, D. et al. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices. **Macroheterocycles**, v. 5, n. 3, p. 191–202, 2012.
- WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 613–618, 2001.

- WU, H. et al. Effect of temperature on hydrogen and carbon dioxide adsorption hysteresis in an ultramicroporous MOF. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 186–189, 2016.
- WU, L. et al. Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2021.
- XING, X. et al. Studies on competitive adsorption of dyes onto carbon (XC-72) and regeneration of adsorbent. **Water Science and Technology**, v. 74, p. 2505–251, 2016.
- XING, X. et al. Mechanism and kinetics of dye desorption from dye-loaded carbon (XC-72) with alcohol-water system as desorbent. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 5, p. 1243–1250, 2017.
- XU, X. et al. Facile assembly of three-dimensional cylindrical egg white embedded graphene oxide composite with good reusability for aqueous adsorption of rare earth elements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, n. January, p. 127–140, 2019.
- XU, Z. P. et al. **Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA.** *International journal of nanomedicine*, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17722544>%0A<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC2673978>>
- XU, Z. P. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 139–150, 2011.
- YOON, S.; BAE, S. Novel synthesis of nanoscale zerovalent iron from coal fly ash and its application in oxidative degradation of methyl orange by Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, n. October 2018, p. 751–758, 2019.
- YOSEFI, L.; HAGHIGHI, M.; MARGAN, P. Novel Flowerlike Nanoheterojunction Design of p-BiOBr-p-NiO Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Acid Orange 7 and Methylene Blue. **Materials Today Sustainability**, n. July, p. 100173, 2022.
- YOUSEFI, Z.; MASHAYEKH-SALEHI, A.; MOHAMMADPOUR TAHMTAN, R. A. Biosorption of chromium in aqueous solutions using Bivalve Mollusk Shells through central composite design (CCD) model. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 42, p. 19877–19889, 2016.
- ZAFAR, Z.; FATIMA, R.; KIM, J. O. Experimental studies on water matrix and influence of textile effluents on photocatalytic degradation of organic wastewater using Fe–TiO₂ nanotubes: Towards commercial application. **Environmental Research**, v. 197, n. February, p. 111120, 2021.
- ZAINI, M. A. A. et al. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1091–1098, 2013.
- ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** [s.l.: s.n.].
- ZENG, H.-Y. et al. Preparation of Mg-Al Hydrotalcite by Urea Method and Its Catalytic Activity for Transesterification. **AIChE Journal**, v. 55, p. 1229–1235, 2009.

- ZHANG, H. et al. Synthesis of highly porous g-C₃N₄ nanotubes for efficient photocatalytic degradation of sulfamethoxazole. **Materials Today Communications**, v. 27, n. March, p. 102288, 2021.
- ZHANG, P. et al. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 365, n. 1, p. 110–116, 2012a.
- ZHANG, Z. et al. Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite. **Journal of Crystal Growth**, v. 343, n. 1, p. 62–67, 2012b.
- ZHANG, Z. et al. Studied on the dynamic adsorption process of Lycium barbarum polysaccharide in the POPC/DPPC monolayers. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 178, n. December 2018, p. 38–43, 2019.
- ZHAO, X.; SHAMEY, R. **Modelling, simulation and control of the dyeing process**. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- ZHAO, Y. et al. Impact of transferred water on the hydrochemistry and water quality of surface water and groundwater in Baiyangdian Lake, North China. **Geoscience Frontiers**, v. 12, n. 3, p. 101086, 2021.
- ZHENG, L. et al. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over calcined Ca-Al hydrocalumite. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 10, p. 1759–1765, 2015.
- ZHOU, C. et al. Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 17–24, 2014.
- ZOLLINGER, H. **ZOLLINGER, Heinrich. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. [s.l.: s.n.].
- ZUBAIR, M. et al. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 279–292, 2017.
- ZUBAIR, M. et al. Adsorption and reusability performance of M-Fe (M = Co, Cu, Zn and Ni) layered double hydroxides for the removal of hazardous Eriochrome Black T dye from different water streams. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, n. March, p. 102060, 2021.

