

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA -  
PPGQ

DANILO AUGUSTO TEIXEIRA

**HIDRÓXISSAIS LAMELARES DE COBALTO COMO  
MATERIAIS ADSORVENTES DO CORANTE AMARELO  
CREPÚSCULO**

Guarapuava – 2018

DANILO AUGUSTO TEIXEIRA

**HIDRÓXISSAIS LAMELARES DE COBALTO  
COMO MATERIAIS ADSORVENTES DO CORANTE  
AMARELO CREPÚSCULO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Aplicada do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni.

Guarapuava – 2018

## **DEDICÁTORIA**

**Dedico esse trabalho a todas as  
pessoas que fizeram parte dessa  
caminhada.**

**Em especial aos meus pais Celso  
e Serli, minha irmã Silmara e ao  
meu namorado Renan.**

## AGRADECIMENTOS

Sempre achei que essa seria a parte mais difícil de escrever na minha dissertação, talvez seja pela complexidade de escolher, diante de tantas pessoas em especial para agradecer, ainda mais vindo de uma pessoa esquecida como eu.

À minha querida irmã e meus sobrinhos João e Ana, pela confiança atribuída no meu trabalho. Obrigado irmãzinha pela paciência, pelas hospedagens, pelos momentos bons e ruins que passamos juntos.

Aos meus pais, por todo o ensinamento, pelo incentivo diante de desafios, sempre me ensinando a buscar o melhor, por me mostrarem o quanto era importante estudar, mesmo não tendo eles a mesma oportunidade.

À família do meu namorado, por terem me acolhido tão bem em sua casa, pelo incentivo e carinho, em especial a minha sogra Nilda e cunhadas Zana, Polaca e Nane.

Ao meu namorado, a quem eu recorro nos momentos de angústias e sucessos, pela confiança de que sempre eu conseguiria finalizar este trabalho, por compreender os momentos de ausência, pelos momentos que pensei em desistir, me acolheu em seus braços. Por ser a pessoa que eu amo e quero sempre ao meu lado.

Ao meu grupo especial de amigos “Tribo Jairos”, pelo apoio demonstrado, pelas palavras de incentivo e por entenderem a minha ausência nesse período, em especial à Jaime, Terezinha, Corvo, Trombine, Wolska, Serjo, Marcos, Chibarro, Gessica Ryca, Patinho, Thuliandre e Thiago bucha.

Aos meus companheiros de Guarapuava, pelos momentos de descontração, convivência e amizade, e por serem ouvintes das minhas prévias de qualificação, em especial à Thais, Ronaldo, Julia e Maria.

Ao Professor Rafael Marangoni meu orientador, pelo aceite, pela orientação, pela amizade, incentivo a cada momento, acima de tudo pela confiança atribuída em toda a trajetória.

Aos meus amigos de laboratório, que me ajudaram não somente em dúvidas e análises, também pelas conversas, risadas do dia-dia e rodas de chimarrão, em especial à Elthon, Mony, Camila e Tamara.

Aos Professores que me ajudam neste trabalho de alguma maneira, em especial à Professora Eryza Castro, Professores Fauze Anaissi e Marins Danczuk.

À banca examinadora por terem aceito avaliar este trabalho, agradeço à Professora Eryza Castro e ao Professor Nelson Consolin.

À CAPES pela bolsa cedida no período da realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo recurso financeiro utilizado para compra de equipamentos e reagentes.

À Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná pelo espaço cedido para a realização de todo o trabalho.

“As pessoas não são más, elas só estão  
perdidas. Ainda há tempo”

- Criolo

## RESUMO

Este trabalho foi dedicado ao estudo de hidroxissais lamelares sintetizados pelo método da ureia, que passou por uma otimização fatorial, em que os parâmetros usados foram o tempo e temperatura de síntese, a partir dos sais precursores cloreto de cobalto, nitrato de cobalto e sulfato de cobalto. Os materiais obtidos foram utilizados como adsorventes para a remoção do corante Amarelo Crepúsculo em solução, pelo método de adsorção, sendo separado em duas etapas. Após a primeira etapa de adsorção, foi necessário escolher um material conforme sua capacidade de adsorção, sendo ele, o hidroxicloreto de cobalto obtido a 110 °C e 3 horas, que apresentou melhores resultados de cristalinidade, quantidade de adsorção (474,00 mg.g<sup>-1</sup>) e rendimento (73,7 %), assim, o hidroxicloreto de cobalto passou para a segunda etapa de adsorção, que consiste no estudo das isotermas de adsorção, analisadas através dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, se ajustando melhor ao modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção indicaram que o processo é exotérmico devido ao seu valor de entalpia ( $\Delta H^\circ = -18,53$  kJ.mol<sup>-1</sup>) e espontâneo em virtude aos seus valores de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ = -246,81$ ;  $-743,10$  e  $-2254,57$  J.mol<sup>-1</sup>). As caracterizações dos hidroxissais antes e após o processo adsorptivo foram feitas através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com Energia dispersiva de Raio X (EDS), espectroscopia no visível (VIS), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e termogravimetria (TGA).

Palavras-chave: Hidroxissais lamelares, adsorção, Amarelo Crepúsculo.

## ABSTRACT

This work had studied cobalt layered hydroxides salts synthesized by the urea method, undergoing a factorial optimization, in which the parameters used were the time and temperature of synthesis, from the salts: cobalt chloride, cobalt nitrate and cobalt sulfate. The layered hydroxide salts synthesized were used as adsorbents for the removal of Sunset Yellow dye, by the adsorption methods. This study was separated in two parts, the first adsorption part, was executed to evaluate the materials and choose one material that had a good response to the method. The chosen one was the cobalt hydroxychloride obtained at 110 °C and 3 hours of reaction, which presented better results of crystallinity, amount of adsorption (474.00 mg.g<sup>-1</sup>) and a yield of 73.7%. Thus, the cobalt hydroxychloride was utilized in a second adsorption study (second part), that consisted of the adsorption isotherms, analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The best fitting isotherm was the Langmuir model and the thermodynamic adsorption parameters indicated that the process is exothermic due to its enthalpy value ( $\Delta H^\circ = -18.53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) and spontaneous due to its Gibbs energy values ( $\Delta G^\circ = -246.81; -743.10 \text{ and } -2254.57 \text{ J.mol}^{-1}$ ). The characterization of the adsorbents materials before and after the adsorption process was done by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with X-ray dispersive energy (EDS), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TGA-DSC).

Palavras-chave: Hydroxy salts layered, Adsorption, Sunset Yellow.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - TERMOS COMUMENTE UTILIZADOS PARA OS COMPOSTOS LAMELARES .....	14
FIGURA 2 - VISÃO LATERAL E SUPERIOR DO HIDROXINITRATO DE COBRE .....	16
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO .....	21
FIGURA 4 - HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON CLORETO .....	31
FIGURA 5 - HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON SULFATO .....	33
FIGURA 6 - HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON NITRATO .....	34
FIGURA 7 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) HSL-C-80-1H B) HSL-C-80-3H C) HSL-C-80-6H D) HSL-C-110-1H E)HSL-C-110-3H F) HSL-C-110-6H G) HSL-C-140-1H H) HSL-C-140-3H E I)HSL-C-140-6H .....	35
FIGURA 8 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) HSL-S-80-1H B) HSL-S-80-3H C) HSL-S-80-6H D) HSL-S-110-1H E) HSL-S-110-3H F) HSL-S-110-6H G) HSL-S-140-1H H) HSL-S-140-3H E I) HSL-S-140-6H .....	36
FIGURA 9 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) HSL-N-80-1H B) HSL-N-80-3H C) HSL-N-80-6H D) HSL-N-110-1H E) HSL-N-110-3H F) HSL-N-110-6H G) HSL-N-140-1H H) HSL-N-140-3H E I) HSL-N-140-6H .....	37
FIGURA 10 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.....	38
FIGURA 11 - TERMOGRAVIMETRIA DO HIDROXICLORETO DE COBALTO. TGA (ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA), DTA (ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL) E DSC (CALORIMETRIA DE VARRIMENTO DIFERENCIAL) .....	42
FIGURA 12 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO HIDROXICLORETO DE COBALTO .....	43

FIGURA 13 - CURVA DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO HIDROXICLORETO DE COBALTO .....	44
FIGURA 14 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE TRÊS DIFERENTES TEMPERATURAS .....	45
FIGURA 15 - GRÁFICOS COMPARATIVOS DE LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS A) LANGMUIR B) FREUNDLICH, PARA A TEMPERATURA DE 283,15 K .....	46
FIGURA 16 - GRÁFICOS COMPARATIVOS DE LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS A) LANGMUIR B) FREUNDLICH, PARA A TEMPERATURA DE 298,15 K .....	47
FIGURA 17 - GRÁFICOS COMPARATIVOS DE LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS A) LANGMUIR B) FREUNDLICH, PARA A TEMPERATURA DE 313,15 K .....	48
FIGURA 18 - GRÁFICO DE VAN'T HOFF .....	50
FIGURA 19 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HIDROXICLORETO DE COBALTO APÓS AS ISOTERMAS .....	51
FIGURA 20 - ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DAS SOLUÇÕES DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO APÓS ADSORÇÃO, DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO E DA SOLUÇÃO DE SAL DE $Co^{2+}$ , PARA TEMPERATURA DE 10 °C .....	52
FIGURA 21 - ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DAS SOLUÇÕES DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO APÓS ADSORÇÃO, DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO E DA SOLUÇÃO DE SAL DE $Co^{2+}$ , PARA TEMPERATURA DE 25 °C .....	53
FIGURA 22 - ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DAS SOLUÇÕES DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO APÓS ADSORÇÃO, DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO E DA SOLUÇÃO DE SAL DE $Co^{2+}$ , PARA TEMPERATURA DE 40 °C .....	53

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CORANTES ALIMENTÍCIOS PERMITIDOS NO BRASIL. IDA (MG/KG PESO CORPÓREO) .....	20
TABELA 2 - PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A SÍNTESE DOS HIDRÓXISSAIS LAMELARES DE COBALTO COM OS ÂNIONS NITRATO, CLORETO E SULFATO .....	27
TABELA 3 - VALORES DE QUANTIDADE ADSORVIDA PARA OS HSL COM ÂNION CLORETO, SULFATO E NITRATO .....	39
TABELA 4 - RENDIMENTOS DOS HSL COM OS ÂNIONS CLORETO, SULFATO E NITRATO .....	40
TABELA 5 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FRENUDLICH .....	49
TABELA 6 - VALORES DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	50

## LISTA DE ABREVEATURAS

AC – Amarelo Crepúsculo.

CaAl-NO<sub>3</sub> – Hidróxido duplo lamelar constituído por íons Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Co<sup>2+</sup> - Cobalto (II)

CNNPA – Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.

DRX – Difractometria de raios X.

DSC – Calorimetria de varrimento diferencial.

DTA – Análise térmica diferencial.

FTIR – Espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier.

HDL – Hidroxissais duplos lamelares.

HSL – Hidroxissais lamelares.

HSL-Co-Cl – Hidroxicloreto de cobalto.

HSL-Co-NO<sub>3</sub> – Hidroxinitrato de cobalto.

HSL-Co-SO<sub>4</sub> – Hidroxisulfato de cobalto.

IDA – Ingestão diária aceitável.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.

MEV – Microscópio eletrônico de varredura.

TGA – Termogravimetria.

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta visível.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	14
<b>2.1. MATERIAS LAMELARES</b> .....	14
<b>2.2. CORANTES</b> .....	17
<b>2.2.1. CORANTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA</b> .....	19
<b>2.2.2. AMARELO CREPÚSCULO</b> .....	20
<b>2.3. ADSORÇÃO</b> .....	22
<b>2.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO</b> .....	23
<b>2.3.2. ISOTERMA DE LANGMUIR</b> .....	24
<b>2.3.3. ISOTERMA DE FREUNDLICH</b> .....	25
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	26
<b>3.1. OBJETIVO GERAL</b> .....	26
<b>3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	26
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	27
<b>4.1. ESTUDO SISTEMÁTICO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXISSAIS LAMELARES DE COBALTO.</b> .....	27
<b>4.2. ESTUDOS DA ADSORÇÃO DOS CORANTES NOS HSL'S</b> .....	28
<b>4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	29
<b>4.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	29
<b>4.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)</b> .....	29
<b>4.3.5. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)</b> ...	29
<b>4.3.6. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)</b> .....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUÇÕES</b> .....	31
<b>5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)</b> .....	31
<b>5.1.1. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON CLORETO.</b> .....	31

5.1.2. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON SULFATO.....	32
5.1.3. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON NITRATO.....	33
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	35
5.2.1. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON CLORETO.....	35
5.2.2. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON SULFATO.....	36
5.2.3. HIRDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON NITRATO.....	37
5.3. PRIMEIRA ETAPA DE ADSORÇÃO .....	38
5.3.1. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) ...	38
5.3.2. RENDIMENTO DOS HIDRÓXISSAIS DE COBALTO .....	40
5.4. CARACTERIZAÇÕES DA SEGUNDA ETAPA DE ADSORÇÃO .....	42
5.4.1. TERMOGRAVIMETRIA DO HIDRÓXICLORETO DE COBALTO .....	42
5.4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO HIDROXICLORETO DE COBALTO .....	43
5.5. SEGUNDA ETAPA DE ADSORÇÃO.....	44
5.6. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	49
5.7. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HIDROXICLORETO DE COBALTO APÓS ADSORÇÃO.....	51
5.8. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL DO HIDROXICLORETO DE COBALTO APÓS ADSORÇÃO.....	52
6. CONCLUSÃO .....	55
7. REFERÊNCIAS.....	56

## 1. INTRODUÇÃO

Na indústria alimentícia um dos principais fatores que interferem na escolha dos produtos, é a sua aparência, dentro disso uma das características que tem destaque, é a cor. Devido a uma grande demanda de corantes nas últimas décadas, ocorreu o crescimento na produção de compostos químicos coloridos, sendo que são sintetizados em torno de 10.000 compostos para uso industrial, porém não são todas as indústrias que realizam o descarte de forma correta (ZOLLINGER, 1991).

Os corantes sintéticos, devem ser descartados adequadamente, se não, podem causar grandes impactos ambientais, o que indiretamente podem trazer riscos à saúde humana, devido a isso, nos últimos anos, muito se tem discutido sobre a proteção ao meio ambiente, principalmente entre empresas, que cada vez mais estão buscando pelo “selo” de ecologicamente corretas (ISO 14001), devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais. Assim, as empresas estão procurando métodos viáveis de produção e descarte de corantes, de modo que seja possível diminuir a quantidade de resíduos gerada, tentando atingir um nível menor de toxicidade (MENEGUCCI et al, 2015).

Devido a esse fato, se faz necessário métodos para a remoção desses poluentes presentes nos efluentes industriais. Um dos métodos que tem ganho espaço na literatura é o de adsorção, pelo fato de ser considerado um processo de baixo custo (COELHO et al, 2014). No mesmo contexto de baixo custo, figuram os compostos lamelares que podem ser de origem natural, tais como argilas (BANIK et al, 2017), ou sintética, tais como hidróxidos duplos (LI et al, 2015), estes materiais possuem baixo custo de produção e tanto os materiais lamelares naturais como os sintéticos podem apresentar propriedades adsorptivas interessantes, servindo como uma alternativa de materiais adsorventes para moléculas de natureza química diversas (BARNABAS et al, 2016).

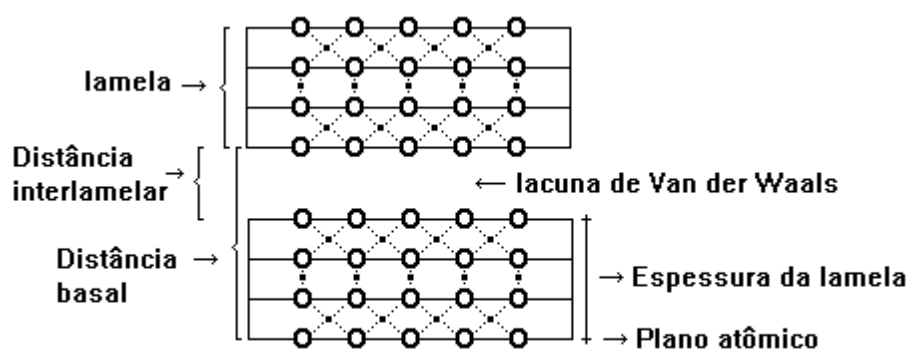
Assim este trabalho, tem a intenção de realizar a síntese de hidroxissais lamelares (HSL's), mais especificamente os de cobalto, e o estudo de suas propriedades como materiais adsorventes na remoção de moléculas corantes presentes em águas residuais, potencialmente de indústrias alimentícia.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. MATERIAS LAMELARES

Os compostos lamelares têm esse nome devido às suas unidades estruturais, onde os materiais são obtidos através do empilhamento de unidades bidimensionais chamadas de lamelas, que possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e que se empilham na direção “c” (MARANGONI et al, 2009). As lamelas adjacentes são ligadas por meio de interações fracas, sendo do tipo de van der Waals em caso de lamelas neutras ou interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, para lamelas carregadas (KULKAMI et al, 2013). A Figura 2 mostra alguns dos termos usados para descrever a estrutura de um típico composto lamelar.

Figura 1: Termos comumente utilizados para os compostos lamelares



(JAERGER, 2013)

Em alguns compostos lamelares podem ocorrer reações de intercalações, ou seja, espécies químicas podem intercalar entre as lamelas sobrepostas. Dentre as classes de materiais que sofrem intercalação, podem ser incluídas os óxidos, calcogenetos e calcogenohaletos dos metais de transição, como argilas, grafite, entre outros (WYPYCH, 1988). Pelo fato de passarem pelo processo de intercalação possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas se alojem no espaço



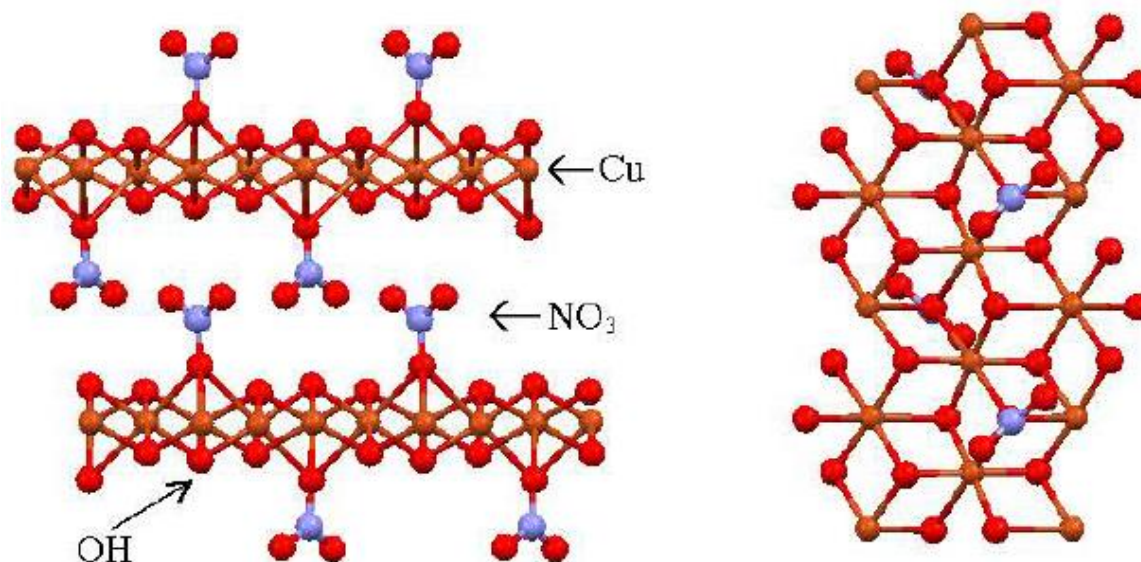
interlamelar, sendo dado a este fenômeno o nome de intercalação (SCHOONHEYDT, 2009). Ao serem agrupadas com as de um composto intercalado, podem se tornar um “híbrido”, adquirindo propriedades não somente do composto lamelar, mas também da espécie intercalada, tendo características diferentes daquelas expostas das espécies individuais, assim trazendo um grande interesse de estudo (NUNES e AROLDI, 2001).

Os hidróxidos lamelares simples, que tem como seu mais importante representante a brucita, possuem as lamelas neutras, com o metal magnésio coordenado octaédricamente, possuindo em seus vértices ânions hidroxila, representados pela seguinte fórmula  $Mg(OH)_2$  (STIMPFLING et al, 2016). Assim a brucita resulta em uma estrutura eletricamente neutra, tendo a carga 2+ do cátion magnésio é dividida pelas seis ligações que realiza com as hidroxilas, resultando em 1/3+; e a carga negativa do ânion hidroxila é dividida por três ligações que realiza com os magnésios, resultando em 1/3-, fazendo com que as cargas se cancelam. O resultado de balanceamento de cargas é proveniente do princípio de valências eletrostáticas de Pauling, que explica que uma estrutura coordenada será estável, quando a carga elétrica de cada ânion passe a compensar a força das ligações de valência de cada cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura (MARANGONI, 2009).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo hidrotalcita, que possuem camadas com estrutura semelhante aos da brucita ( $Mg(OH)_2$ ), porém com a substituição do cátion divalente por um trivalente, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, não conseguindo satisfazer o princípio de valência eletrostática de Pauling. Para que ocorra a estabilização dessas lamelas, se faz necessário a intercalação de ânions nos espaços interlamelares (CREPALDI e VALIM, 1998). Representados genericamente como:  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2]^{x-}(A^{-n})_{x/n}.yH_2O$ , onde  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  e  $A^{-n}$  são cátions divalentes, trivalentes e ânions de carga n-, respectivamente. Para o cátion divalente  $M^{2+}$  tem-se alguns exemplos como:  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$ , enquanto o cátion trivalente,  $M^{3+}$ , tem-se  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  ou  $Ga^{3+}$ . Com substituições isomórficas de cátions nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mantendo estrutura similar à da brucita. Para os ânions que realizam intercalação, pode-se citar alguns como:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ , alquil-sulfatos,

carboxilatos, porfirinas, entre outros (CINDY et al, 2014). Na Figura 1 pode-se observar a estrutura de um HDL, já com os ânions  $\text{NO}_3^-$  intercalados.

Figura 2: Visão lateral e superior do hidroxinitrato de cobre



(CURSINO, 2010).

A estrutura dos HSL's deriva da alteração da estrutura da brucita, proveniente do hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), onde os íons  $\text{Mg}^{2+}$  são substituídos por metais divalentes ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  etc.) e algumas hidroxilas são substituídas por moléculas de água e ânions, como o  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  etc. Apresentando fórmula geral:  $\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , na qual  $\text{M}^{2+}$  é um metal divalente e A é um ânion (contra íon) com carga  $n^-$ .<sup>5</sup> (CUNHA, 2011).

Além disso, os compostos lamelares podem ser classificados conforme a sua carga, assim possuindo: lamelas neutras, lamelas carregadas positivamente e lamelas carregadas negativamente. Lamelas neutras podem ser representadas pela grafita e os hidróxidos simples lamelares (RADHA et al, 2001). No caso de lamelas positivas, recebem ânions em seus espaços basais, ocorrendo intercalações, exemplos típicos são os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) e hidroxissais lamelares (HSLs) (RAJAMATHI e KAMATH, 2001). Nas lamelas negativas, é possível ocorrer reações de troca catiônica, como por exemplo, os calcogenetos de metais de transição e argilominerais (CARDOSO e GUSHIKEM, 2005).

Entre os compostos que participam do grupo com lamelas carregadas positivamente ou trocadores aniônicos, tem-se os hidroxissais lamelares. Em 1993 foi descrita a capacidade de troca iônica dos HSL's (MEYN et al, 1993), e a partir disso, surgiram trabalhos envolvendo a utilização desses compostos, como por exemplo: Síntese, propriedades e aplicações possíveis (ARIZAGA et al, 2007), propriedades eletroquímicas (SCHNEIDEROVÁ et al, 2017), na remoção de íons cromato em solução (OLIVEIRA e WYPYCH, 2016), sensor de glicose não enzimático altamente sensível (KUNG et al, 2014), como sensibilizador luminescente orgânico (CURSINO et al, 2015), entre outras aplicações (JAPIC et al, 2014).

Os compostos lamelares apresentam capacidade em intercalar espécies entre as lamelas, o que ocasionalmente pode causar o aumento da distância interlamelar (SILVA, 2012). A ocupação do espaço interlamelar pode ser chamada de reação de intercalação, adicionando novas espécies, que trará mudanças nas propriedades, devido novas interações entre a matriz hospedeira e as espécies envolvidas, o que pode incluir propriedades físicas, como densidade, condutividade, propriedades óticas, entre outras (YAN et al, 2016).

Conforme as características da matriz hospedeira e da espécie convidada, pode-se ter diferentes reações de intercalação. Em sólidos lamelares é muito comum existir a reação de troca iônica, pelo fato de apresentarem carga. No caso de matrizes neutras ocorre as reações de eletrointercalação e de oxi-redução. E nas matrizes neutras não condutoras, a intercalação é feita por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo (CALVETE, 2011). Essas reações podem ser de interesse para a remoção de corantes contidos nos resíduos industriais.

## **2.2. CORANTES**

As cores estão presentes na vida de qualquer consumidor, sendo assim, corantes são utilizados em vários segmentos industriais, desde a indústria alimentícia até a indústria civil. Rejeitos contendo corantes podem ser detectados facilmente, devida a presença de cor, mesmo em concentrações baixas, o que acarreta em vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade eliminada pelos efluentes em recursos aquáticos pode causar uma mudança na coloração dos rios, assim como

a facilidade de detecção, ajuda no cuidado do meio ambiente (COSTA et al, 2010). Quando rejeitos são liberados em recursos hídricos, reduz a penetração da luz solar no sistema aquático, prejudicando os processos de fotossíntese de várias espécies, assim acarretando fatores prejudiciais a flora e fauna aquática, além de causar outros impactos (MARTINS et al, 2015).

Nas moléculas de corantes, existem dois componentes importantes: cromóforos, que devido a sua presença fazem com que os corantes possuam a propriedade de absorver luz visível, sendo assim responsáveis pela coloração dos compostos e os auxocromos que aumentam a fixação e intensidade de suas cores (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a Resolução – CNNPA nº 44, 1997 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA)

*Corante orgânico natural* - aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado, um exemplo é o corante Betanina, proveniente da beterraba.

*Corante orgânico sintético* - aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado, cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural, um exemplo é o corante Betacaroteno, ótimo precursor de Vitamina A.

*Corante artificial* - é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais, um exemplo é o corante Amarelo Tartrazina, presente em gelatinas, sucos e salgadinhos de coloração amarela.

*Corante inorgânico* - aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento, um exemplo é o corante Dióxido de titânio, sendo empregado na fabricação de gomas de mascar.

*Caramelo* - o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão.

*Caramelo (processo amônia)* - é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metilimidazol não exceda no mesmo a 200mg/kg (duzentos miligramas por quilo).

No conceito científico, a classificação dos corantes sintéticos pode ser denominada através da sua estrutura química (grupo cromóforo principal) (FORGACS et al, 2004).

A classe de corantes sintéticos mais utilizados nas indústrias alimentícias é o grupo dos corantes azóicos, porém os azo-corantes e seus produtos derivados, são conhecidos por apresentarem sérios efeitos carcinogênicos. Sua estrutura básica possui um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno através de uma ligação N=N (azo), esses anéis podem conter um, dois ou mais grupos sulfônicos.

### **2.2.1. CORANTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA**

Um das indústrias que mais cresce hoje em dia é a de alimentos, um dos seguimentos que tem tido maior sucesso é a indústria de doces, que tem seu faturamento crescente a cada ano (PRADO, 2007). Aproximadamente são produzidas 4.000.000 toneladas de alimentos por ano, desta quantidade cerca de 10 % – 15 % são lançados no meio ambiente durante os processos industriais, sendo a indústria têxtil responsável pela maior parte dos despejos (ETHIANGID, 2015).

O principal motivo pelo qual os corantes são adicionados aos alimentos, é para melhorar sua aparência, que por muitas vezes é prejudicada durante os processos na indústria, assim podendo tornar a aparência do alimento mais atraente, agradando os olhos do consumidor.

Conforme a resolução nº 44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1977), os corantes que tem permissão para utilização na indústria de alimentos e bebidas são corantes orgânicos naturais, providos a partir de vegetal ou animal; corantes orgânicos artificiais, obtidos por síntese orgânica, através de processo tecnológico adequado e não detectado em produtos naturais; corantes orgânicos sintéticos análogos ao natural, o qual a estrutura química é similar a do princípio isolado do corante orgânico natural e corante inorgânico ou pigmento, adquirido através de substâncias minerais e sujeito à processos adequados ao seu emprego em alimentos.

A classe de corantes artificiais mais utilizada nas indústrias alimentícias é o grupo de corantes azóicos, os quais possuem um grupo denominado azo (N=N). Porém azo-corantes e seus derivados, tem características de apresentarem efeitos carcinogênicos (CISNEROS et al, 2002; SOUZA e PERALTA-ZAMORA ,2005).

São permitidos 11 corantes sintéticos para utilização na indústria alimentícia no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999), dentro desses corantes, a presença do amarelo crepúsculo, escolhido para utilização neste estudo. Na Tabela 1 mostra os dados que trazem nome, cor e o limite de ingestão diária aceitável (IDA), para os corantes permitidos no Brasil.

TABELA 1: CORANTES ALIMENTÍCIOS PERMITIDOS NO BRASIL. IDA (MG/KG PESO CORPÓREO)

Nome	Cor	IDA
Amarelo tartrazina	Amarelo limão	7,5
Amarelo crepúsculo	Laranja	2,5
Azorrubina	Vermelho	4,0
Amaranto	Magenta	0,5
Ponceau 4R	Cereja	4,0
Vermelho de eritrosina	Pink	0,1
Vermelho 40	Vermelho alaranjado	7,0
Azul patente V	Azul	15,0
Azul de indigotina	Azul royal	5,0
Azul brilhante	Azul Turquesa	10,0
Verde rápido	Verde mar	10,0

Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999)

\* Ingestão diária aceitável (IDA)

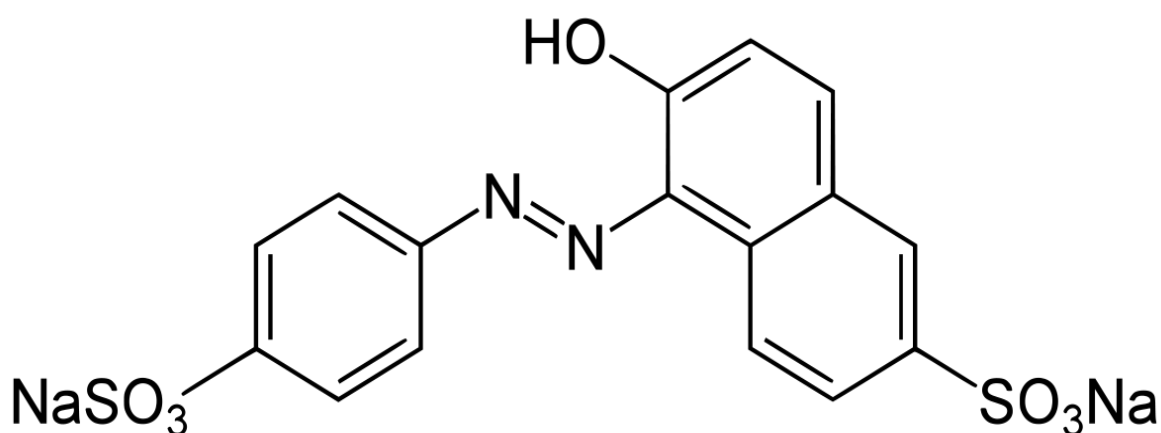
Devido à presença cor, mesmo em baixas concentrações, uma das maiores dificuldades das indústrias, é a eliminação desses compostos dos rejeitos industriais, pelo fato de apresentarem vários grupos funcionais, assim tendo variação na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc (COELHO et al, 2014). Assim, se faz necessário, métodos específicos para a remoção desses compostos, as principais técnicas que estão presentes na literatura são adsorção (OLIVEIRA et al, 2013), precipitação (OUBAGHA et al, 2017), degradação química (SINGH et al, 2015), biodegradação (WANGPRADIT E CHITPRASERT, 2014) e outros.

### 2.2.2. AMARELO CREPÚSCULO

Amarelo Crepúsculo é um azo corante que está dentro dos corantes orgânicos sintéticos, devido a presença da ligação N=N entre os anéis, é conhecido na literatura

por outras denominações como: amarelo crepúsculo FCF, nome da IUPAC 6-hidroxi-5 - [(4-sulfofenil) azo] -2-naftalenossulfonato de dissódio, amarelo alaranjado S, ou C.I. 15985 (Colour Index). Apresenta absorção máxima entre 480 a 500 nm, fórmula molecular  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ , massa molar de 452,36 g/mol, a Figura 3 apresenta a estrutura molecular do corante estudado. Sua síntese é proveniente da tinta do alcatrão de carvão e de tintas azóicas (derivadas do petróleo) (GHONEIM et al, 2011).

Figura 3: Estrutura química do corante Amarelo Crepúsculo



Sua maior utilização é na indústria alimentícia, é usado na preparação de produtos de confeitaria, doces, salgados, sobremesas, bebidas, cereais, aperitivos, lácteos aromatizados, massas, molhos, queijos, refrigerantes, sucos de frutas, medicamentos, cosméticos e etc. Seu uso é permitido para uso alimentar em vários países, como Estados Unidos, Japão, Brasil e países da União Europeia, já o Canadá permite seu uso em apenas alguns produtos.

Existem estudos que relacionam o consumo de produtos contendo amarelo crepúsculo com reações alérgicas e hiperatividade infantil. O nível máximo permitido de amarelo crepúsculo em produtos alimentícios é de 110 a 200 ppm, no entanto, vários estudos relatam a violação do limite, tendo países que proibiram o seu uso, como a Noruega e Finlândia (TRIPATHI e KHANNA, 2007). Em alguns países o corante teve seu uso proibido, pelo fato do corante Amarelo crepúsculo ser uma

versão sulfonada do corante Sudan I, considerado potencialmente cancerígeno (SANTOS et al, 2010).

### 2.3. ADSORÇÃO

A adsorção pode ser resumida, de maneira bem simples, como um processo no qual uma espécie química (adsorbato) na fase gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido (adsorvente), muitas vezes estão presentes no cotidiano, mais do que imaginamos, um dos exemplos, é a utilização do carvão para retirar o odor de geladeiras, provenientes da decomposição dos alimentos. As moléculas dessas substâncias gasosas adsorvem nos poros da superfície do carvão, eliminando o odor. Outro caso bem comum, é o uso do carvão ativado para eliminar substâncias indesejadas no tratamento de água, ou ainda a sílica gel, que é um composto sintético utilizado para reter a umidade nos ambientes.

O fenômeno da adsorção resume-se na acumulação de substâncias líquidas, gasosas ou dissolvidas em sua superfície, sendo que as características que diferem a adsorção de absorção, é o fato de ocorrer somente na superfície do material. Os sólidos por sua vez, oferecem a propriedade de reter moléculas em sua superfície, podendo ser mais eficientes quando os materiais são porosos ou finamente divididos (MINURA et al, 2010).

As forças envolvidas no processo de adsorção, podem variar de acordo com sua natureza, sendo física ou química. Conforme a natureza da interação, distinguindo-se conforme a sua intensidade, que ocorrem entre o material que adsorve (adsorvente) e o material que é adsorvido (adsorvato).

Adsorção física ocorre quando existem forças físicas e esta é denominada fisissorção. Nesta situação, as moléculas ou átomos são retidos na superfície do adsorvente, na maioria das vezes, por meio das forças de Van der Waals, assim, podendo ser um processo reversível.

Adsorção química pode ser chamada de quimissorção, empregada na maioria das vezes em separação de misturas. Nesse caso, as moléculas ou átomos se unem à superfície através de ligações químicas, normalmente covalentes. Assim sendo um processo irreversível, uma vez que existe a constituição de ligações químicas, nos



dois casos ocorrem a deformação mecânica do substrato, assim afetando inversamente a adsorção (GUILARDUCI et al, 2005).

Os valores característicos da entalpia da adsorção química estão na faixa de  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , já na adsorção física, esse valor é dez vezes menor, tendo valor de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ATKINS, 1997).

O método de adsorção tem ganhado espaço no processo de tratamento de efluentes de resíduos industriais, trazendo vantagens significativas, facilidade de operação, disponibilidade, baixo custo e eficiência, em comparação com os métodos convencionais. Assim sendo um dos processos mais empregado para tratamento de poluentes, mostrando ser eficiente na remoção de corantes de soluções aquosas (SANTOS e BOAVENTURA, 2008).

Em meio aos materiais adsorventes utilizados na adsorção de corantes, um dos mais comercializados é o carvão ativado, porém o seu custo alto acaba limitando o seu uso (ANNADURAI et al, 2002). Assim a constante busca por materiais de baixo custo para substituir o carvão ativado é crescente, e os hidroxissais lamelares (HSL's), apresentam porosidade e grande área superficial, o que atribui aos HSL's características necessárias para um bom adsorvente (OLIVEIRA et al, 2013).

Na literatura também podemos encontrar estudos retratando outros tipos de materiais na utilização como adsorvente do corante amarelo crepúsculo, algum deles são, o recobrimento de esferas de quitosana para a adsorção do corante amarelo crepúsculo em leito fixo (VIEIRA et al, 2014), Hidroxissal duplo lamelar  $\text{CaAl-NO}_3$  na adsorção do amarelo crepúsculo para indústrias alimentícias (SÁ et al, 2013) e utilizando o carvão ativado de casca de coco para retirada do corante amarelo crepúsculo presente em efluentes da indústria de refrigerante (VAQUES et al, 2014).

### **2.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO**

São curvas que indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, sendo a maneira mais utilizada para apresentação e caracterização de dados de adsorção, onde a quantidade adsorvida é relacionada com a concentração de equilíbrio do adsorbato, obtendo a capacidade máxima de adsorção.

Para o estudo de sistemas de adsorção corantes-adsorvente, existem dois modelos para isotermas mais utilizados, são eles o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

### 2.3.2. ISOTERMA DE LANGMUIR

Esse modelo baseia-se na hipótese de que o movimento das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente, faz com que as moléculas tenham uma distribuição uniforme, formando uma monocamada que recobre toda a superfície.

A Equação 1 descreve matematicamente a isoterma de Langmuir:

$$Q_s = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (1)$$

Onde  $Q_s$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio,  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) representa a máxima capacidade de adsorção da monocamada,  $K_l$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é o parâmetro de afinidade e  $C_e$  a concentração da fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Rearranjando a Equação 1, temos a equação linearizada de Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_s} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_l} \quad (2)$$

Através desta equação pode-se obter os parâmetros de Langmuir  $q_m$  e  $K_l$  pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

### 2.3.3. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Ela defende que exista uma distribuição logarítmica de sítios ativos, considerando a adsorção em multicamadas, assim descrevendo a adsorção em superfícies altamente heterogêneas.

A capacidade de adsorção  $Q_s$  é dada pela Equação 3:

$$Q_s = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde  $Q_s$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio,  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração da fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro empírico.

Rearranjando a Equação 2, temos a equação linearizada de Freundlich:

$$\ln Q_s = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

O gráfico de  $\ln Q_s$  em função de  $\ln C_e$  é uma reta com interseção igual a  $\ln K_F$  e inclinação igual a  $\frac{1}{n}$ .

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a síntese e caracterização de hidróxissais lamelares como materiais adsorventes para o corante Amarelo Crepúsculo.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar qual condição de síntese é mais viável, variando tempo, temperatura e ânion, avaliando o desempenho de adsorção;
- Investigar a intercalação do ânion do corante Amarelo Crepúsculo no hidroxicloreto de cobalto;
- Caracterizar as matrizes antes e após adsorção através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (FTIR), termogravimetria (TGA)
- Avaliar a capacidade de adsorção conforme a mudança do ânion do material através da técnica de UV-Vis;
- Fazer uma análise estatística dos dados, visando quantificar a influência de cada variável no processo de adsorção;
- Escolher um material que tenha o melhor desempenho para a segunda etapa de adsorção;
- Realizar os ensaios de cinética de adsorção com o material escolhido, para descobrir o tempo de equilíbrio de adsorção;
- Realizar as isotermas nas temperaturas de 10, 25 e 30 °C, com os resultados construir curvas que se encaixem nos modelos de Langmuir ou Freundlich.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. ESTUDO SISTEMÁTICO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXISSAIS LAMELARES DE COBALTO.

Os hidróxissais foram sintetizados através do método hidrólise de ureia adaptado, onde 6 g dos sais solúveis de cobalto foram dissolvidos em 15 mL de água destilada juntamente com 2 g de uréia (RAJAMATHI, 2001). Os frascos selados foram mantidos em estufa em temperaturas e tempo conforme o planejamento fatorial. O planejamento fatorial é do tipo  $3^2$ , para otimizar a síntese dos hidroxissais lamelares de cobalto (Tabela 2).

TABELA 2: – PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A SÍNTESE DOS HIDRÓXISSAIS LAMELARES DE COBALTO COM OS ÂNIONS NITRATO, CLORETO E SULFATO.

Sal solúvel de Cobalto	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	80
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	110
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	140
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3	80
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3	110
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3	140
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	6	80
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	6	110
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	6	140
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	1	80
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	1	110
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	1	140
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	80
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	110
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	140
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	6	80
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	6	110
Co(Cl) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	6	140
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1	80
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1	110
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1	140
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	80
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	110
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	140
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	6	80
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	6	110
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	6	140

Em seguida, o produto foi lavado com água e centrifugado por 5 vezes com o intuito de retirar os íons livres presentes em excesso no meio reacional. Os produtos obtidos foram secos em estufa a uma temperatura de 65 °C por um período de 24 h, obtendo-se então os hidróxissais  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{Cl})$  e  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sintetizados a diferentes temperaturas e tempos.

## 4.2. ESTUDOS DA ADSORÇÃO DOS CORANTES NOS HSL'S

A primeira etapa da adsorção, consistiu em realizar ensaios com tubos contendo 30 mL da solução do corante amarelo crepúsculo  $1 \text{ gL}^{-1}$  e 50 mg do adsorvente, agitação a 500 rpm, num banho com temperatura controlada de 25 °C durante 24 horas. Após o período de adsorção, as soluções foram centrifugadas, retirou-se uma alíquota de 1 mL, que passou por diluição de 25 vezes, em seguida por análise de UV-Vis, para averiguar as absorvâncias e concentrações. O composto que apresentou melhor adsorção e cristalinidade foi usado para a próxima etapa de adsorção.

A segunda etapa de adsorção iniciou-se com a realização do estudo do tempo de contato, assim, foi mantido a concentração do corante Amarelo Crepúsculo e variou o tempo em que o processo de adsorção entre 1 a 1500 min.

Após o estudo do tempo de contato, foi realizado ensaios de isotermas, que consistem na transferência de 30,0 mL de solução do corante Amarelo crepúsculo, nas concentrações de 100 a 5000  $\text{mg L}^{-1}$ , para cada frasco em um agitador magnético. As soluções permaneceram em equilíbrio térmico a 10, 25 e 40 °C, respectivamente por meio do banho termostatizado e sob agitação mecânica constante de 500 rpm. As soluções atingirem o equilíbrio térmico, foi acrescentado 50 mg do adsorvente em cada frasco.

Alíquotas de 1 mL das soluções foram retiradas após um período de 24 horas. Passando por diluição, as amostras foram medidas em um espectrofotômetro no comprimento de onda máximo estabelecido, assim tendo os valores das absorvâncias e concentrações.

### **4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **4.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As micrografias e análises químicas foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Hitachi 3000 com módulo de EDS swiftED 3000 Energy Dispersive X-Ray spectrometer. Este é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

#### **4.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)**

Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) obtidos em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2Phaser, cátodo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potencial de 30 kV, corrente de 10 mA, faixa entre  $5^\circ$  e  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) e incremento de  $0,05^\circ/\text{s}$ . Para indexação das cartas foi utilizado o software EVA® (versão 1.1 da Bruker) com acesso ao banco de dados ICDD-PDF2® 2009. Foi utilizado o programa Match! 3, para a indexação dos picos.

Utilizou-se para os cálculos de distância basal a Lei de Bragg refere-se a Equação 5:

$$n\lambda = d \ 2\sin\theta \quad (5)$$

#### **4.3.5. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)**

Os valores de absorbância para estudo de adsorção foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, em cubeta de Quartzo com caminho ótico de 1 cm, no comprimento de onda 481 nm.

#### **4.3.6. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)**

Para os espectros de infravermelho do hidroxiclreto de cobalto foi utilizado o espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) modelo 1750, Perkin Elmer região  $4000-500\text{cm}^{-1}$ , resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ .



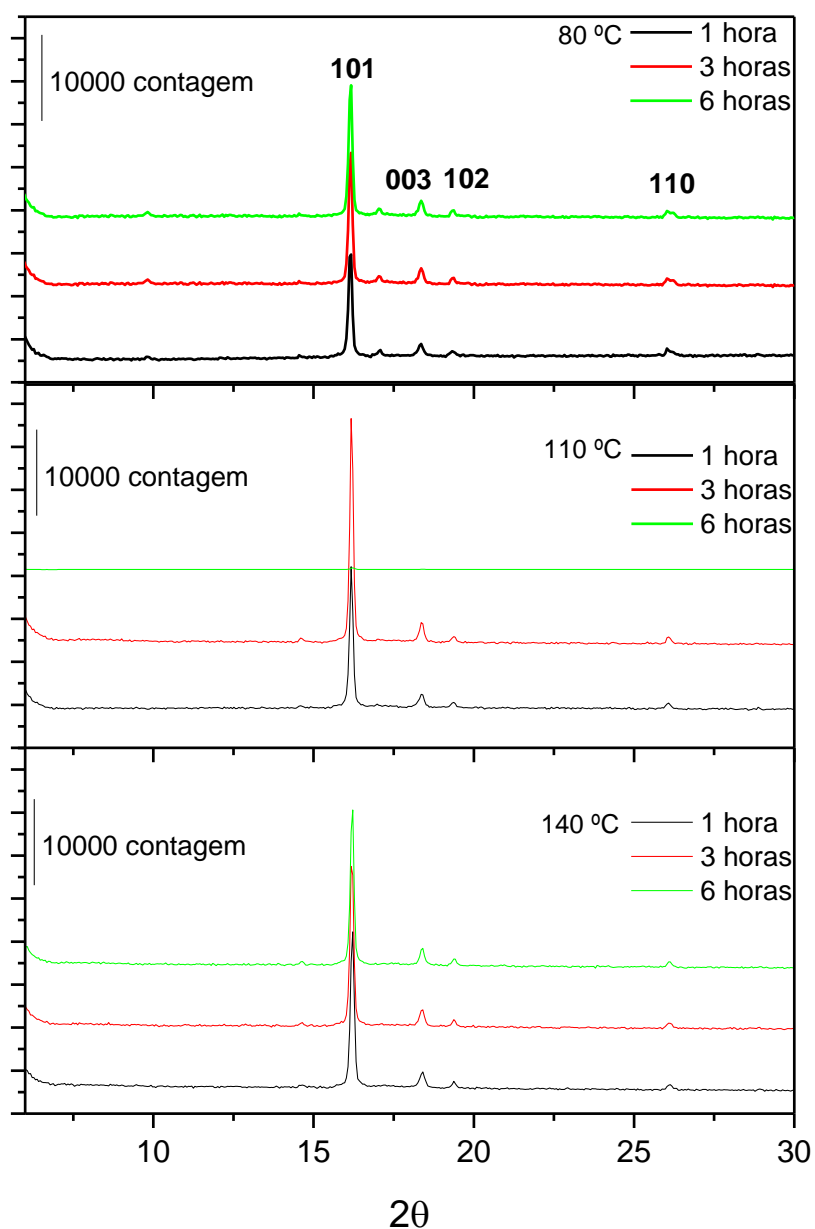
## 5. RESULTADOS E DISCUÇÕES

### 5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

#### 5.1.1. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON CLORETO.

A Figura 4 apresenta os difratogramas dos hidróxissais de cobalto com o contra íon cloreto.

Figura 4: Difratogramas de raios X para os hidróxissais de cobalto sintetizados com o íon cloreto.



Através de sua carta cristalográfica (COD - 2310848), confirmou-se a sua fase cristalina  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , pertencente ao sistema hexagonal, tendo seus parâmetros de célula  $a = 6,84 \text{ \AA}$  e  $c = 14,50 \text{ \AA}$ , compreendendo um empacotamento fechado de  $(\text{OH})_3\text{Cl}$ , em  $\text{Co}^{2+}$  que ocupa o sítio octaédrico. No difratograma pode-se notar que o composto 3h e  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  teve os picos de maior intensidade e o composto 6h e  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  teve picos com a intensidade muito inferior aos demais, em geral, os picos são finos e com alta intensidade, mostrando um material com alta cristalinidade.

O pico observado em  $2\theta = 16,17^\circ$ , corresponde a um espaçamento de  $5,48 \text{ \AA}$ , para determinar a diferença de espaçamento adotou-se a espessura da lamela de brucita ( $4,8 \text{ \AA}$ ) (CARLINO, 1997), a variação de  $0,68 \text{ \AA}$  no espaçamento interlamelar ocorre possivelmente pela presença dos íons cloreto, além das repulsões eletrostáticas entre as lamelas.

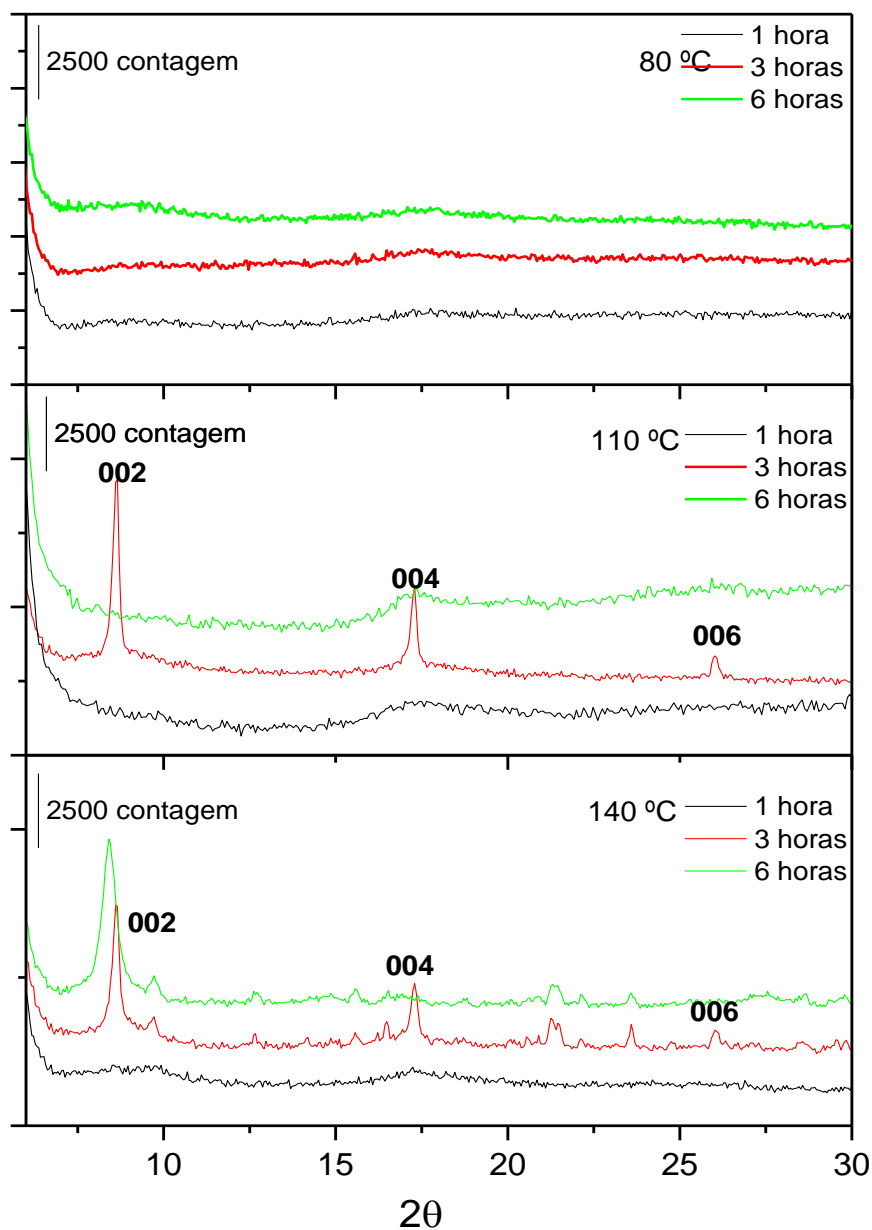
### 5.1.2. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON SULFATO

A Figura 5 apresenta os difratogramas dos Hidroxissais de cobalto com o contra íon sulfato. Através sua carta cristalográfica (COD – 4123995), confirmou-se sua fórmula molecular  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pertencente ao sistema monoclinico, tendo seus parâmetros de célula  $a = 6,84000 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,34 \text{ \AA}$   $c = 20,54 \text{ \AA}$   $\beta = 91,70^\circ$ . No difratograma pode-se notar que os compostos obtidos à 3 horas a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  e 3 horas a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  foram os únicos a apresentarem picos correspondentes a carta cristalográfica, assim o composto obtido à 3 horas a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  com o pico de maior intensidade, mostrando um material com alta cristalinidade.

O pico observado em  $2\theta = 8,64^\circ$ , correspondente um espaçamento de  $10,23 \text{ \AA}$ , para determinar a diferença de espaçamento adotou-se a espessura da lamela de brucita ( $4,8 \text{ \AA}$ ) (CARLINO, 1997), que resulta em uma variação de  $5,43 \text{ \AA}$  no espaçamento interlamelar, possivelmente pela presença moléculas de água e íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , além das repulsões eletrostáticas entre as lamelas.

Pode-se observar que a temperatura foi um fator relevante para a cristalinidade dos materiais obtidos na temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  não apresentaram nenhum pico referente, e nos materiais obtidos a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , já pode-se observar a surgimento de novas fases.

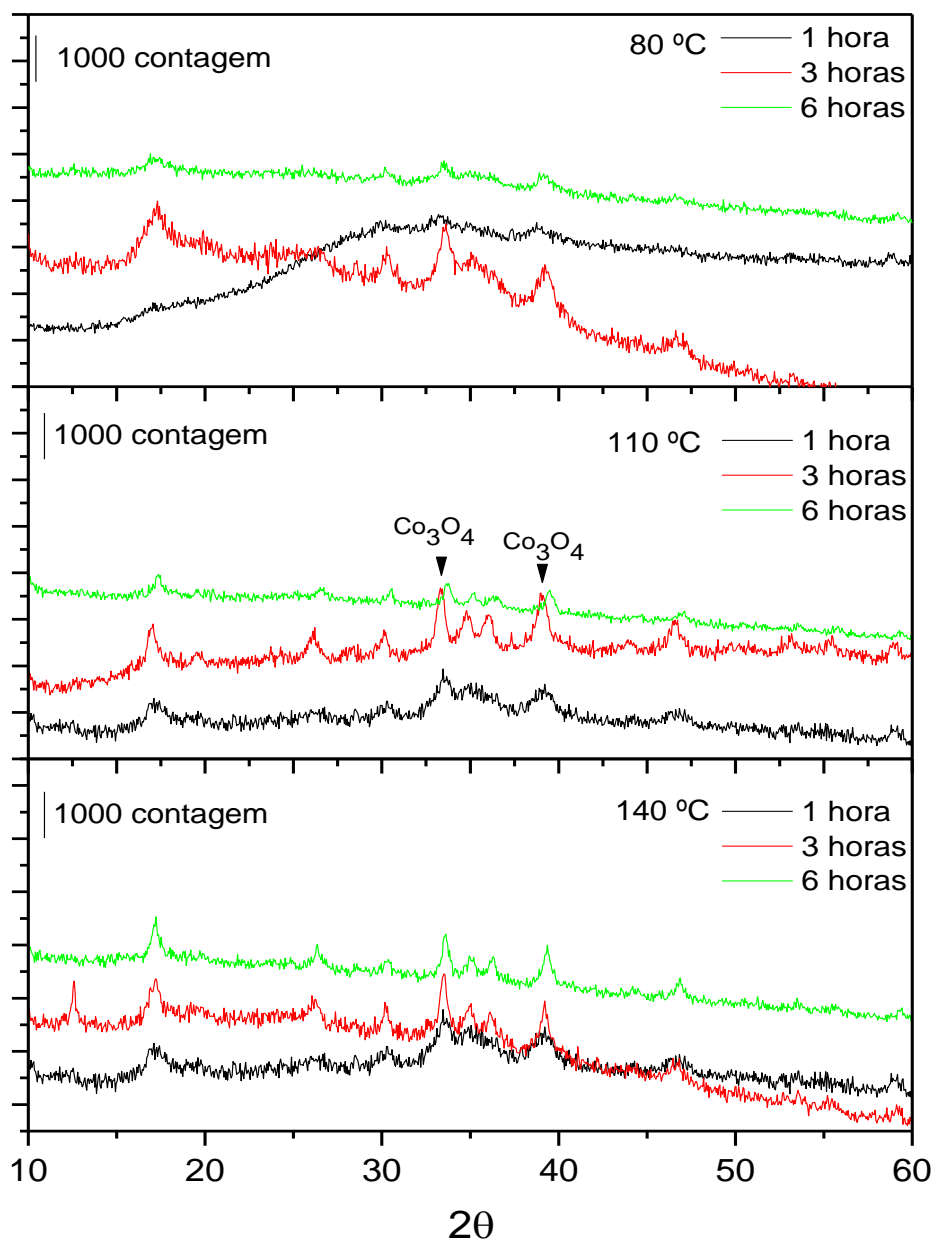
Figura 5: Difratogramas de raios X para os hidróxissais de cobalto sintetizados com o íon cloreto.



### 5.1.3. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON NITRATO.

A Figura 6 apresenta os difratogramas dos compostos sintetizados com o contra íon nitrato. Não foi possível realizar indexação, devido ao seu baixo grau de cristalinidade. Os valores de distância interlamelar são de 2,9 a 1,5 Å, conferem na literatura com os valores 2,85 a 1,43 Å do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (FARHADI, 2013).

Figura 6: Difratogramas de raios X para os hidróxissais de cobalto sintetizados com o íon nitrato.

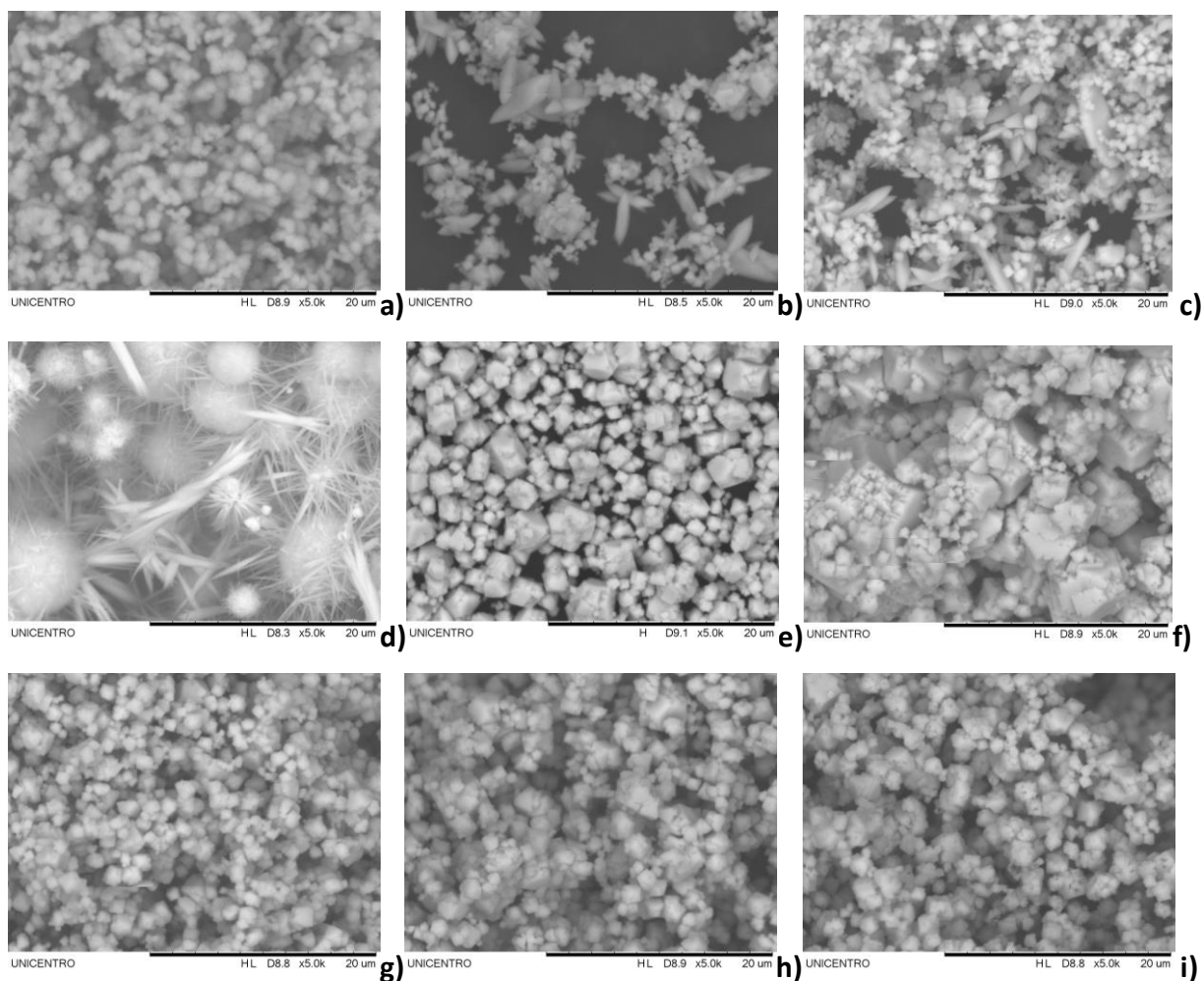


## 5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

### 5.2.1. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON CLORETO.

O aspecto morfológico dos HSL's foi examinado por imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 7).

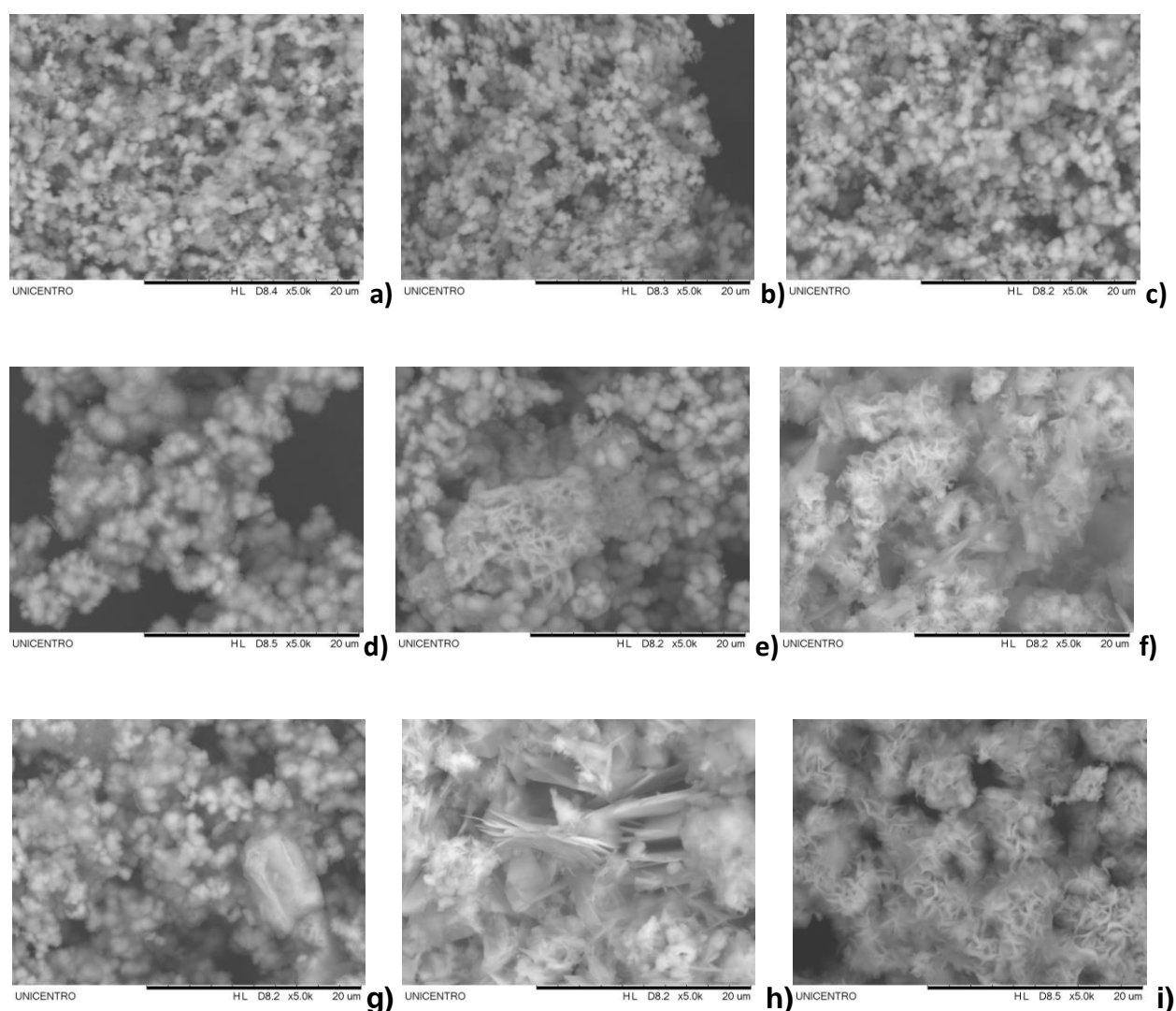
*Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura das amostras a) HSL-C-80-1h b) HSL-C-80-3h c) HSL-C-80-6h d) HSL-C-110-1h e) HSL-C-110-3h f) HSL-C-110-6h g) HSL-C-140-1h h) HSL-C-140-3h e i) HSL-C-140-6h.*



### 5.2.2. HIDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON SULFATO.

Os aspectos morfológicos dos HSL's sintetizados com o íon sulfato foram examinados por imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 8).

*Figura 8: Micrografia eletrônica de varredura das amostras a) HSL-S-80-1h b) HSL-S-80-3h c) HSL-S-80-6h d) HSL-S-110-1h e) HSL-S-110-3h f) HSL-S-110-6h g) HSL-S-140-1h h) HSL-S-140-3h e i) HSL-S-140-6h.*



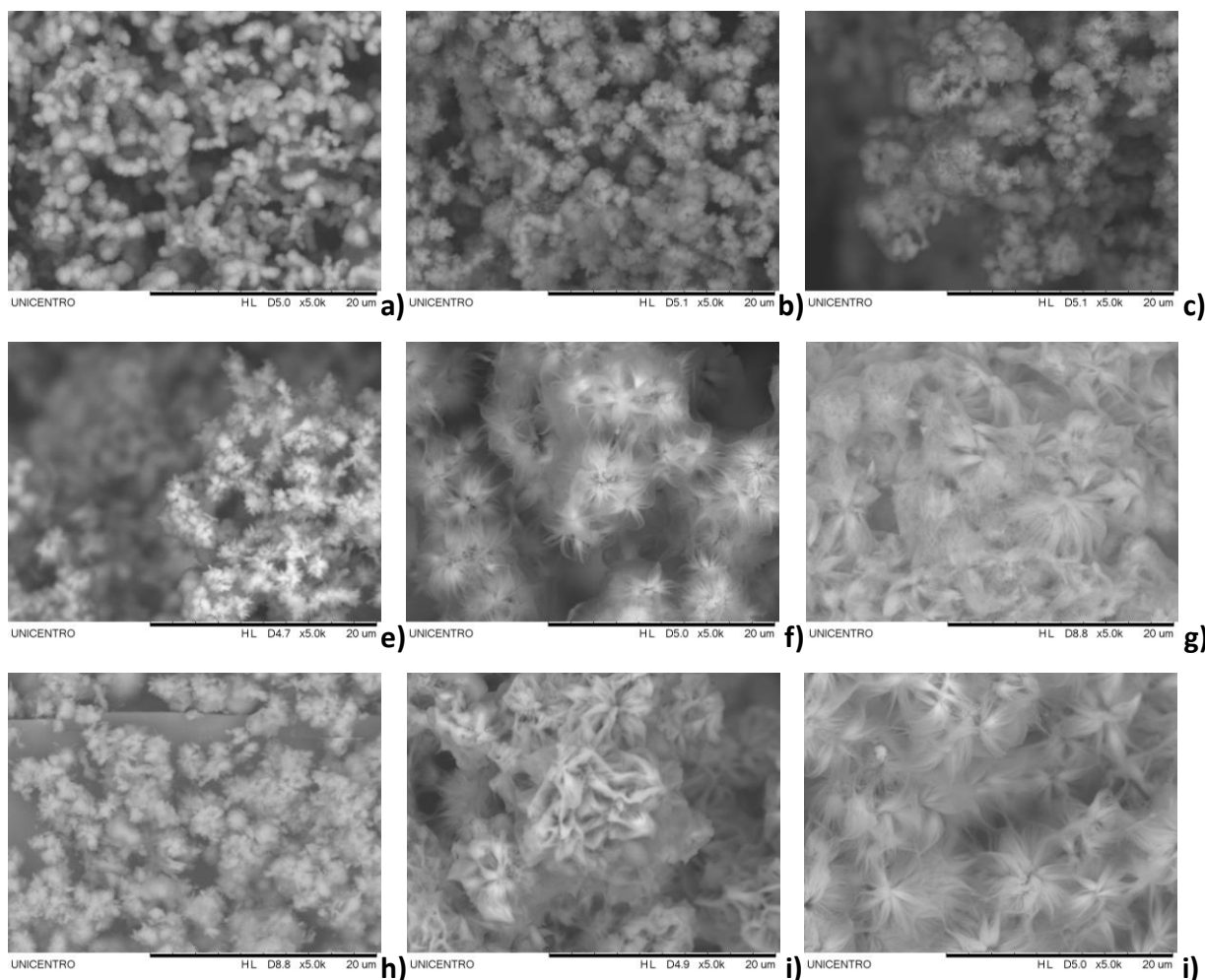
As imagens das amostras sintetizadas a 80 °C em todos os tempos e 110 °C a 1 hora, apresentam estrutura de partículas pseudoesféricas bastante aglomeradas. A partir da amostra de 3 horas e 110 °C, podemos notar o aparecimento de uma morfologia que pode ser lembrada por um novelo de fios, e no material obtido a 140

°C 3 horas, observa-se a presença de estruturas do tipo lâminas devido ao crescimento preferencial da estrutura lamelar.

### 5.2.3. HIRDRÓXISSAIS DE COBALTO SINTETIZADOS COM O ÍON NITRATO.

O aspecto morfológico dos HSL's obtidos com o íon nitrato foi examinado por imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 9).

*Figura 9: Micrografia eletrônica de varredura das amostras a) HSL-N-80-1h b) HSL-N-80-3h c) HSL-N-80-6h d) HSL-N-110-1h e) HSL-N-110-3h f) HSL-N-110-6h g) HSL-N-140-1h h) HSL-N-140-3h e i) HSL-N-140-6h.*



As imagens das amostras sintetizadas a 80 °C em todos os tempos e 110 °C a 1 hora, apresentam estrutura de partículas pseudoesféricas pontiagudas. A partir da

amostra de 3 horas e 110 °C, podemos notar o aparecimento de uma morfologia flower-like, devido ao crescimento menos ordenado da estrutura lamelar.

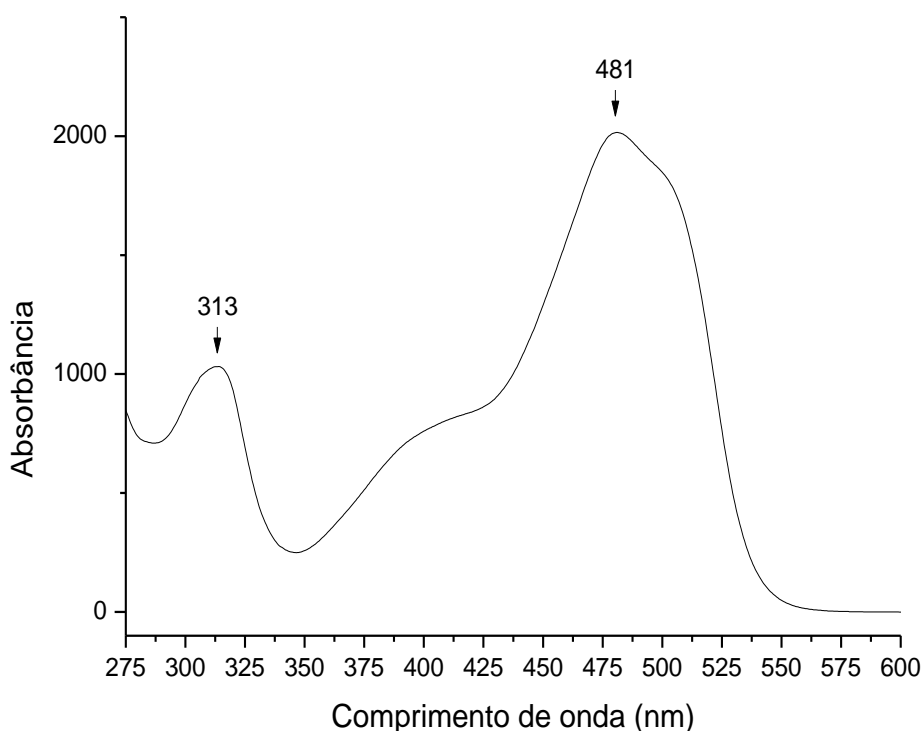
Embora o processo de síntese do hidroxissal de cobalto seja um procedimento simples, vários fatores influenciam na morfologia do produto final, como os contra íons do sal  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , assim como a temperatura e tempo de reação. Morfologias variadas podem ser um dos fatores para o desempenho de adsorção.

### 5.3. PRIMEIRA ETAPA DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

O Amarelo Crepúsculo é uma espécie de corante com absorção espectral na região do visível. A Figura 10 ilustra o espectro de absorção do corante, o qual mostra banda característica do cromóforo, máxima em 481 nm, e também uma banda em 313 nm que é representativa dos anéis aromáticos.

Figura 10: Espectro de absorção do corante Amarelo Crepúsculo.





Para realizar os estudos de adsorção, foram feitas análises espectrofotométrica do corante, para construção de curvas analíticas foram construídas com o objetivo de determinar suas absorvidades.

As concentrações escolhidas para a curva do Amarelo Crepúsculo foram 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg L<sup>-1</sup>, determinadas as absorbâncias no comprimento de onda máxima de absorção, registrado em 481 nm.

Após 24 horas de adsorção, uma alíquota de 1 mL da solução foi diluída 25 vezes e submetida a análise de UV-Vis, assim os valores de absorbância após adsorção foram obtidos, e tratados através da equação 6.

$$Q_s = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (6)$$

Onde  $Q_s$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a concentração adsorvida,  $C_i$  (mg.L<sup>-1</sup>) concentração inicial,  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) concentração no equilíbrio,  $V$  (L) é o volume usado na adsorção e  $m$  (g) a massa do composto usado na adsorção. Os resultados estão presentes na Tabela 3.

TABELA 3: VALORES DE QUANTIDADE ADSORVIDA PARA OS HSL COM ÂNION CLORETO, SULFATO E NITRATO.

Temperatura e tempo	Q <sub>s</sub> Cloreto mg.g <sup>-1</sup>	Desvio padrão	Q <sub>s</sub> Sulfato mg.g <sup>-1</sup>	Desvio padrão	Q <sub>s</sub> Nitrato mg.g <sup>-1</sup>	Desvio padrão
80-1h	348,00	71,92	453,00	1,63	434,33	6,84
80-3h	448,33	9,46	457,33	3,09	436,33	3,85
80-6h	455,00	5,71	458,33	3,39	441,33	8,65
110-1h	454,33	8,99	463,66	2,86	425,66	17,98
110-3h	474,00	2,94	470,33	4,98	452,00	5,09
110-6h	467,00	4,97	458,00	5,71	456,00	3,55
140-1h	454,00	4,54	456,66	7,40	456,00	5,09
140-3h	466,66	3,68	475,66	4,18	460,00	2,16
140-6h	464,33	3,09	405,00	5,71	424,00	45,32

Conforme os valores de quantidade adsorvida obtidos para os HSL com íon cloreto, pode-se avaliar que no grupo de cada temperatura, os compostos que foram sintetizados a 3 horas têm um desempenho melhor de adsorção, o HSL-Co-Cl que apresentou a maior capacidade de adsorção foi o composto obtido a 110 °C 3 horas, já o HSL que foi sintetizado a 1 hora a 80 °C teve um desempenho inferior ao restante.

Nos HSL com íon sulfato, encontrou-se a mesma semelhança de melhor desempenho de adsorção nos compostos obtidos a 3 horas, tendo o HSL-Co-SO<sub>4</sub> sintetizado a 110 °C 3 horas com melhor capacidade de adsorção, e um menor desempenho para o composto obtido a 6h e 140 °C.

Para os HSL com íon nitrato tivemos resultados de quantidade de adsorção menores em relação aos HSL-Cl e HSL-SO<sub>4</sub>, o HSL-NO<sub>3</sub> que apresentou a melhor capacidade de adsorção, foi o composto obtido a 140 °C 6 horas.

Uma visão dos três íons, podemos notar que os íons sulfato e cloreto, mantêm valores aproximados, e o íon nitrato teve em geral valores menores de quantidade adsorvida, o HSL-Co-Cl obtido a 110 °C 3 horas, apresentou um melhor resultado de adsorção, como um desvio padrão menor, assim, tendo um melhor desempenho geral.

### 5.3.2. RENDIMENTO DOS HIDRÓXISSAIS DE COBALTO

Geralmente a quantidade de produto obtido em uma reação é menor que a quantidade esperada teoricamente, pois a massa total dos reagentes não foi completamente convertida em produtos. Isso pode ocorrer devido às reações paralelas, com isso, uma parte de um ou de ambos os reagentes é consumida, formando produtos indesejáveis; por perdas de produto durante o processo de reação; entre outros motivos que podem atrapalhar o rendimento de uma reação.

Não foram todos os compostos que apresentaram boa cristalinidade, não significando a ausência de HSL's nesses compostos. Na Tabela 4 são apresentados os valores de rendimento de todas as reações.

TABELA 4: RENDIMENTOS DOS HSL COM ÂNION CLORETO, SULFATO E NITRATO.

Temperatura e tempo	HSL-Co-Cl (%)	HSL-Co-SO <sub>3</sub> (%)	HSL-Co-NO <sub>3</sub> (%)
80-1h	1,7	1,8	1,0
80-3h	6,0	5,8	10,4
80-6h	11,2	11,2	24,9
110-1h	12,2	17,7	11,8
110-3h	73,7	63,5	79,3
110-6h	75,3	55,2	88,3
140-1h	50,7	47,9	16,1
140-3h	77,5	70,6	79,6
140-6h	72,2	74,3	89,7

Os HSL's com íon cloreto, apresentaram a presença de alta cristalinidade em todos os compostos, logo o rendimento de reação ajuda na escolha de um composto para a próxima etapa de adsorção, o composto obtido à 110 °C e 3 horas, apresentou um bom rendimento, também tendo um menor gasto de energia de síntese, do que o composto a 140 °C.

No grupo dos compostos com o íon sulfato, apenas dois compostos que apresentaram alta cristalinidade, os que foram obtidos a 140 °C 3 horas e outro 110 °C 3 horas, com valores de rendimentos próximos, logo, tendo melhor desempenho o de composto 110 °C 3 horas, por gastar uma menor energia na sua reação de síntese.

Já no caso com íons nitrato, não apresentou nenhum composto com alta cristalinidade, dos nove compostos obtidos através da otimização de experimentos. Assim, não chegaram nos resultados desejados, mesmo apresentando valores de rendimento altos, como o composto obtido a 140 °C 6 horas, com rendimento de 89,7 %.

Com todos os resultados dessa primeira etapa, deve-se escolher um dos compostos obtidos para a realização da próxima etapa, o composto que obteve um melhor rendimento, quantidade de adsorção e mostrou através dos difratograma de raios X ser cristalino, foi o hidroxicloreto de cobalto, o mesmo vai passar pela segunda etapa de adsorção.

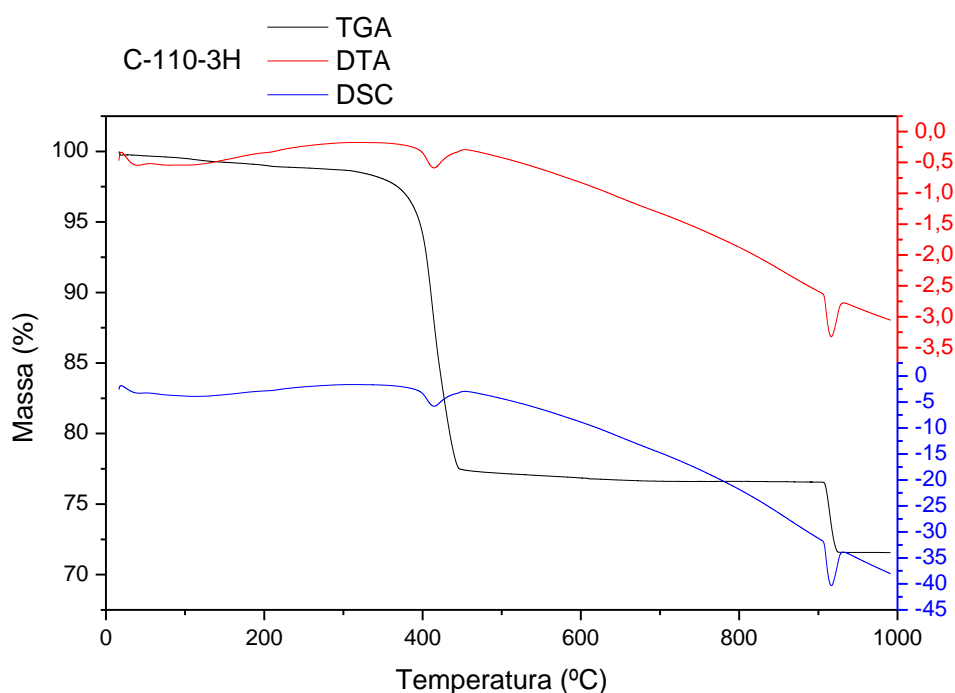
## 5.4. CARACTERIZAÇÕES DA SEGUNDA ETAPA DE ADSORÇÃO

Na segunda etapa de adsorção, se faz necessário caracterizar o hidroxicloreto de cobalto, pelas técnicas de termogravimetria e espectroscopia de infravermelho, assim tendo um maior conhecimento do material estudado.

### 5.4.1. TERMOGRAVIMETRIA DO HIDRÓXICLORETO DE COBALTO

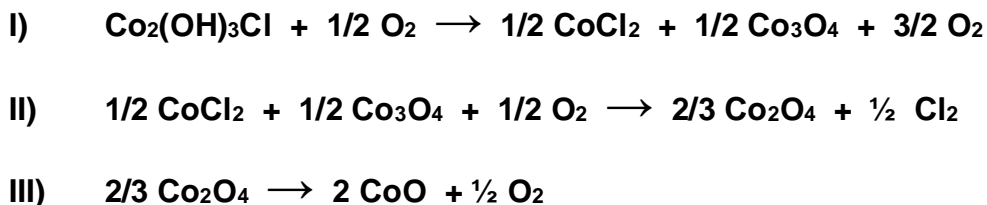
A termogravimetria foi usada neste trabalho, com intensão de monitorar a variação de massa do material obtido, em função da temperatura. Na figura 11 podemos analisar a perda da massa do hidroxicloreto de cobalto com o aumento da temperatura, resultando na sua decomposição.

Figura 11: Termogravimetria do hidroxicloreto de cobalto. TGA (Análise termogravimétrica), DTA (Análise térmica diferencial) e DSC (Calorimetria de varrimento diferencial).



A curva de termogravimetria foi medida sob atmosfera de ar e apresentou duas perdas de pesos distintos abaixo de 1000 °C, as reações que ocorrem com cada diminuição de peso estão descritas nas Equações I, II e III. A primeira perda de peso ocorre em torno de 400 °C é compreendida por duas reações, nomeadamente a oxidação de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  para formar  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e decomposição do

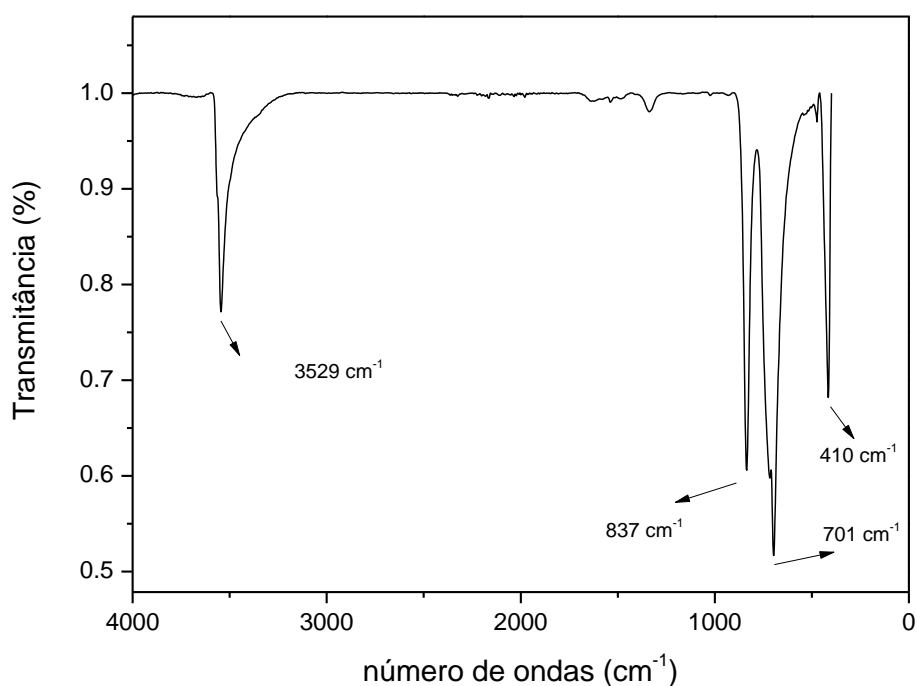
intermediário  $\text{CoCl}_2$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Seguido pela perda final de peso ocorre em torno de  $900^\circ\text{C}$  devido à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $\text{CoO}$ .



#### 5.4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO HIDROXICLORETO DE COBALTO

O espectro do infravermelho da amostra HSL-Co-Cl está presente na Figura 12. Na região de  $3529\text{ cm}^{-1}$  a banda é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos -OH nas camadas tipo brucita, das moléculas de água de hidratação, e grupos hidroxilas das lamelas.

Figura 12: Espectro de infravermelho do Hidroxicloreto de Cobalto.

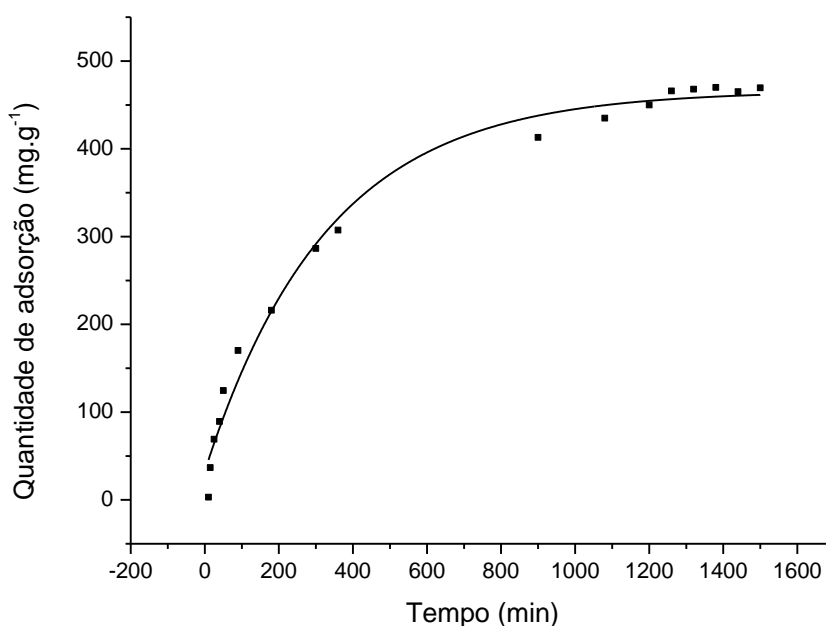


As bandas de 837, 701 e 410  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, principalmente, às vibrações do retículo do M-O ( $\nu_{M-OH}$ ,  $\nu_{M-O-M}$  ou  $\nu_{O-M-O}$ ) (ZHANG et al., 2011).

## 5.5. SEGUNDA ETAPA DE ADSORÇÃO

O tempo de contato entre a solução de corante e o adsorvente, é um parâmetro indispensável para o tratamento de dados de adsorção, pelo fato de que é necessário saber quando o processo atingiu o equilíbrio de adsorção. A influência do tempo de contato na adsorção foi avaliada em concentrações de 1  $\text{mg.L}^{-1}$  até 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  de solução do corante amarelo crepúsculo. A Figura 13, mostra a curva da relação do tempo com quantidade adsorvida.

Figura 13: Curva da cinética de adsorção do Hidroxicloreto de Cobalto.

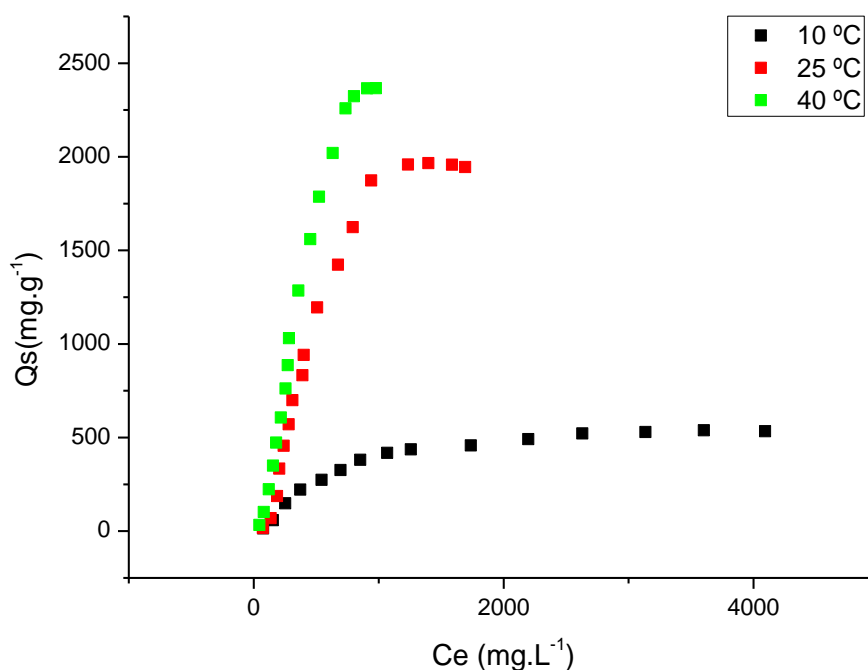


Pode-se analisar que a quantidade adsorvida tem um grande aumento nos primeiros 100 minutos, tendo em vista, que no início da reação existem um grande número de sítios livres na superfície do adsorvente, com o passar do tempo os sítios vazios acabam por ficar cada vez mais impedidos, isso pode ser explicado pelas forças de repulsão entre as moléculas, porém só atinge a saturação em torno de 1300 minutos, indicando um estado de equilíbrio.

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para uma melhor explicação do mecanismo de adsorção, foram, as isotermas ajudam a entender como o como efetivamente ocorre a interação entre o adsorvente e adsorbato, também como as moléculas se agregam na sua superfície do adsorvente. Entre as isotermas que são mais usadas na literatura, temos as de Langmuir, Freundlich, Tempkin, TOTh, Redlich-Peterson, Fritz-Schluder, Brunauer, Emmett e Teller, porém as de mais destaque são as de Langmuir e a de Freundlich, que são os dois modelos usados para descrever os estudos de adsorção deste trabalho (DEBRASSI et al, 2011).

Assim, se faz necessário ter conhecimento de qual modelo de isoterma adequa-se melhor, permitindo o aperfeiçoamento do uso do adsorvente no processo de adsorção. As isotermas foram obtidas em três temperaturas diferentes, 283,15 K, 298,15 K e 313,15 K, a Figura 14 mostra a isoterma obtida através da relação entre a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

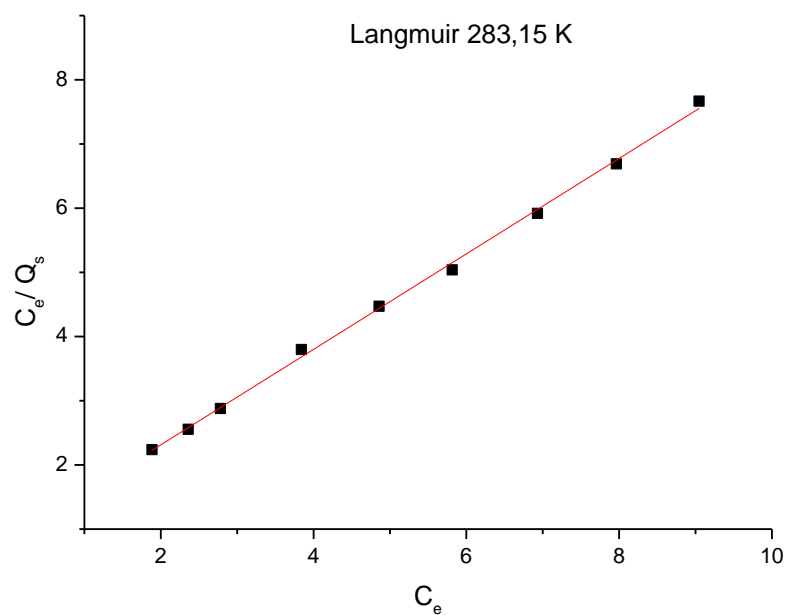
Figura 14: Isotermas de adsorção de três diferentes temperaturas.



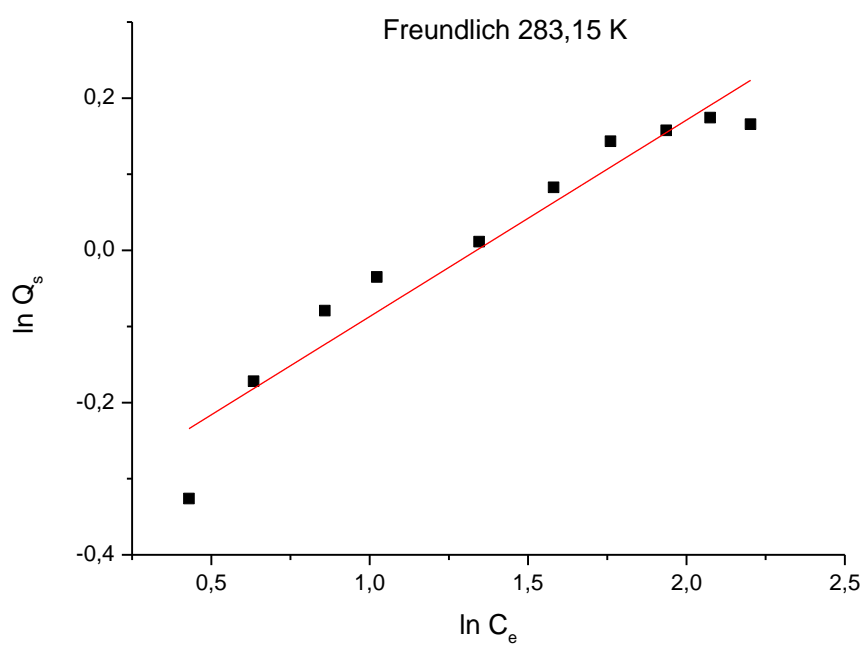
Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, foram obtidos através das regressões lineares dos gráficos (Figuras 15, 16 e 17) de cada modelo estão

apresentados nas Tabelas 5. Para a determinação de qual modelo seria usado, o coeficiente de correlação foi usado como comparação.

Figura 15: Gráficos comparativos de linearização das isotermas A) Langmuir B) Freundlich, para a temperatura de 283,15 K.



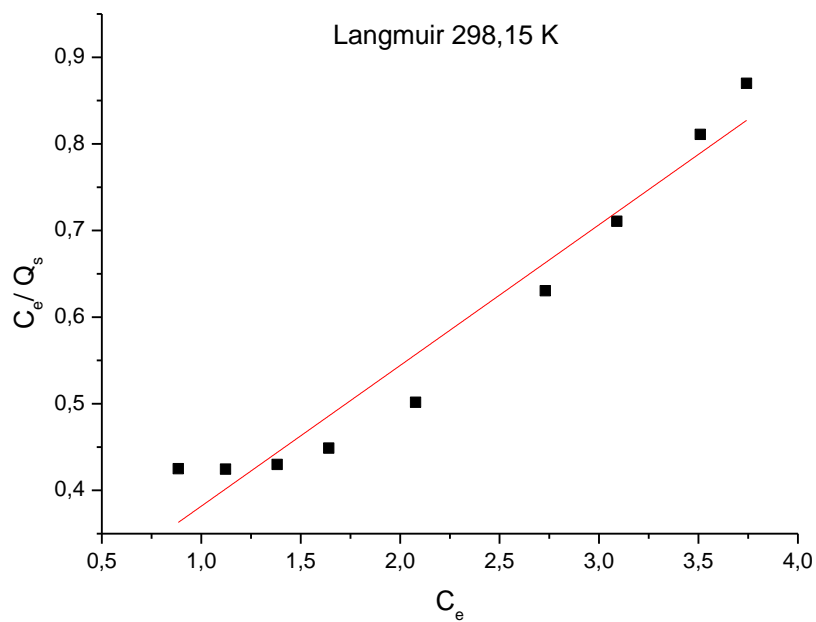
A)



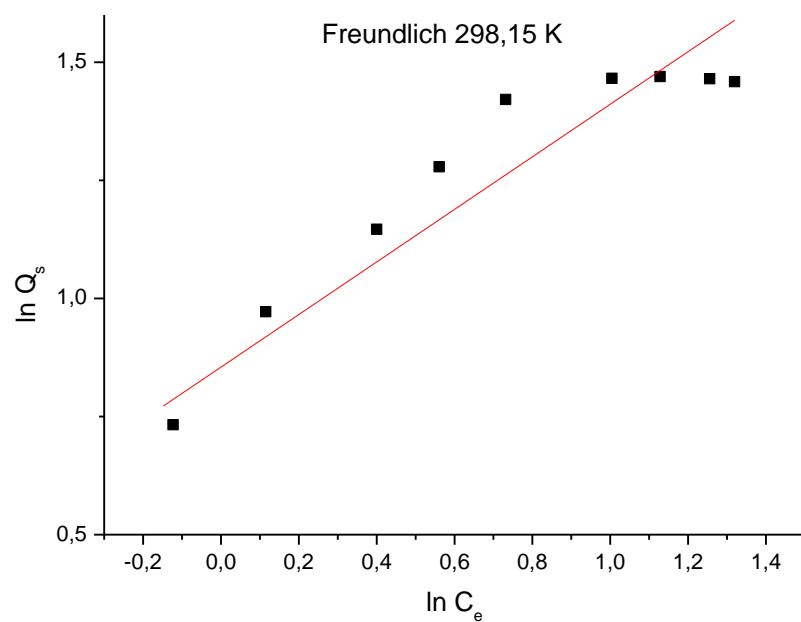
B)



Figura 16: Gráficos comparativos de linearização das isothermas A) Langmuir B) Freundlich, para a temperatura de 298,15 K.

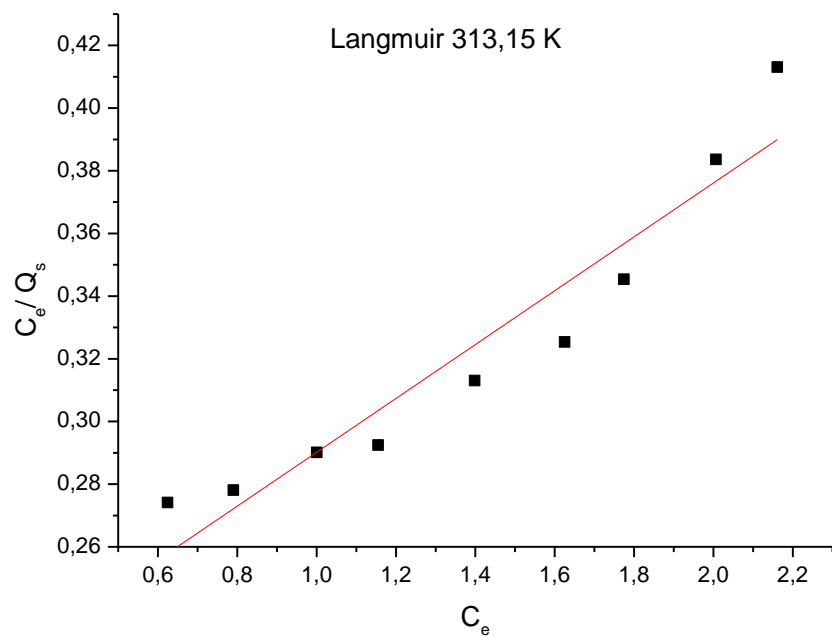


A)

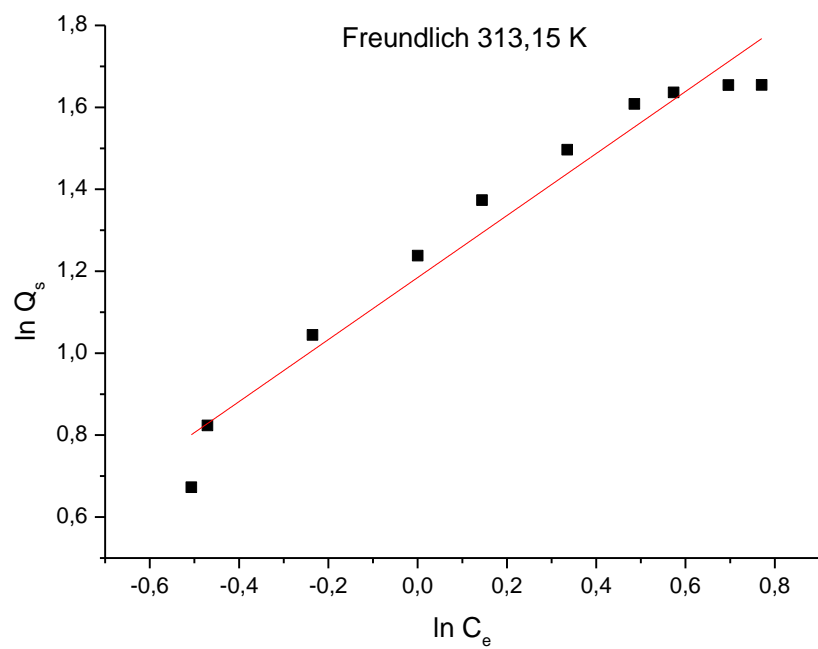


B)

Figura 17: Gráficos comparativos de linearização das isotermas A) Langmuir B) Freundlich, para a temperatura de 313,15 K.



A)



B)

TABELA 5: PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FRENUDLICH.

Temperatura (K)	$K_L$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_F$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	1/n	R Langmuir	R Freundlich
283,15	1,1105	1,2108	1,4122	0,2582	0,9984	0,9292
298,15	1,3495	4,5599	2,3504	0,5564	0,9504	0,8932
313,15	2,3771	4,8971	3,2693	0,7568	0,9346	0,9555

Através do perfil das curvas teóricas, construídas a partir dos dados experimentais, pode-se determinar que o modelo de Langmuir se enquadra melhor a isoterma obtida, sugerindo que o corante adsorvido forma uma camada homogênea na superfície do HSL-Co-Cl. De acordo com a Tabela, a capacidade máxima de remoção do amarelo crepúsculo pelo hidroxicloreto de cobalto é de 4,89 mmol.g<sup>-1</sup>.

## 5.6. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos podem ser explicados através das Equações 7 e 8, que resultam nos valores de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (8)$$

Onde  $K_L$  é a constante de equilíbrio à temperatura  $T$ ,  $R$  é a constante dos gases (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) e  $T$  é a temperatura em (K).

Através dos resultados obtidos pelas equações, foi construído um gráfico de linearização (Figura 18) e os valores dos parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela.

Figura 18: Gráfico de Van't Hoff.

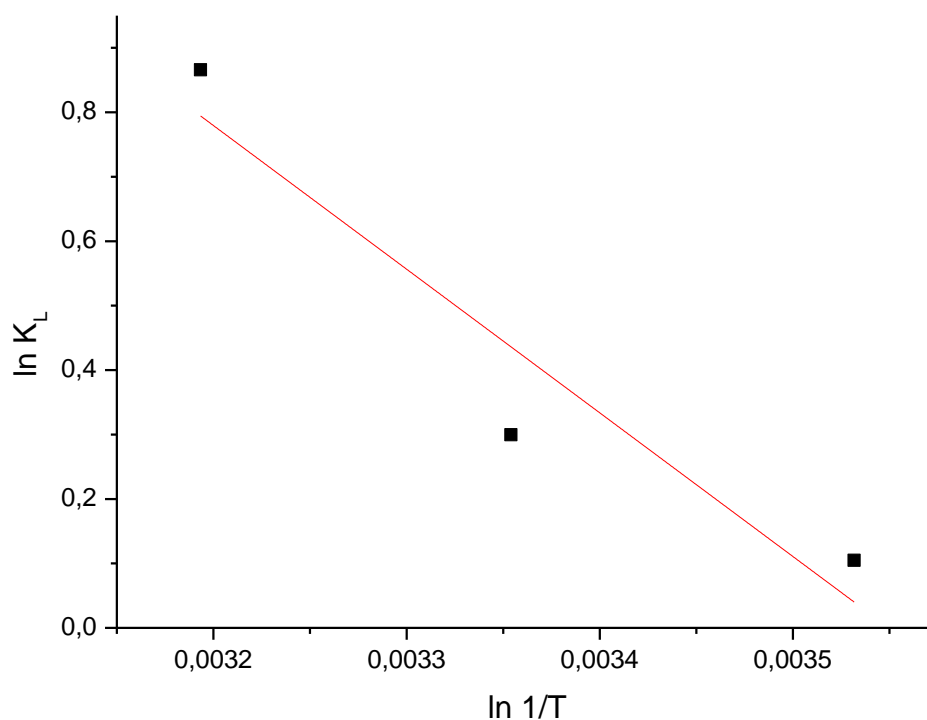


TABELA 6: VALORES DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.

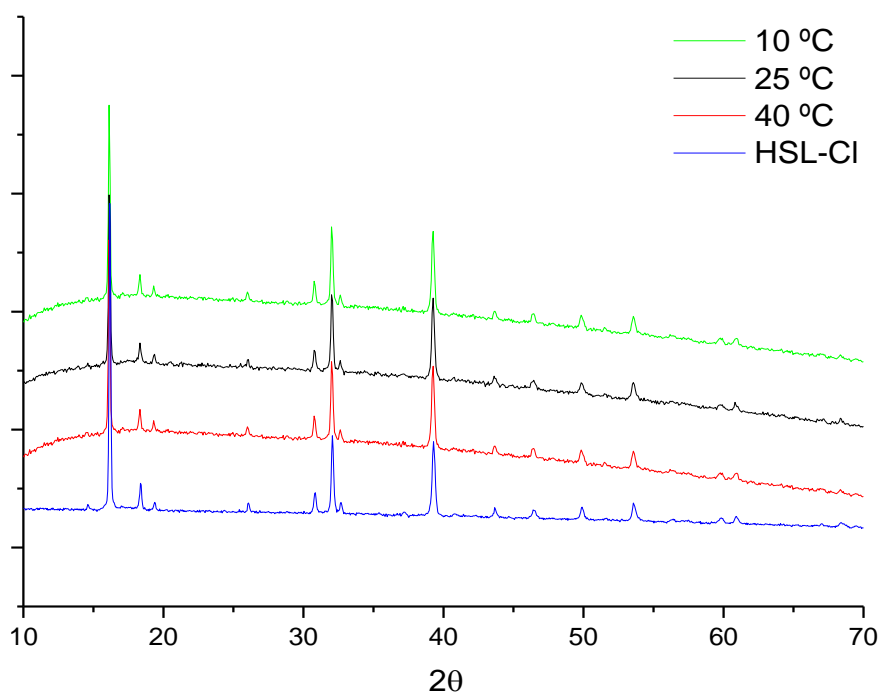
	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )	R
	65,79	-18,53		0,91
283,15 K			-246,81	
298,15 K			-743,10	
313,15 K			-2254,57	

O valor positivo de entropia (65,57 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) encontrado (Tabela 6) representa um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção (BEKÇI et al, 2008). Valor negativo para entalpia (-18,53 kJ.mol<sup>-1</sup>) determina um processo de natureza exotérmica e esse valor negativo também atribui que a adsorção foi do tipo física, por apresentar um  $\Delta H^\circ$  maior que -20 kJ.mol<sup>-1</sup>. E por fim os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  (-246,81, -743,10 e -2254,57 J.mol<sup>-1</sup>) indicam um processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo no hidroxicloreto de cobalto é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo o valor de variação de Gibbs, mais energeticamente favorável é o processo.

## 5.7. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HIDROXICLORETO DE COBALTO APÓS ADSORÇÃO

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X dos materiais resultantes da adsorção, indicando que se manteve a estrutura do composto anterior a adsorção, indicando que não ocorreu reações de intercalação com o material. Na molécula do HSL-Cl, o átomo de cloro está ligado diretamente com o cobalto, e o corante Amarelo Crepúsculo possui duas cargas negativas, essas interações provavelmente foram responsáveis por dificultar o acesso do corante ao espaço interlamelar do HSL-Co-Cl. Mesmo a reação de intercalação não tenha sido bem-sucedida, o corante foi removido da solução, mostrando que é um bom material para a realização de ensaios de adsorção.

Figura 19: Difratogramas de raios X dos Hidroxicloreto de Cobalto após as isotermas.



## 5.8. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL DO HIDROXICLORETO DE COBALTO APÓS ADSORÇÃO

A interação interlamelar é habitualmente explicada por interações  $\pi$ - $\pi^*$  ou ligações hidrogênio dirigidas pelo modo que as moléculas de corante se acomodam uma em relação às outras. Essas associações face a face dos corantes, são geralmente chamadas de agregados tipo H, esse alto grau de empilhamento molecular favorece uma repulsão eletrostática entre dipolos, ocasionando em um aumento da energia de excitação, fazendo com que a banda de absorção tenha um deslocamento para comprimentos de ondas menores. Já a associação cabeça a cauda (agregado tipo J) terá o efeito oposto, tendo um deslocamento para comprimentos de onda maiores (BAUER et al, 2003; ITOH et al, 2005).

Figura 20: Espectro de Ultravioleta-Visível das soluções de corante Amarelo Crepúsculo após adsorção, do corante Amarelo crepúsculo e da solução de sal de  $\text{Co}^{2+}$ , para temperatura de 10 °C.

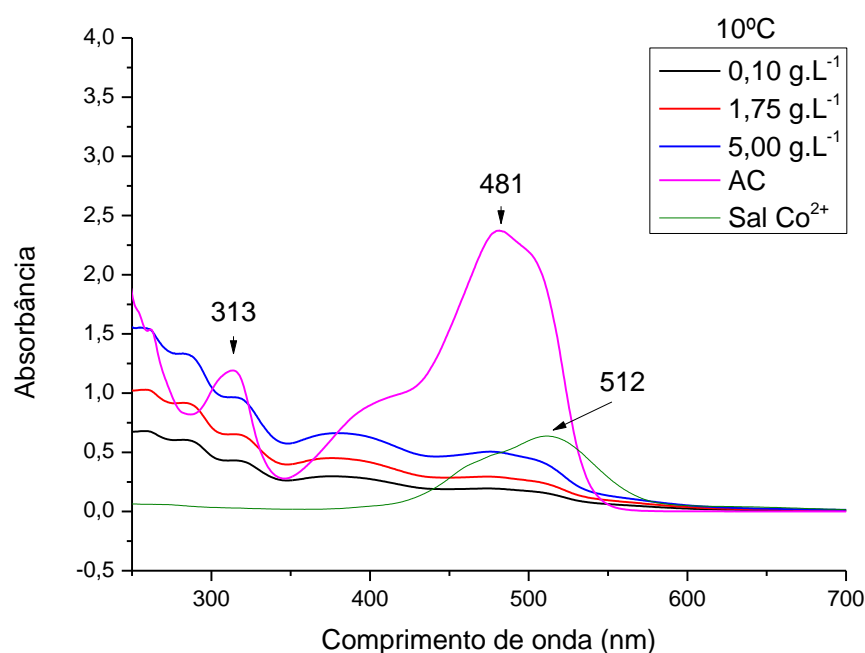


Figura 21: Espectro de Ultravioleta-Visível das soluções de corante Amarelo Crepúsculo após adsorção, do corante Amarelo crepúsculo e da solução de sal de  $\text{Co}^{2+}$ , para temperatura de 25 °C.

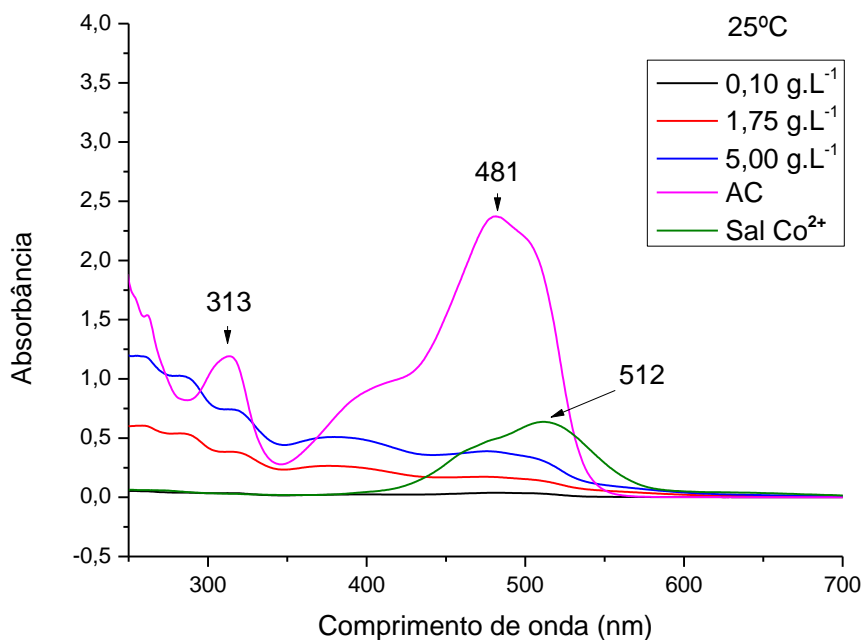
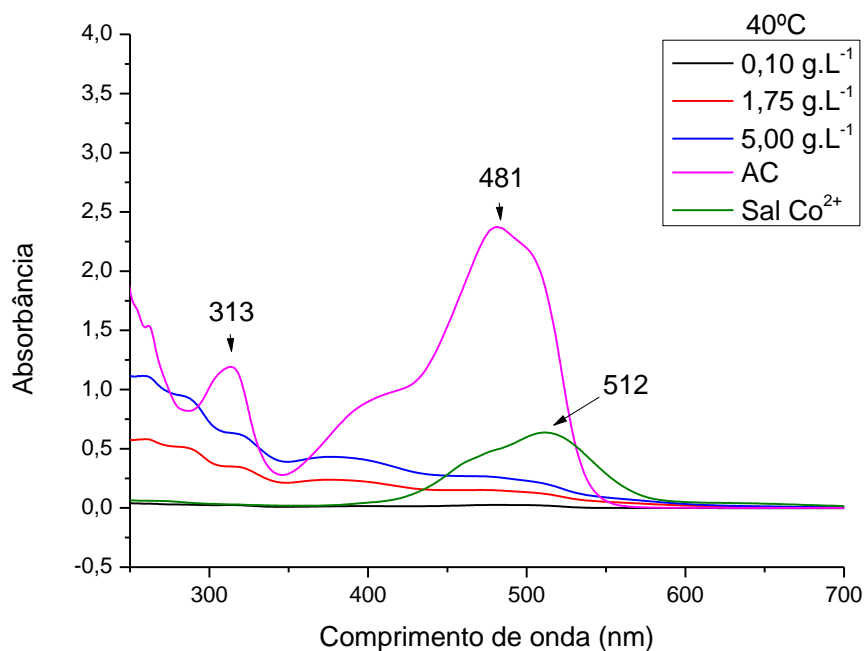


Figura 22: Espectro de Ultravioleta-Visível das soluções de corante Amarelo Crepúsculo após adsorção, do corante Amarelo crepúsculo e da solução de sal de  $\text{Co}^{2+}$ , para temperatura de 40 °C.



Nos espectros de absorvâncias nas temperaturas 10 °C, 25 °C e 40 °C, pode-se notar que temos o decréscimo das bandas representativas (313 e 481 nm) do

corante, mostrando que o corante foi removido da solução, tendo um valor de quantidade adsorvida de  $274,5 \text{ mg.g}^{-1}$  para a temperatura de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $483,08 \text{ mg.g}^{-1}$  para a temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , mostrando melhor desempenho em temperaturas maiores.

Nos Espectros das Figuras 20, 21 e 22, a banda em  $512 \text{ nm}$  é representativa ao metal  $\text{Co}^{2+}$ , após a adsorção pode-se observar que em nenhum espectro de todas as temperaturas apresentou banda em  $512$ , comprovando que não ocorreu lixiviação durante o processo de adsorção.



## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi observado que entre os três hidróxissais obtidos através dos sais de cobalto (cloreto, nitrato e sulfato) que passaram por um planejamento  $3^2$ , que tinha como intensão avaliar como a temperatura e o tempo interferiam na adsorção, o material qual teve um melhor desempenho como adsorvente foi o hidroxicloreto de cobalto, mostrando maior eficiência na remoção de  $474 \text{ mg.g}^{-1}$  do corante amarelo crepúsculo em temperaturas maiores.

Os Difractogramas de raios X mostraram que a adsorção não ocorreu através de reações de intercalação, ocorrendo apenas na superfície do hidroxicloreto de cobalto. Os espectros de Uv-visível apresentaram resultados da diminuição da intensidade das bandas representativas (313 e 481) do corante, e comprovou que não ocorreu lixiviação.

O modelo de isoterma que se ajustou melhor na faixa de concentrações estudada foi o de Langmuir, resultando em parâmetros termodinâmicos de  $\Delta G^\circ$  indicando um processo não espontâneo,  $\Delta H^\circ -18,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ 65,79 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  confirmam a natureza exotérmica e o aumento da aleatoriedade no processo de adsorção. O valor de  $\Delta H^\circ -18,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$  também informa que a adsorção ocorreu através de atrações físicas, o que é explicado quando se tem valores de  $\Delta H^\circ$  maiores que  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Em vista dos resultados, tem-se o hidroxicloreto de cobalto como um bom material adsorvente do corante amarelo crepúsculo, e possivelmente para atuar na remoção de outros corantes usados nas indústrias alimentícias.

## 7. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Decreto nº 55.871/65 de 26 de março de 1965. 1965. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos-55871\65.htm>>. Acesso em: 29.11.2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução - CNNPA nº 44, de 1977. 1977. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/4477.htm>>. Acesso em: 08.12.2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999. 1999. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/index\99.htm>>. Acesso em: 08.12.2017.

ANLIKER, R.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Chemical Abstracts. 211(1), 88, 84102n, 1978.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S. LEE D. J. *Use of cellulose-based waster for adsorption of dyes from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials, v. 93, pg. 263, 2002.

ARIZAGA, G. G.C; SATYANARAYANA, K, G; WYPYCH, F. *Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications*. Solid State Ionics, v. 178, pg. 1143-1162, 2007.

ATKINS, P.W. Físico-Química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 3, pg. 106, 1997.

BANIK, S.; HUSSAIN, S. A.; BHATTACHARJEE, D. Modified aggregation pattern of cresyl violet acetate adsorbed on nano clay mineral layers in Langmuir Blodgett film. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 353, pg. 570-580, 2017.

BAUER, J.; BEHRENS, P.; SPECKBACHER, M.; LANGHALS, H.; Composites of perylene chromophores and Layered double hydroxides: Direct synthesis, charecterization, and photo- and chemical stability. v. 13, pg. 241-248, 2003.

BARNABAS, M. J.; PARAMBADATH, S.; MATHEW, A.; PARK, S. S.; VINU, A.; HÁ, C-S. *Highly eficiente and selective adsorption of In<sup>3+</sup> on pristine Zn/Al layered double hydroxide (Zn/Al-LDH) from aqueous solutions*. Journal of Solid State Chemistry. v. 233, pg. 133-142, 2016.

BEKÇI, Z.; OZVERI, C.; SEKI, Y.; YUDAKOÇ, K. *Sorption of malachite green on chitosan bead*, Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 254-261, 2008.

CALVETE, T. *Casca de pinhão in natura e carvão ativo: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CARDOSO, W. S., GUSHIKEM, Y. *Preparação de compostos lamelares: síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação*. Química Nova, v. 28, pg. 723-726, 2005.

CARLINO, S. *The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods*. Solid State Ionics. v. 98, pg. 73-84, 1997.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO A, J. *Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis*. Química nova, v. 29, pg. 983-989, 2006.

CINDY, A. R., CUNHA, G., BRASIL, S.; ROSSETO, R. *Utilização de Hidróxidos Duplos Lamelares Na Remoção de Alaranjado de Metila Em Solução Aquosa*. In: 37º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2014.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. *Photodegradation of an azo dye of the textile industry*. Chemosphere. v. 48, pg. 393–399, 2002.

COELHO, G, F. GONÇALVES Jr, A, C. SOUSA, R, F, B. SCHWANTES, D. MIOLA, A, J. DOMINGUES, C, V, R. *Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas*. Journal of Agronomic Sciences, v. 3, n. especial, pg. 291-317, Umuarama, 2014.

COSTA, C. M.; SANTOS, B. A.; MOTA, B. S. F.; MENDONÇA, F. L. G.; NASCIMENTO, F. R. *Descoloração redutiva de corantes azo e o efeito de mediadores redox na presença do acceptor de elétrons sulfato*. Química nova, v. 33, pg. 1514-1519, 2010.

CREPALDI, L. *A influência das cores na decisão de compras: um estudo do comportamento do consumidor no ABC paulista*, Intercom – Sociedade Brasileira de Estudos Interdisciplinares da Comunicação XXIX Congresso Brasileiro de Ciências da Comunicação UnB, Brasília, 2006.

CREPALDI, L. E.; VALIM, B. J.; *Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações*. Química Nova, v. 21, pg. 300-311, 1998.

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

CURSINO, A. C. T.; *Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CURSINO, A. C. T.; RIVES, V.; ARIZAGA, G. G. C.; TRUJILANO, R.; WYPYCH, F. *Rare Earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer*. Materials Research Bulletin, v.70, pg. 336-342, 2015.

DANTAS, S.L.A., SANTOS, C.P.F. *Retenção dos Corantes Alaranjado de Metila e Violeta Cristal em Vermiculita Modificada com Quitosana*, 51º Congresso Brasileiro de Química, São Luís , 2011.

DEBRASSI, A.; LARGURA M. C. T.; RODRIGUES C. A.; *Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados*. Núcleo de Investigações Químico-Farmacêuticas, Centro de Ciências da Saúde, Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí - SC, Brasil.

DUARTE, J. F., MENEZES, G. A., SILVA, S. M. L. *Estudo do processo de adsorção dos corantes- alaranjado de metila e rodamina B – por argilas esmectíticas do município de Boa Vista, Paraíba, 21º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Cuiabá, 2014.*

FARHADI, S. SEPAHDAR, A. JAHANARA, K. *Spinel-Type Cobalt Oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles from the mer-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Complex: Preparation, Characterization, and Study of Optical and Magnetic Properties*. Journal of Nanostructures, v. 3, pg. 199-207, 2013.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. Environment International, v. 30, pg. 953–971, 2004.

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; ZIDAN, N. M. *Electro-fenton oxidation of sunset yellow fcf azo-dye in aqueous solutions*. Desalination. v. 274, pg. 22–30, 2011.

GUARATINI, C. I. C.; ZANONI, B. V. M. *Corantes têxteis*. Química Nova, v. 23(1), pg. 71-78, 2000.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B. e GORGULHO, H.F. *Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino*. Química Nova, v. 29, pg. 1226-1232, 2005.

GUPTA, V.; SUHAS. *Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review*. Journal of Environmental Management, v. 90, pg. 2313–2342, 2009.

HUANG, Q.; LIU, K.; HE, F.; ZHANG, S.; XIE, Q.; CHEN, C. *Fabrication of cobalt aluminum-layered double hydroxide nanosheets/carbon spheres composite as novel electrode material for supercapacitors*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 27, pg. 1804-1814, 2017.

JAERGER, S. *Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares organofílicos e organofóbicos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

JAERGER, S.; ZIMMERMANN, A.; ZAWADZKI, S. F.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C. *Zinc layered hydroxide salts: intercalation and incorporation into low-density polyethylene*. Polimeros, v. 24, pg. 673-682, 2014.

JAPIK, D.; BITENC, M.; MARINSEK, M.; OREL, Z. C. *The impact of nano-milling on porous ZnO prepared from layered zinc hydroxide nitrate and zinc hydroxide carbonate*. Materials Research Bulletin, v. 60, pg. 738-745, 2014.

KULKAMI, S. B.; JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S. BULAKHE, R. N.; JOSHI, S. S.; LOKHANDE, C. D. *Potentiodynamic deposition of composition influenced Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>*

*LDHs thin film electrode for redox supercapacitors*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, pg. 4046-4053, 2013.

KUNG, C-W.; CHENG, Y-H.; HO, K-C.; *Single layer of nickel hydroxide nanoparticles covered on a porous Ni foam and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 204, pg. 159-166, 2014.

HITZ, H. R.; HUBER, W.; REED, R. H. *The Absorption of dyes on activated sludge*. J Soc Dyers Colorists, v. 94, pg. 71-76, 1978.

ITOH, T.; SHICHI, T.; YUI, T.; TAKAHASHI, H.; INUI, Y.; TAKAGI, K. *Reversible color changes in lamella hybrids of poly(diacetylenecarboxylates) incorporated in layered double hydroxide nanosheets*. Journal of Physical Chemistry, v. 109, pg. 3199-3206, 2005.

LI, C.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. *Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media*. Catalysis Today, v. 247, pg. 163-169, 2015.

LERF, A. *Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 65, pg. 553-563, 2004.

LOUËR, M., LOUËR, D., GRANDJEAN, D. *Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc*. I. Classification structural, *Acta Crystallographica*, v. B29, pg. 1696-1703, 1973.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P.A.Z. *A Química e as cores*. Revista virtual de Química, v. 7, pg. 1508-1534, 2015.

MARANGONI, R. *Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e depersos em polímeros*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

MARANGONI, R.; BOUHENT, M.; TAVIOT-GUÉHO, C.; WYPYCH, F.; LEROUX, F.; *Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue-dyes: A physico-chemical characterization*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 333, pg. 120-127, 2009.

MENEGUCCI, F. MARTELI, L. CAMARGO, M. VITO, M. *Resíduos têxteis: Análise sobre descarte e reaproveitamento nas indústrias de confecção*, XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão, Rio de Janeiro, 2015.

MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. *Anion-exchange reactions of hydroxy double salts*, Inorganic Chemistry, v. 32, pg. 1209-1215, 1993.

MINURA, A. M. S., SALES, J. R. C., PINHEIRO, P. C., *Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão*, Química Nova da Escola, v. 32, pg. 53-56, 2010.

NEWMAN, S. P., JONES, W. *Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions*, Journal of Solid State Chemistry, v. 148, pg. 26-40, 1999.

NUNES, L.M.; AIROLDI, C. *Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação*. Química Nova, v. 24, pg. 799-807, 2001.

OUBAGHA, N.; LEMLIKCHI, W.; SHARROCK, P.; FIALLO, M.; MECHERRI, M. O. *Hydroxyapatite precipitation with Hydron Blue dye*. Journal of Environmental Management. v. 203, pg. 807-810. 2017.

OLIVEIRA, H. B.; WYPYCH, F.; *Evaluation of layered zine hydroxide nitrate and zine/nickel double hydroxide salts in the removal of chromate ions from solutions*. Journal of Solid State Chemistry, v. 243, pg. 136-145, 2016.

OLIVEIRA, S.P.; SILVA, W. L. L.; VIANNA, R. R. *Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio*; Cerâmica, v. 58, pg. 338-344, 2013.

PAVAN, F. A., DIAS, S. L. P., LIMA, E. C., BENVENUTTI, E. V. *Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel*, Dyes and Pigments, v. 76, pg. 64-69, 2008.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. *Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência*. Química Nova, v. 30, pg. 268-273, 2007.

RADHA A. V., KAMATH, P. V., SUBBANNA, G. N. *Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)<sub>2</sub>*, Materials Research Bulletin, v. 38, pg. 731-740, 2003.

RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V. *Urea hydrolysis of cobalt(II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates*, International Journal of Inorganic Materials, v. 3, pg. 901-906, 2001.

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-NO<sub>3</sub>)*. Chemical Engineering Journal, v. 215-216, pg. 122-127, 2013.

SANTOS, M. A.; DEMIATE, I, M.; NAGATA, NOEMI. *Determinação simultânea de amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo em alimentos via espectrofotometria UV-VIS e métodos de calibração multivariada*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 30, pg. 903-909, 2010.

SANTOS, S. C.; BOAVENTURA, R. A. *Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite*. Applied Clay Science, v. 42, pg. 137-145, 2008.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P.; *Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes – A review*. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 104, pg. 21-31, 2015.

SILVA, F. A. V., SILVA, G. A., BEZERRA, P. D., *Tratamento de efluentes contaminados com corante alaranjado de metila por técnica de adsorção em carbono ativado*, 65º Reunião Anual da SBPC, Recife, 2013.

SCHOONHEYDT, R. A., PINNAVAIA, T., LAGALY, G e GANGAS, N., *Pillared Clays and Pillared Layered Solids*, Pure and Applied Chemistry. v. 71, pg. 2367-2371, 2009.

SCHNEIDEROVÁ, B.; DEMEL, JAN.; ZHIGUNOV, A.; BOHUSLAV, JAN.; TARÁBKOVÁ, H.; JANDA, P.; LANG, K. *Nickel-cobalt hydroxide nanosheets: Synthesis morphology and electrochemical properties*, v. 499, pg. 138-144, 2017.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. *Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio*. Química Nova. v. 28, pg. 226–228, 2005.

STIMPFLING, T.; LANGRY, A.; HINTZE-BRUENING, H.; LEROUX, F.; *In situ platelets formation into aqueous polymer colloids: The topochemical transformation from single to double layered hydroxide (LSH–LDH) uncovered*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 462, pg. 260-271, 2016.

TRIPATHI, M.; KHANNA, S. K.; DAS, M. *Surveillance on use of synthetic colours in eatables vis a vis prevention of food adulteration act of india*. Food Control, v. 18, pg. 211–219, 2007.

VAQUES, E. C.; CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J. L. A.; CANTELI, A. M. D.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R.; SCHEER, A. P.; *Modelling studies by adsorption for removal of sunset yellow as dye presente in efluente from a soft drink plant*, *Environmental technology*, v. 35, pg. 1532-1540, 2014.

VIEIRA, M. L. G.; MARTINEZ, M. S.; SANTOS, G. B.; VIEIRA, V. A.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. *Adsorção do corante Amarelo Crepúsculo em leito fixo por esferas recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação*. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E.; *Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos*, Química nova, v. 29, pg. 230-233, 2006.

WYPYCH, F. *Compostos de intercalação em Dicalcogenetos de Nióbio e Tântalo*. Dissertação de Mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1988.

YAN, H.; WANG, J.; ZHANG, Y.; HU, W. *Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide*. Journal of Alloys and Compounds, v. 678, pg. 171-178, 2016.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry*, 2ª ed., V. C. H. Publishers, New York, 1991.

WANGPRADIT, R.; CHITPRASERT, P. *Chitosan-coated Lentinus polychrous Lév.: Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 93, pg. 168-176, 2014.