APÊNDICES

APÊNDICE A – EDX da amostra de RMF realizado pelo método da varredura

PrintNextPage

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Ca	98.344 %	[0.131]	Quan-FP	CaKa	643.7963
Sr	0.623 %	[0.004]	Quan-FP	SrKa	101.8333
Si	0.295 %	[0.020]	Quan-FP	SiKa	0.9667
K	0.276 %	[0.012]	Quan-FP	K Ka	2.3703
S	0.204 %	[0.006]	Quan-FP	S Ka	2.9671
Fe	0.078 %	[0.005]	Quan-FP	FeKa	2.7701
Ag	0.065 %	[0.007]	Quan-FP	AgKa	2.9163
Cu	0.045 %	[0.003]	Quan-FP	CuKa	2.8542
Ni	0.042 %	[0.005]	Quan-FP	NiKa	2.2296
Mn	0.028 %	[0.005]	Quan-FP	MnKa	0.7408

Fonte: (Autor, 2022)

ANEXOS

ANEXO A – Ficha técnica do CaO - PA

ÓXIDO DE CÁLCIO PA 500G - VETEC FÓRMULA CaO	
Teor	95%
Fórmula	CaO
Peso Molecular	56,07 g/mol
Teor MIN	95%
Insolúvel em HCl MAX.	0,50%
Perda por Ignição MAX.	3%
Ferro (Fe) MAX.	0,10%
Metais Pesados (como Pb) MAX.	0,01%
Cloreto (Cl) MAX.	0,05%
Sulfato (SO4) MAX.	0,50%
Substâncias não precipitam por Oxalato de amônio (Como SO4) MAX.	3%
ONU:	1910
CAS:	1305-78-8
Classe	8
Ponto de fusão	2580° C
Ponto de ebulição	2850° C

Fonte: (QUÍMICA, 2021)

ANEXO B – Análises físico-químicas da matriz água de poço no período da coleta



RELATÓRIO DE ANÁLISE

Pag.: 1 / 1

Certificado Nº	000493/2021	Data Emissão	20/07/2021
Solicitante	PERFIL MANUTENÇÕES	CPF/CNPJ	11903486000194
Procedência	RESID. JARDIM BRASILETO		
Amostras recebidas em	14/07/2021	Data Análise	15/07/2021

Reg Nº	Identificação da Amostra	Coletada em
000511	PONTO DE COLETA: POÇO 01	14/07/2021

DETERMINAÇÃO	RESULTADOS			
	000511	METODOLOGIA	LQ	ESPECIFICAÇÕES
Alcalinidade Bicarbonato (mg CaCO ₃ /L)	5,951	POP022	-	--
Alcalinidade Carbonato (mg CaCO ₃ /L)	0,000	POP022	-	--
Alcalinidade Hidróxida (mg CaCO ₃ /L)	0	POP022	-	--
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	5,951	POP022	-	--
Cálcio (mg Ca/L)	4,176	POP023	-	--
Cloretos (mg Cl/L)	37,292	POP024	-	VMP - 250
Cloro Residual Livre (mg Cl em Cl ₂ /L)	0,00	POP045	-	0,2 - 5,0
Coliforme Fecal (Presença/Ausência)	Ausente	-	-	Ausência em 100mL -
Condutividade Elétrica (µS/cm)	266,000	SMEWW 2510	-	--
Cor Aparente (mgPt-Co/L)	0,00	POP025	-	VMP - 15
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	38,973	POP023	-	VMP - 300
Ferro Total (mg Fe/L)	0,015	POP029	0,004	VMP - 0,3
Magnésio (mg Mg/L)	6,978	POP023	-	--
Nitrato, Em N (mg NO ₃ -N/L)	16,809	MERCK 1.09713	0,537	VMP - 10
Nitrito, Em N (mg NO ₂ -N/L)	0,065	MERCK 1.14776	0,02	VMP - 1,0
pH	4,69	SMEWW 4500H	-	6.00 - 9.00
Potássio (mg K/L)	2,300	POP026	-	--
Silica (mg SiO ₂ /L)	0,841	POP021	-	--
Sódio (mg Na/L)	17,100	POP026	-	VMP - 200
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	199,500	POP033	-	VMP - 500
Sulfato (mg SO ₄ /L)	< 4,585	MERCK 1.02537	4,585	VMP - 250
Turbidez (NTU)	0,60	SMEWW 2130B	-	VMP - 5.0
Comparando-se os resultados obtidos nas análises com os valores estabelecidos pela Portaria GM/MS Nº 888 de 04/05/2021 - Ministério da Saúde, observamos que os parâmetros CLORO RESIDUAL LIVRE, NITRATO E pH, NÃO satisfazem aos limites permitidos.				
PORTARIA DE GM/MS Nº888 DE 04/05/2021 - MINISTÉRIO DA SAÚDE				

NOTAS:

O(s) resultado(s) deste ensaio tem significância restrita e se aplicam somente a(s) amostra(s) analisada(s)

POP - Procedimento Operacional Padrão - Central Analítica

SMEWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

LQ - Limite de Quantificação

VMP - Valor Máximo Permitido

Este Relatório de Análises só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração