

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

RONÁRIA SILVA LIMA

PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO
ALARANJADO DE METILA POR HIDRÓXIDOS TRIPLOS LAMELARES
OBTIDOS A PARTIR DO REJEITO DE BAUXITA

UBERLÂNDIA - MG
2024

RONÁRIA SILVA LIMA

PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO
ALARANJADO DE METILA POR HIDRÓXIDOS TRIPLOS LAMELARES
OBTIDOS A PARTIR DO REJEITO DE BAUXITA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Sheila Cristina Canobre.

Coorientador: Prof^º. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira.

UBERLÂNDIA - MG
2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

L732 2024	<p>Lima, Ronária Silva, 1997- PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO ALARANJADO DE METILA POR HIDRÓXIDOS TRIPLOS LAMELARES OBTIDOS A PARTIR DO REJEITO DE BAUXITA [recurso eletrônico] / Ronária Silva Lima. - 2024.</p> <p>Orientador: Sheila Cristina Canobre. Coorientador: Bruno Apolo Miranda Figueira. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.633 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Canobre, Sheila Cristina, 1975-, (Orient.). II. Figueira, Bruno Apolo Miranda, 1981-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 397, PPGQUI				
Data:	Trinta de agosto de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14 h	Hora de encerramento:	17 h
Matrícula do Discente:	12212QMI006				
Nome do Discente:	Ronária Silva Lima				
Título do Trabalho:	"PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO ALARAJADO DE METILA POR HIDRÓXIDOS TRIPLoS LAMELARES OBTIDOS A PARTIR DO REJEITO DE BAUXITA"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e caracterização de compósitos a base de hidróxidos duplos lamelares, óxidos e polímeros condutores e sua aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia e como adsorvente de pesticidas e fármacos				
<u>ODS</u>	<p>ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura: construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação;</p> <p>ODS 12 Consumo e produção responsáveis: assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis;</p> <p>ODS 14 Vida na água: conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável.</p>				

Reuniu-se, presencial, por webconferência, pelo link: <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ae5ae3fc398304338a47b93044eb60cf5%40thread.tacv2/1724975669169?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22dc444da8-194b-4194-8423-f7ecc4c5d4aa%22%7d> e presencialmente no auditório da pós-graduação em química, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Sueli Moura Bertolino**, do ICIAG -Universidade Federal de Uberlândia; **Vanessa Nunes Alves**, da Universidade Federal de Catalão; e **Sheila Cristina Canobre**, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, **Dr^a. Sheila Cristina Canobre** apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público e concedeu ao(à) Discente a palavra

para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/08/2024, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Moura Bertolino, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/08/2024, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Usuário Externo**, em 30/08/2024, às 18:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5498824** e o código CRC **3D09DDC9**.

*Dedico este trabalho à toda minha
família e meu esposo, às pessoas
que sempre estiveram ao meu lado!*

AGRADECIMENTOS

É com imensa alegria e gratidão que expresso meus sinceros agradecimentos às pessoas que sempre estiveram ao meu lado durante essa pesquisa, me dando todo suporte, conselhos e ombro amigo em meio as dificuldades na obtenção de resultados.

Agradeço a Deus o dom da vida, por me permitir chegar até aqui, estando sempre me abençoando e cuidando de mim nos momentos mais difíceis, agradeço por mais esta conquista na minha área acadêmica.

A minha família por sempre me apoiarem, em especial a minha mãe que sempre foi meu espelho, me incentivando a nunca desistir, a sempre correr atrás dos meus sonhos, saiba dona Francisca Lima, você é o que chamamos de garra em pessoa, um exemplo de mãe, esposa, amiga, você é a razão de tudo na minha vida, obrigada. Ao meu esposo Neudson Barros, por sempre estar ao meu lado, por me apoiar em tudo e por nunca ter me deixado desistir em meio a tantas provações, saiba que se cheguei até aqui foi por você nunca ter me deixado desamparada, obrigada.

A minha orientadora Sheila Canobre, por todo suporte, ensinamentos, por sempre me orientar da melhor forma possível, muito obrigada. Ao meu coorientador, Bruno Figueira por ter aceito trabalhar conosco nesta pesquisa, obrigada por estar sempre a postos pra me ajudar. Ao laboratório LAETE muito obrigada a todos, em especial agradeço a Letícia por desde o primeiro momento ter se prontificado a me ajudar mesmo não sabendo nada da minha pesquisa, ao Regis por todas as dúvidas tiradas, por toda ajuda e, pelos conselhos, agradeço ao professor Ricardo, professor Fábio, Ana Gabriela, Leonardo Freitas, Larissa, Lucilene e Farlon pela companhia, dúvidas e pela ajuda prestada, muito obrigada a todos. A Júlia e a Naila que não fazem mais parte do grupo, mas que me ajudaram muito, obrigada meninas. Ao meu amigo Karsonn Batista obrigada por me apresentar o mestrado em química, por não ter desistido de me mandar os processos seletivos. Obrigada, você faz parte dessa conquista.

Aos laboratórios LAFOT na pessoa dos professores Osmando e Antônio Otávio e de seus alunos Carol, Cleiton, Gonçalves e Marcos, pelo espaço cedido, pelas análises realizadas e por todas as dúvidas tiradas; ao GQMIN pelo espaço cedido; ao LABREPOL na pessoa do professor Daniel Pasquini, pelo equipamento cedido, ao NUCBIO na pessoa da professora Juliana e dos alunos Mayara, Igor e Amanda, pelo espaço cedido e por toda ajuda prestada, ao Laboratório de ensino na pessoa do Técnico André por toda ajuda e ao RELAM pelas análises realizadas, muito obrigada a todos.

RESUMO

No presente trabalho foram utilizados rejeitos provenientes do beneficiamento da bauxita, obtidos por lixiviação ácida, o qual foi utilizado 200 g de rejeito, obtendo-se 20 g de material lixiviado que corresponde a um rendimento de 10%. Este material obtido na lixiviação, com predominância de Al_2O_3 (20,95%) e Fe_2O_3 (5,27%) foi utilizado na síntese de hidróxidos triplos lamelares (HTLs), como metais trivalentes, sendo comparado estruturalmente com o HTL $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$, ambos sintetizados a pH constante $8,0 \pm 0,5$. Portanto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar hidróxidos triplos lamelares (HTLs) do tipo $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]$ a partir do rejeito de bauxita obtido na mineradora ALCOA localizada em Juriti no estado do Pará e utilizá-los como adsorvente do azocorante alaranjado de metila. Nos difratogramas de raios x dos HTLs $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REJEITO}}$, foram observados picos de difração bem definidos e indexados à simetria romboédrica, grupo espacial $R(-3)$ semelhante à estrutura do tipo hidrotalcita. Os ensaios de adsorção foram realizados com uma solução de corante 10 mg L^{-1} , volume de 50 mL com diferentes massas de adsorventes (10, 15 e 20 mg) em pH $7,0 \pm 0,5$ e $5,0 \pm 0,5$ a 23°C . Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem. Nos ensaios de tempo de contato para o HTL_{REFERÊNCIA} utilizou-se as massas de 10, 15 e 20 mg em pH $7,0 \pm 0,5$ e obteve-se 23,41; 24,79 e 20,96 mg g^{-1} em 120; 100 e 40 min, respectivamente. Para o HTL_{REJEITO} utilizou-se 10 e 15 mg e obteve-se 45,57 e 33,05 mg g^{-1} de capacidade adsortiva em 30 e 16 min, respectivamente. Nos ensaios isotérmicos nas temperaturas (293, 303, 313 e 323 K), observou-se que o HTL_{REFERÊNCIA}, ajustou-se à isoterma de Langmuir, indicando uma adsorção química, já o HTL_{REJEITO} se ajustou à isoterma de Freundlich, indicando uma adsorção física. Nas isotermas de Langmuir, os valores de capacidade adsortiva máxima foram obtidos e aumentaram com o acréscimo na temperatura. Os valores de ΔG° foram menores do que 0, indicando um processo de adsorção espontâneo. No estudo termodinâmico de ambos os HTLs obtiveram-se magnitudes de ΔH° menor que 25 KJ mol^{-1} sugerindo uma adsorção predominantemente física para ambos os HTLs e valores de ΔS° negativos indicando uma diminuição na aleatoriedade adsorbato/adsorvente no processo de adsorção. Portanto, o HTL $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]$, sintetizado a partir dos metais provenientes do beneficiamento da bauxita pelo método de co-precipitação a pH constante, é uma alternativa promissora tanto na recuperação do rejeito da bauxita quanto na adsorção do alaranjado de metila presente em águas contaminadas.

Palavras chaves: Rejeito de bauxita, hidróxidos triplos lamelares, alaranjado de metila.

ABSTRACT

In this study, waste from bauxite beneficiation was used, obtained by acid leaching, of which 200 g of waste was used, obtaining 20 g of leached material, which corresponds to a yield of 10%. This material obtained in leaching, with a predominance of Al_2O_3 (20.95%) and Fe_2O_3 (5.27%), was used in the synthesis of layered triple hydroxides (LTHs), as trivalent metals, being structurally compared with the HTL $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REFERENCE}}$, both synthesized at a constant pH of 8.0 ± 0.5 . Therefore, the objective of this work was to synthesize and characterize layered triple hydroxides (LTHs) of the $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]$ type from bauxite tailings obtained from the ALCOA mining company located in Juriti, Pará state, and to use them as adsorbents for the azo dye methyl orange. In the X-ray diffractograms of the HTLs $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REFERENCE}}$ and $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REJECT}}$, well-defined diffraction peaks indexed to rhombohedral symmetry, space group $R(-3)$ similar to the hydrotalcite-type structure were observed. The adsorption tests were performed with a 10 mg L^{-1} dye solution, 50 mL volume with different adsorbent masses (10, 15 and 20 mg) at $\text{pH } 7.0 \pm 0.5$ and $\text{pH } 5.0 \pm 0.5$ at 23°C . The results were adjusted to pseudo-first and second order kinetic models. In the contact time tests for $\text{HTL}_{\text{REFERENCE}}$, masses of 10, 15 and 20 mg were used at $\text{pH } 7.0 \pm 0.5$ and 23.41; 24.79 and 20.96 mg g^{-1} were obtained in 120; 100 and 40 min, respectively. For $\text{HTL}_{\text{REJECT}}$, 10 and 15 mg were used and 45.57 and 33.05 mg g^{-1} of adsorptive capacity were obtained in 30 and 16 min, respectively. In the isothermal tests at temperatures (293, 303, 313 and 323 K), it was observed that $\text{HTL}_{\text{REFERENCE}}$ adjusted to the Langmuir isotherm, indicating chemical adsorption, while $\text{HTL}_{\text{REJECT}}$ adjusted to the Freundlich isotherm, indicating physical adsorption. In the Langmuir isotherms, the maximum adsorptive capacity values were obtained and increased with increasing temperature. The ΔG° values were lower than 0, indicating a spontaneous adsorption process. In the thermodynamic study of both HTLs, ΔH° magnitudes lower than 25 KJ mol^{-1} were obtained, suggesting a predominantly physical adsorption for both HTLs and negative ΔS° values indicating a decrease in adsorbate/adsorbent randomness in the adsorption process. Therefore, HTL $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]$, synthesized from metals obtained from bauxite beneficiation by the coprecipitation method at constant pH, is a promising alternative both in the recovery of bauxite waste and in the adsorption of methyl orange present in contaminated waters.

Key words: Bauxite waste, layered triple hydroxides, methyl orange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Perfil mitológico da mina de Juriti – PA.....	18
Figura 2 Etapas da lavra de bauxita.....	19
Figura 3 Complexo da mina de Juriti – PA.....	20
Figura 4 Fluxograma geral da operação do sistema de deposições de rejeito.....	21
Figura 5 Rompimento de barragem atingindo o Rio Fubá e depois o rio Muriaé.....	22
Figura 6 Rompimento da barragem de Fundão.....	22
Figura 7 Estrutura dos HDL: lamelas e octaedro formado por cátions metálicos e hidroxilas nas arestas.....	24
Figura 8 Representação da reconstrução do HDL.....	26
Figura 9 Fórmula estrutural do alaranjado de metila.....	29
Figura 10 Reação em equilíbrio do Alaranjado de metila.....	30
Figura 11 Etapas da Cinética de adsorção.....	33
Figura 12 Rejeito na forma como foi disponibilizado.....	40
Figura 13 Fases do processo de obtenção dos cátions metálicos trivalentes. Pesagem (I), Rejeito com ácido (II), Rejeito após retirada da estufa (III), Secagem (IV), Material seco (V) e Material macerado (VI).....	42
Figura 14 Experimento utilizado para a síntese de obtenção do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} , pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$	43
Figura 15 Agitação (I), meio reacional após repouso (II), filtragem a vácuo (III) e secagem na estufa (IV).....	43
Figura 16 Equipamentos utilizados no experimento da síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO} , pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$	44
Figura 17 Processo de repouso (I), o material após a secagem a vácuo (II) e após a secagem na estufa (III).....	45
Figura 18 Máximo comprimento de onda do corante Alaranjado de Metila.....	48
Figura 19 Curva de calibração do corante Alaranjado de Metila na concentração de $2,5 \text{ ml L}^{-1}$ a.....	48
Figura 20 Difratoograma de raios x do Rejeito de Bauxita.....	50
Figura 21 Difratoograma de raios x dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} e [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO} sintetizados por coprecipitação a pH constante de $8,0 \pm 0,5$ juntamente com o DRX do HDL [Co-Al-Cl] (coloração verde) sintetizado por Freitas (2017).....	52

Figura 22 Espectros dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} e [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO} juntamente com o FT-IR do HDL [Co-Al-Cl] (coloração verde) sintetizado por Freitas (2017).....	55
Figura 23 Isotermas de B.E.T das amostras de HTLs analisadas, para o HTL[Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} gráfico (A) e HTL[Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO} gráfico (B).	56
Figura 24 Valores de pH inicial versus pH final para definição do pH do ponto de carga zero para os HTLs, sendo (A) HTL _{REFERÊNCIA} e (B) HTL _{REJEITO}	58
Figura 25 Remoção do AM (10 mg L ⁻¹) em diferentes tempos com massas de 10, 15 e 20mg de HTL _{REFERÊNCIA} (A) em pH 7,0 ± 0,5; 15 mg de HTL _{REFERÊNCIA} (B) pH 5,0 ± 0,5; massas de 10, 15mg de HTL _{REJEITO} (C) pH 5,0 ± 0,5 e 20mg de HTL _{REJEITO} (D) pH 5,0 ± 0,5.....	59
Figura 26 Pseudo-primeira ordem (A) HTL _{REFERÊNCIA} em pH 7,0 ± 0,5, (B) HTL _{REFERÊNCIA} em pH 5,0 ± 0,5 e (C) HTL _{REJEITO} em pH 5,0 ± 0,5.....	61
Figura 27 Pseudo-segunda ordem (A) HTL _{REFERÊNCIA} em pH 7,0 ± 0,5, (B) HTL _{REFERÊNCIA} em pH 5,0 ± 0,5 e (C) HTL _{REJEITO} em pH 5,0 ± 0,5.....	62
Figura 28 Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para o HTL _{REFERÊNCIA} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.	64
Figura 29 Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) HTL _{REFERÊNCIA} e isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) HTL _{REJEITO} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.....	64
Figura 30 Parâmetros termodinâmicos de adsorção do AM pelo HTL _{REFERÊNCIA} (A) e HTL _{REJEITO} (B) HTL _{REFERÊNCIA} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.....	67
Figura 31 Espectroscopia do Alaranjado de metila.	69
Figura 32 Espectroscopia do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} + Alaranjado de metila... 70	70
Figura 33 Espectroscopia do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO} + Alaranjado de metila.	70
Figura 34 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} , (A) ampliação de 10 mil vezes, (B) ampliação de 30 mil vezes e (C) ampliação de 40 mil vezes.	72
Figura 35 EDS do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA}	72
Figura 36 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO} , (A) ampliação de 10 mil vezes, (B) ampliação de 30 mil vezes e (C) ampliação de 40 mil vezes.	73
Figura 37 EDS do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO}	73
Figura 38 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA} + AM, (A) ampliação de 10 mil vezes, (B) ampliação de 30 mil vezes e (C) ampliação de 40 mil vezes.	74

Figura 39 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} + AM, (A) ampliação de 5 mil vezes, (B) ampliação de 10 mil vezes e (C) ampliação de 30 mil vezes..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Trabalhos publicados de HDLs e HTLs como adsorvente de corantes.	27
Tabela 2 Propriedades físico-químicas do alaranjado de metila.	29
Tabela 3 Diferenças entre adsorção física e química.	31
Tabela 4 Reagentes com suas respectivas marcas, fórmulas moleculares e grau de pureza utilizados nesse projeto:	39
Tabela 5 Composição química do rejeito de bauxita:	51
Tabela 6 Parâmetros de célula unitária de HTLs sintetizados pelo grupo:	54
Tabela 7 Parâmetros termodinâmicos para adsorção do AM pelo HTL _{REFERÊNCIA} e HTL _{REJEITO}	68
Tabela 8 Tipos de estiramentos vibracionais e número de onda presentes no AM e HTLS + AM.	70
Tabela 9 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 10 mg de HTL _{REFERÊNCIA} , à pH 7,0 ± 0,5, 23°C.	87
Tabela 10 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 15 mg de HTL _{REFERÊNCIA} , à pH 7,0 ± 0,5, 23°C.	88
Tabela 11 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 20 mg de HTL _{REFERÊNCIA} , à pH 7,0 ± 0,5, 23°C.	89
Tabela 12 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 20 mg de HTL _{REFERÊNCIA} , à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.	90
Tabela 13 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 10 mg de HTL _{REJEITO} , à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.	91
Tabela 14 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 15 mg de HTL _{REJEITO} , à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.	91
Tabela 15 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L ⁻¹ para 20 mg de HTL _{REJEITO} , à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$1/n$ – Constante relacionada à heterogeneidade da superfície
 \AA – Angstrom
AM – Alaranjado de metila
ATR – Reflectância Total Atenuada
BET – Brunauer – Emmett – Teller
BHP – Anglo australiana billiton
 C_i – Concentração inicial
 C_f – Concentração final
 C_o – Concentração inicial do adsorbato
 C_e – Concentração do adsorbato no equilíbrio
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
d (003) – Espaçamento Basal
DRX – Difração de Raios-X
EDS – Sistema de Energia Dispersiva
FRX – Fluorescência de Raios-X
h – Hora
HDL – Hidróxido Duplo Lamelar
HTL – Hidróxido Triplo Lamelar
FT-IR – Frontier Single Range
 k_1 – Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
 k_2 – Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
UV-Vis – Ultravioleta-visível
 K_F – Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
 K_L – Constante de interação adsorbato/adsorvente
LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais
LE – Lagoa de espessamento
LDs – Lagoas de deposições
m – Massa
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
n – Constante relacionada a intensidade da adsorção
P.A – Para análise
PCZ – Ponto de Carga Zero
 pH_{PCZ} – pH do Ponto de Carga Zero
q – Capacidade de adsorção
 q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio
 q_{max} – Capacidade máxima de adsorção
 q_t – Capacidade de adsorção no tempo
R – Constante universal dos gases
RB – Rejeito de bauxita
rpm – Rotação por minuto
T – Temperatura
t – Tempo
V – Volume
 ΔG° – Variação da energia livre de Gibbs
 ΔH° – Variação da entalpia
 ΔS° – Variação da entropia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	BAUXITA.....	18
1.1.2	Beneficiamento da Bauxita na mina de Juriti – PA.....	19
1.1.3	Rejeito de Bauxita (RB) e Impactos Ambientais	20
1.2	HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.....	21
1.3	MÉTODOS DE SÍNTESE	23
1.4	CORANTES	27
1.4.1	Classificação pela estrutura química	28
1.4.2	Azocorantes	28
1.4.2.1	Alaranjado de metila (AM)	28
1.5	ADSORÇÃO.....	30
1.6	TEMPO DE CONTATO	31
1.6.1	Cinética de Adsorção	30
1.6.1.1	Modelo Cinético de adsorção: pseudo-primeira ordem	31
1.6.1.2	Modelo Cinético de adsorção: pseudo-segunda ordem.....	34
1.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	35
1.7.1	Isoterma de Langmuir	35
1.7.2	Isoterma de Freundlich	36
1.7.3	Estudo dos parâmetros Termodinâmicos de adsorção.....	37
2	OBJETIVOS.....	38
2.1	OBJETIVO GERAL	39
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
3	METODOLOGIA	39
3.1	REAGENTES.....	39
3.2	OBTENÇÃO DE HTL A PARTIR DO REJEITO PROVENIENTE DO BENEFICIAMENTO DA BAUXITA.....	40
3.2.1	Secagem do Rejeito de Bauxita (RB)	40
3.2.2	Recuperação de Al^{3+} e Fe^{3+} do Rejeito de Bauxita por meio de uma lixiviação ácida	41
3.3	METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS HTLS.....	42
3.3.1	Síntese do HTL _{REFERÊNCIA}	42
3.3.2	Síntese do HTL _{REJEITO}	41

4	CARACTERIZAÇÕES DO REJEITO DE BAUXITA E HTLS SINTETIZADOS	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	45
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	45
4.3	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	46
4.4	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS)	46
4.5	DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E DA POROSIDADE DOS HTL [Co-Al-Fe-Cl] POR BRUNAUER EMMETT TELLER (B.E.T).....	46
4.6	DETERMINAÇÃO DO pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ}) DOS HTLS.....	46
4.7	QUANTIFICAÇÃO DA TAXA DE ADSORÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA	47
4.8	ENSAIO DE TEMPO DE CONTATO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	49
4.9	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	49
4.10	ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARATERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	50
5.1.1	Caracterização estrutural do rejeito por Difração de Raios-X (DRX).....	50
5.1.2	Caracterização do rejeito por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	51
5.1.3	Caracterização estrutural dos HTLs por Difração de Raios-X (DRX)	52
5.1.4	Caracterização de FTIR dos HTLs antes do processo de adsorção.....	54
5.1.5	Determinação da área superficial específica dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] por B.E.T	56
5.1.6	Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	57
5.2	ESTUDO DOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE PELOS HTLS..	59
5.3	ESTUDO DOS MODELOS ISOTÉRMICOS E TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE PELOS HTLS	61
5.4	CARACTERIZAÇÃO DE FT-IR APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE PELOS HTLS	68
5.5	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS) ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE PELOS HTLS	71
6	CONCLUSÕES	76

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE	87

1 INTRODUÇÃO

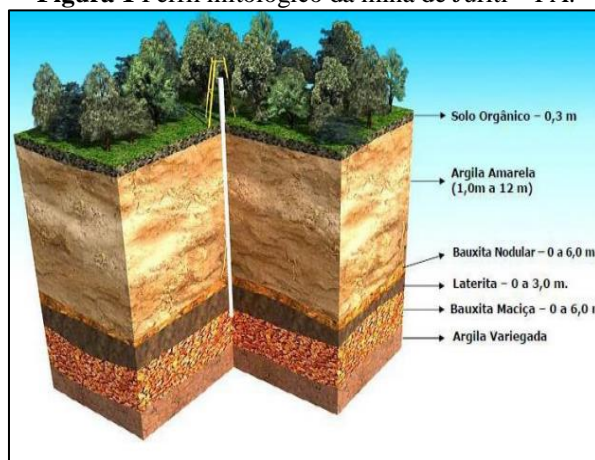
1.1 Bauxita

A bauxita é a principal fonte para obtenção de alumínio, constituída principalmente por alumina (Al_2O_3), combinação de minerais de alumínio, várias espécies de hidróxido de alumínio e algumas impurezas de ferro e silício (Figueiredo, 2000). Seu nome é derivado da localidade onde foi descoberta, que é Les Baus, no sul da França, tendo sido identificada pela primeira vez pelo geólogo Pierre Berthier, no ano de 1821 (Villar, 2002).

Os depósitos de bauxita no território brasileiro correspondem a cerca de 10% das reservas mundiais, com 2,6 bilhões de toneladas, ocupando a quarta posição entre os países produtores (USGS, 2015). A exploração mineral de bauxita demanda a supressão da vegetação e a remoção dos horizontes superficiais do solo (Grant *et al.*, 2007), sendo necessária a adoção de medidas mitigadoras e compensatórias.

A mina de Bauxita a qual se utilizou o rejeito nesta pesquisa, está localizada a 52 km do município de Juruti, no Oeste do estado do Pará. A reserva está estimada em 700 milhões de toneladas métricas, possuindo um dos maiores depósitos de bauxita de alta qualidade do mundo. Na **Figura 1** é possível observar o perfil litológico da mina de Juruti – PA, que é composto por: argila amarela (caulinita), bauxita nodular (gibbsita), laterita (anastase), bauxita maciça (hematita) e argila variegada (quartzo) (ALCOA, 2015, apud Lage, 2018).

Figura 1 Perfil litológico da mina de Juruti – PA.



Fonte: ALCOA, 2015, apud Lage, 2018.

De acordo com Ferreira (2016), as etapas do processo de lavra da mina de Juriti são: supressão vegetal (desmatamento da área); remoção do solo orgânico (retirada da primeira camada do solo de coloração escura com espessura de 30 cm); decapeamento (remoção da camada de estéril variando de 10 a 12 m de espessura); desmonte mecânico (processo de fragmentação da bauxita ainda no solo); carregamento (com o auxílio de uma escavadeira hidráulica é feito o carregamento dos caminhões) e transporte (os caminhões carregados seguem para o britador localizado na planta de beneficiamento). Observa-se na **Figura 2** as etapas da lavra da bauxita de forma simplificada.

Figura 2 Etapas da lavra de bauxita.



Fonte: Souza, 2014.

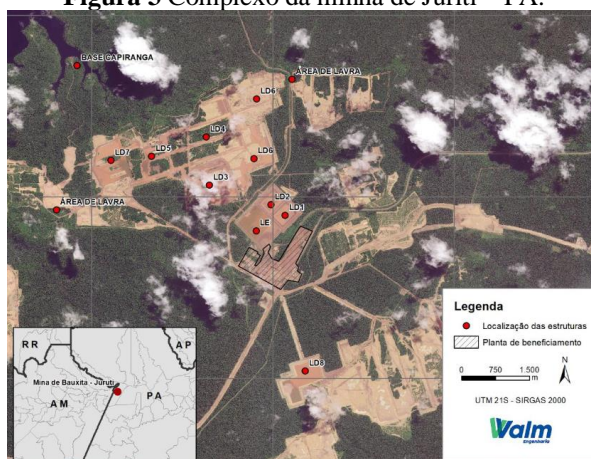
1.1.2 BENEFICIAMENTO DA BAUXITA NA MINA DE JURITI – PA

O tratamento ou beneficiamento de minérios, consiste em operações aplicadas aos bens minerais visando modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem, contudo, modificar a identidade química ou física dos minerais (Luz e Lins, 2010).

Na bauxita, as técnicas do processo de beneficiamento se aplicam parcialmente, por conta de haver disponibilidade dos minérios de alumina (Al_2O_3) com um teor elevado. Devido a isso, não exige um processo de tratamento complexo, sendo o processamento composto por basicamente uma lavagem eficiente do material à retirada de finos e ultrafinos (Nogueira *et al.* 2021).

O beneficiamento do minério consiste em britagem do minério bruto e lavagem do minério britado, para remoção do material fino. O processo de beneficiamento subsequente a britagem envolve os processos de lavagem, através da desagregação das partículas em lavadores rotativos com adição de água. Posteriormente, o material já desagregado é direcionado ao sistema de classificação de granulados, composto por peneiras vibratórias que classificam, com o auxílio de “sprays” d’água, o minério com granulometria superior a 1,20 mm, e o material abaixo disso é direcionado por gravidade em forma de polpa para tanques de condicionamento, que é bombeado para a etapa seguinte de classificação através de hidrociclones, para separação de partículas (ALCOA, 2024). As partículas acima de 0,037 mm são consideradas minério, as quais são direcionadas juntamente ao material granulado para a estocagem de produto final. Já as partículas abaixo de 0,037 mm sem valor agregado, são consideradas rejeito (Lage, 2018). A **Figura 3** mostra o complexo da mina de Juriti – PA.

Figura 3 Complexo da mina de Juriti – PA.



Fonte: ALCOA, 2024.

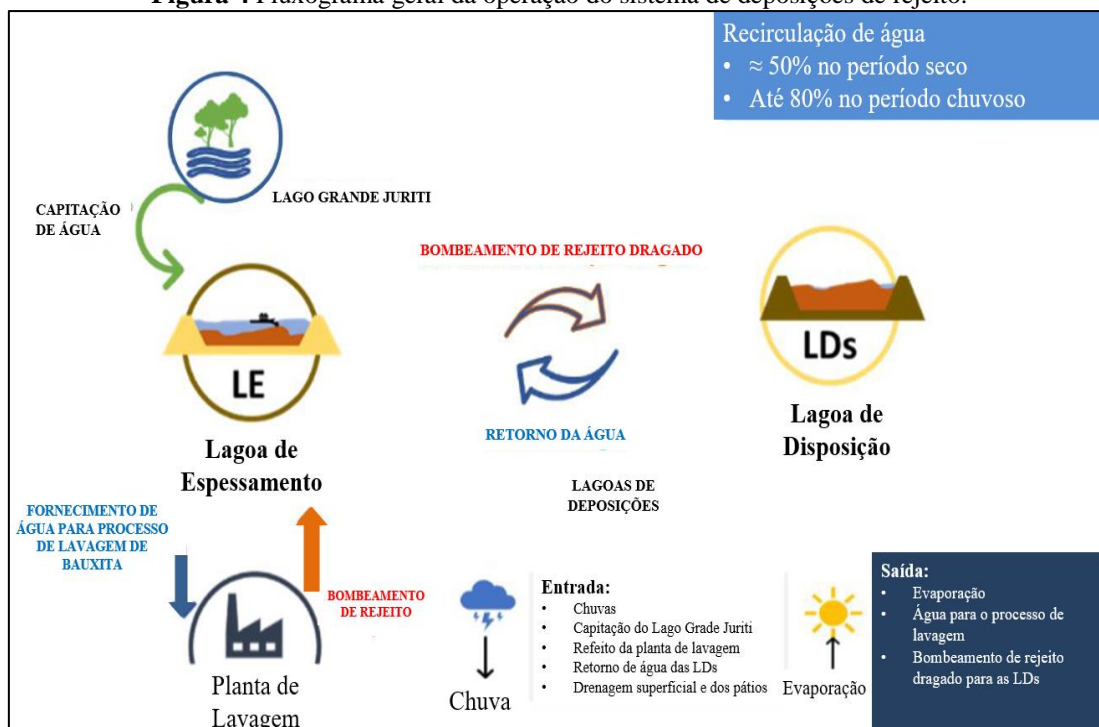
1.1.3 REJEITO DE BAUXITA (RB) E IMPACTOS AMBIENTAIS

Os materiais provenientes da lavagem da bauxita com granulometria abaixo de 0,037 mm são depositados em lagoas projetadas especialmente para este fim. Vale ressaltar que não se trata da lama vermelha, resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer (Silva *et al.*, 2007), mas sim da primeira etapa de beneficiamento da bauxita.

O sistema de disposição dos rejeitos de juriti é composto por uma lagoa de espessamento (LE) e oito lagoas de deposições (LD1, LD2, LD3, LD4, LD5, LD6, LD7

E LD8), como visto na Figura 3. O rejeito oriundo do beneficiamento do minério vai para a lagoa provisória conhecida como LE, à medida que o sólido vai sedimentando ele é dragado para as lagoas de deposições LD's. Conforme as LD's vão sendo preenchidas pelo rejeito, a água liberada é retornada para a LE por meio de bombeamento, assim a água recuperada é reaproveitada no processo reduzindo o risco de vazamento nas barragens, a LE também recebe água nova da base proveniente do lago grande Juriti, (ALCOA, 2024). A **Figura 4** mostra o fluxograma geral da operação do sistema de deposições de rejeito. A água residual vai sendo eliminada até que haja condições para o replantio de vegetação sobre o antigo depósito, o que possibilita a reintegração da área ao meio ambiente (Martins, 2020).

Figura 4 Fluxograma geral da operação do sistema de deposições de rejeito.



Mesmo controlando e monitorando as barragens de rejeitos, já foi visto diversos acidentes relacionados aos vazamentos dessas barragens, foram vistos grandes impactos ambientais na área afetada. Dentre as barragens rompidas está a barragem de rejeito de beneficiamento da bauxita do Rio Pomba Cataguases, localizada na cidade de Miraf, estado de Minas Gerais, no ano de 2006. Esta barragem se rompeu despejando 400 milhões de m³ de polpa de rejeito no rio Fubá, afluente do rio Muriaé (Axel Grael, 2007 apud Santos 2017), como mostra a **Figura 5**.

Figura 5 Rompimento de barragem atingindo o Rio Fubá e depois o rio Muriaé.



Fonte: Axel Graef, 2007 apud Santos 2017.

Outro fato aconteceu no ano de 2015, também no estado de Minas Gerais, no município de Mariana, onde as barragens de rejeitos de Fundão e Santarém, controladas pela Samarco Mineração S.A., juntamente com a mineradora Vale S.A. e a BHP (anglo-australiana Billiton), romperam-se causando o maior desastre ambiental da história brasileira e o maior do mundo envolvendo barragens de rejeitos. O volume despejado foi de 62 milhões de m³, atingindo o Rio Doce cuja bacia hidrográfica abrange 230 municípios dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. A causa foi descrita como um erro de operação e negligência no monitoramento e não uma fatalidade (Branco; Villela, 2016 apud Santos 2017). Na Figura 6 está mostrada uma das áreas afetadas pelo rompimento da barragem de Fundão.

Figura 6 Rompimento da barragem de Fundão.



Fonte: Rogério Alves, 2015, apud Santos 2017.

Portanto, devido aos problemas que as barragens de rejeitos já causaram, vários estudos vêm sendo feitos para a reutilização ou reconversão de rejeitos de mineração em

novos materiais, os quais tem sido incentivado tanto pelas indústrias de mineração quanto pela comunidade científica. Encontram-se, na literatura, diversas propostas para o uso de rejeitos, entre os quais: a produção de ligantes geopoliméricos a partir de rejeitos gerados no beneficiamento da bauxita (Racanelli e Oliveira, 2020; Barreto, 2022); utilização de rejeito como componente em argamassas cimentícias mistas (Santiago, 2018); produção de material zeolítico a partir do resíduo gibbsita-caulinita gerado pelo processo de lavagem da bauxita (Melo *et al.*, 2019); no aproveitamento do rejeito de bauxita por flotação (LAGE, 2018); na síntese do HTL Mg-Fe-Al-NO₃ para adsorção do corante eritrosina B no meio aquoso, utilizando rejeito de bauxita composto por: 23,46% de óxido de ferro, 31,26% de óxido de alumínio, 24,98% de dióxido de silício e 4,03% de dióxido de titânio, resultado obtido antes da lixiviação ácida. Neste estudo, verificou-se que, na faixa de pH 4-8, a 308 K, a taxa de remoção do corante foi superior a 80% e a capacidade máxima de adsorção com base nos parâmetros de Langmuir foi de 152,48 mg g⁻¹ (Nascimento *et al.*, 2022).

1.2 Hidróxido Duplo Lamelar

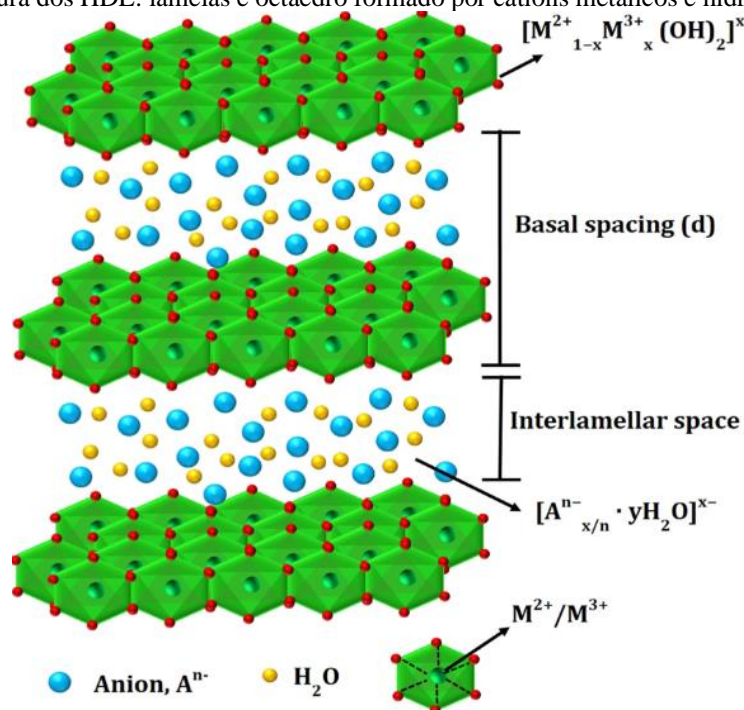
Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são conhecidos desde 1842, sendo Feitknecht o primeiro a preparar um HDL sintético cem anos mais tarde. Entretanto, apenas a partir de 1960 a estrutura destes materiais foi detalhadamente estudada, delineada e caracterizada por Allmann, Taylor e seus colaboradores (Miyata, 1975).

Segundo Nazir *et al.*, (2022), os HDLs podem ser obtidos sinteticamente em laboratório ou ocorrem naturalmente. Eles demonstram aplicações técnicas e ambientais com base em suas propriedades como composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Vários estudos relatam a síntese de HDLs com mais de dois cátions na sua estrutura (Miao *et al.*, 2021; Nazir *et al.*, 2022; Hamad *et al.*, 2021; Chowdhury *et al.*, 2023, entre outros).

Estruturalmente os HDLs apresentam lamelas carregadas positivamente de cátions divalentes M²⁺ (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺), que são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes M³⁺ (Al³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Mn³⁺), apresentando raio iônico em uma faixa entre 0,50 – 0,74 Å. A razão entre esses cátions influencia na cristalinidade e na troca iônica dos materiais, podendo variar entre 1 a 8, sendo a responsável pela densidade de carga resultante na lamela (Neto, 2020).

Quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtêm-se as lamelas carregadas positivamente, apresentando uma estrutura octaédrica. Estas lamelas são estabilizadas pelos ânions interlamelares solvatados com moléculas de água, que se apresentam de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações (Cunha, 2011). A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, poderão ocupar este domínio (Mills *et. al.*, 2012). Na **Figura 7** está representada a estrutura dos HDLs.

Figura 7 Estrutura dos HDL: lamelas e octaedro formado por cátions metálicos e hidroxilas nas arestas.



Fonte: MISHRA et al., 2018.

Sua composição geral pode ser representada pela seguinte fórmula, apresentada na Equação 1:



Onde: M^{2+} é o cátion metálico divalente; M^{3+} é o cátion metálico trivalente; A^- é o ânion e X representa a razão molar entre os cátions: $M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}$.

1.3 Métodos de Síntese

Muitos métodos foram desenvolvidos e melhorados para a preparação do HDL, estes métodos podem ser divididos em duas categorias, sendo métodos diretos, onde o HDL propriamente dito é obtido a partir de sais, óxidos e/ou alcoóxidos, e métodos de síntese indireta, onde um HDL previamente preparado por um método direto tem seu ânion interlamelar substituído (Santos, 2016).

Dentre os métodos diretos mais comumente utilizados, estão os de coprecipitação, método sal-óxido, método hidrotermal, método da ureia e método Sol-Gel (Crepaldi, Valim, 1998). Nos métodos indiretos são mais comumente utilizados a troca aniônica, troca aniônica com ataque ácido e reconstrução do precursor calcinado (Santos, 2016).

Um dos principais métodos utilizados, o qual também foi utilizado neste trabalho é o de síntese direta por coprecipitação a pH constante, que fornece bons resultados para compostos com lamelas idênticas e diferentes espécies interlamelares. Neste método, uma solução contendo sais dos cátions é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Para manter o pH constante uma solução básica é adicionada (DE ROY, *et al.*, 1995). A coprecipitação a pH constante apresenta algumas vantagens como maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre o método que utiliza pH variável (Crepaldi, 2000). Além do controle de pH, outras variáveis precisam ser estabelecidas e controladas no processo, como a concentração das soluções, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura.

Após a etapa de precipitação, os cristais obtidos são cristalizados e os sólidos resultantes são lavados para a retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes. Por fim, os HDL formados são secos e moídos para sua utilização (Goh *et al.*, 2008).

A estrutura dos HDL formada por camadas empilhadas e a liberdade de movimentação dos ânions hidratados no domínio interlamelar, torna favorável a difusão e troca de ânions. Dessa maneira, um dos métodos indiretos mais utilizados de síntese de HDL é a troca aniônica, onde o material é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse, respeitando-se a tendência de intercalação dos ânions nas lamelas, como discutido anteriormente, e buscando-se estabelecer um deslocamento no equilíbrio da reação, para atingir uma boa eficiência (Crepaldi, Valim, 1998).

Outro método importante de síntese indireta é a reconstrução do precursor calcinado, que utiliza o “efeito memória”, isto é, a capacidade de um HDL reestabelecer

sua estrutura lamelar após passar por um processo de decomposição térmica. A calcinação em temperaturas por volta de 500 °C transforma os HDL em óxidos mistos, os quais são capazes de reconstruir novamente a estrutura lamelar após reidratação na presença de ânions (Sulkovski, 2022). A **Figura 8** demonstra como é feito a reconstrução do HDL (efeito memória).



Esta propriedade é altamente dependente da temperatura de aquecimento. Quando submetidos a temperaturas acima de 600 °C, os HDL perdem essa propriedade em função da decomposição completa das hidroxilas com a formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos. Os HDLs possuem a capacidade de serem regenerados para utilização em mais de um ciclo no processo adsorptivo devido ao seu efeito memória. Porém, repetidos ciclos de calcinação/hidratação causam a diminuição da quantidade de M^{3+} nas camadas do tipo brucita, logo, a diminuição da carga superficial ocasiona a perda da possibilidade de intercalação do ânion no espaço interlamelar (Hibino *et al.*, 1995).

Existem várias aplicações dos hidróxidos lamelares, entre essas aplicações destaca-se seu uso como adsorvente de pesticidas em efluentes (Calisto, 2020), metais pesados (Aquino, 2021), fármacos (Pacheco *et al.*, 2019; Silva, 2021) e corantes (Chume, 2020; Lemes, 2018).

A **Tabela 1** apresenta alguns tipos de HDLs e HTLs usados na adsorção do corante alaranjado de metila.

Tabela 1 Trabalhos publicados de HDLs e HTLs como adsorvente de corantes.

AUTORES	CÁTIONS METÁLICOS	RESULTADOS
Yuan, Zhou e Fu (2017)	[Zn-Mg-Al]	O composto sintetizado foi calcinado a 500 °C por 5 h, em seguida foi usado para a remoção do contaminante pelo processo de reconstrução da estrutura lamelar. A partir dos dados obtidos, houve um melhor ajuste à isoterma de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção de 142,86 mg/g a 298 K.
Mahjoubi <i>et al.</i> (2017)	[Zn-Al]	Utilizou-se diferentes ânions, como carbonato, nitrato, cloreto e sulfato pelo método de coprecipitação em pH 10 constante. Dentre os HDLs sintetizados pelos autores, o HDL [Zn-Al-SO ₄] foi o que apresentou um maior valor de capacidade adsorptiva, 163,16 mg g ⁻¹ , quando comparado aos demais compostos investigados.
Nazir <i>et al.</i> (2022)	[Ni-Zn-Al-NO ₃ -]	Sintetizado pelo método hidrotérmico, e testado como adsorvente para o alaranjado de metila em meio aquoso, em pH 6. A capacidade máxima de adsorção obtida utilizando a equação de Langmuir foi de 105,26 mg g ⁻¹ . Após o 4º ciclo de regeneração, o HTL [Ni-Zn-Al] apresentou uma capacidade adsorptiva de 28,61 mg g ⁻¹ .
Chowdhury <i>et al.</i> (2023)	[Ni-Al-Fe-NO ₃ -]	Sintetizado pelo método de hidrólise hidrotérmica de ureia e o aplicaram na proporção de 1:1:1 para adsorção do corante vermelho congo, obtendo uma adsorção máxima de 57,47 mg g ⁻¹ do corante em um tempo de 20 min.

Fonte: A autora 2024.

1.4 Corantes

Os corantes são substâncias orgânicas complexas com alta absorvidade, classificados mediante a sua estrutura química que, divide-se em cromóforos, auxocromos e antiauxocromos, ambos responsáveis pela coloração e intensidade da cor, absorvem radiação na luz visível em virtude da presença de anéis aromáticos em sua estrutura, os quais possibilitam a circulação de elétrons, facilitando a absorção.

1.4.1 CLASSIFICAÇÃO PELA ESTRUTURA QUÍMICA

A maneira mais apropriada de classificar um corante é pela sua estrutura química, ou pelo grupo cromóforo, pois com essa classificação os corantes são rapidamente identificados por estarem agrupados em categorias que possuem características semelhantes e, desse modo, podem ser facilmente reconhecidos (Hunger, 2003).

Um cromóforo é basicamente a estrutura responsável pela coloração apresentada pelo corante, que possui absorção na região ultravioleta e visível do espectro, especialmente por causa das transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações (Zollinger, 1991). Os corantes, entretanto, não se constituem apenas de cromóforos, mas também agregam em suas estruturas grupos auxocromos e antiauxocromos, que contribuem na diversificação da cor atribuída ao corante.

Os auxocromos, ou doadores de elétrons, por sua vez, podem causar deslocamento batocrômico das bandas de absorção do corante. Podem ainda transformar uma estrutura com potencial para ser um cromóforo em uma molécula colorida com absorção seletiva da radiação eletromagnética na região visível. Os antiauxocromos são receptores de elétrons e também contribuem no deslocamento da absorção do espectro visível do corante. O conjunto desses três grupos é conhecido como cromogênio (Zollinger, 1991). Nessa abordagem são encontradas diversas classes, sendo a mais utilizada os corantes azo.

1.4.2 AZOCORANTES

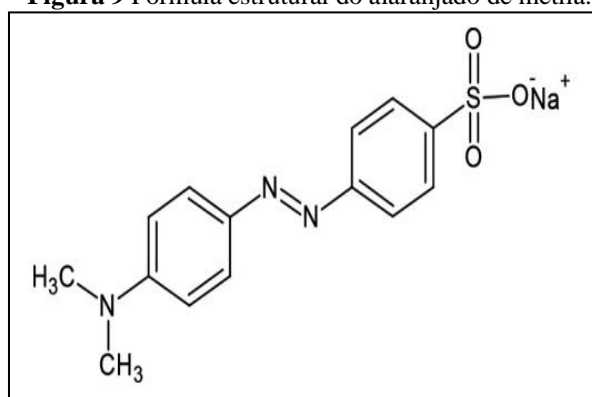
Os corantes azo constituem 70% da produção total de corantes, devido à simplicidade de sua síntese (Leal, 2011). São conhecidos como a classe química comercial mais importante de corantes orgânicos, tendo como principal característica a presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$), formando uma ponte entre dois ou mais anéis aromáticos, frequentemente associados a grupos auxocromos ($-OH$ ou $-NH-$) (Guimarães, 2010). Entre os compostos azos está o corante alaranjado de metila (AM).

1.4.2.1 Alaranjado de metila (AM)

O alaranjado de metila é solúvel em água ($5,2 \text{ g L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), amplamente utilizado na indústria têxtil, fabricação de papel, farmacêutica e indústrias de alimentos (Mittal *et*

al., 2007; FAN *et al.*, 2009). A nomenclatura do alaranjado de metila segundo a IUPAC é sal sódico do ácido 4-dimetilaminaazo benzeno-4-sulfônico; fórmula molecular $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (Obeide *et al.*, 2013); massa molar $327,33 \text{ g mol}^{-1}$ (Henrique, 2022); sua máxima absorção está na faixa de 460 a 700 nm (Asranudin *et al.*, 2022) e tem como pKa 3,46 (Silva, 2020). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 9, na Tabela 2 é apresentada suas propriedades físico-químicas e na Figura 10 é mostrada a reação de equilíbrio do alaranjado de metila na sua forma protonada e desprotonada.

Figura 9 Fórmula estrutural do alaranjado de metila.

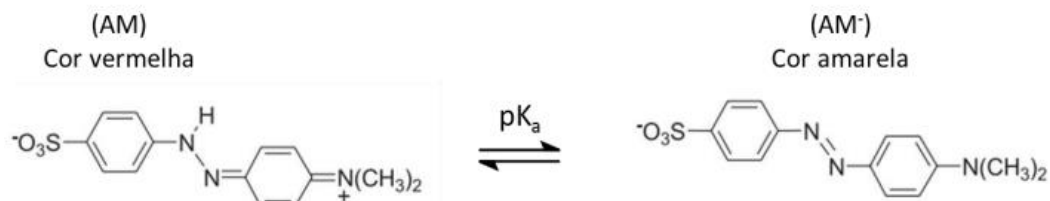


Fonte: Zaghoul, 2021.

Tabela 2 Propriedades físico-químicas do alaranjado de metila.

Propriedades	Fórmula molecular/Especificações	Referências
Nomenclatura IUPAC	Sal sódico do ácido 4-dimetilaminaazo benzeno-4-sulfônico	Obeide <i>et al.</i> , (2013)
Fórmula molecular	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Obeide <i>et al.</i> , (2013)
Massa Molar	$327,33 \text{ g mol}^{-1}$	Henrique (2022)
Absorção Máxima	460 a 470 nm	(Asranudin <i>et al.</i> , 2022).
pKa	3,46	Silva (2020)

Fonte: A autora (2024).

Figura 10 Reação em equilíbrio do Alaranjado de metila.

Fonte: (PREVIDELLO *et al.*, 2006).

O AM, assim como muitos outros corantes da sua classe, é muito prejudicial quando liberado em excesso ao meio ambiente, pois é conhecido como substância cancerígena, uma vez que, as moléculas do corante entrando no corpo pela ingestão, são metabolizadas por microrganismos intestinais ou enzimas, produzindo aminas aromáticas e conseqüentemente podendo causar câncer intestinal (Mittal *et al.*, 2007). Ainda, em contato com a pele e os olhos pode causar irritação, e por inalação pode causar problemas gastrointestinais como náuseas, vômitos e diarreia (Parida *et al.*, 2008). Diante disso, o alaranjado de metila foi escolhido como o corante modelo para este trabalho.

Várias alternativas tem sido empregadas para o tratamento de corantes em meio aquoso tais como: processos oxidativos avançados (Souza *et al.*, 2024); biorremediação (Filho, 2023); separação por membrana (Machado *et al.*, 2024) e o método de adsorção (Silva *et al.*, 2024; Vieira, 2024). Este último nada mais é que o acúmulo de uma substância na interface entre duas fases sólido e líquido ou líquido e gás. O método de adsorção o qual foi aplicado neste trabalho apresenta algumas vantagens como: facilidade na operação, ambientalmente seguro, não apresenta risco a saúde do operador, o processo geralmente não danifica a matéria-prima não consumida durante o processo, o que torna possível a sua separação e reutilização (Ahmad *et al.*, 2011). Além disso, é considerado um processo bastante eficiente e versátil para a remoção de corantes devido à grande variedade de adsorventes que podem ser usados e reaproveitados no processo (Auta e Hameed, 2013).

1.5 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos, em concentrar na superfície determinadas substâncias existentes, em fluídos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluídos (Nascimento *et al.*, 2014). A espécie que se acumula na interface do material é

normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (Ruthven, 1984).

Dependendo da natureza das forças envolvidas no processo adsorptivo, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química.

No caso da adsorção física (fisissorção), a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve interações relativamente fracas, que podem ser atribuídas a forças de Van der Waals, semelhantes à coesão molecular. Isso é o contrário da adsorção química (quimissorção), que envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Basicamente, isso leva a novas ligações químicas, muito mais fortes do que no caso da adsorção física (Nascimento et al., 2014). Na **Tabela 3**, observam-se as principais diferenças entre adsorção física e química.

Tabela 3 Diferenças entre adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção abaixo de 10 kcal/mol, da ordem de uma condensação/vaporização.	Alto calor de adsorção acima de 20 kcal/mol, da ordem do calor de reação.
Ocorre em toda a superfície do adsorvente, é dita não localizada.	Ocorre nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.
Multicamadas.	Somente monocamada
Reversível, necessitando de baixas energias.	Reversível, necessitando de altas energias.

Fonte: Adaptado Nascimento, et al. (2014).

1.6 Tempo de Contato

O tempo de contato é um parâmetro importante porque, indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato, serve para avaliar a influência do tempo de contato no processo de adsorção. Variando o tempo que o adsorvente vai estar em contato com o adsorbato é possível calcular a porcentagem de remoção do adsorbato pelo adsorvente e suas

respectivas capacidades adsorptiva, para isso utiliza-se as fórmulas numéricas descritas na Equação 2 e 3 abaixo:

$$\% \text{ Remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

C_i : concentração inicial (mg L^{-1});

C_f : concentração final (mg L^{-1}).

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

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_o : concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1});

C_e : concentração do adsorbato em equilíbrio (mg L^{-1});

V : volume da solução (mL);

m : massa do adsorvente (mg).

1.6.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção explica a existência de mecanismos/etapas envolvidos que afetam a eficiência da taxa de remoção por adsorção em função do tempo, dependendo da velocidade relativa entre as etapas descritas abaixo (Valencia, 2007; Ruthven, 1994):

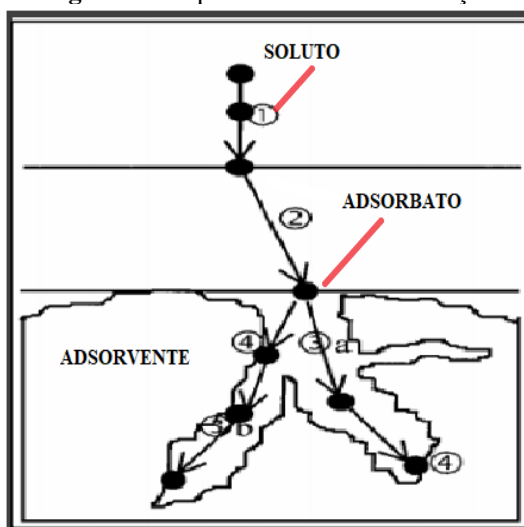
1 – Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada limite ou limite fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;

2- Transporte por difusão através da camada limite: difusão é sempre que temos uma diferença de concentração, assim, moléculas do adsorbato irá se deslocar até a entrada dos poros na superfície do adsorvente;

3 – Transporte através dos poros: transporte do adsorbato através dos poros da partícula por difusão molecular (a) através do líquido contido no interior dos poros e por difusão ao longo da superfície do adsorvente, difusão interna (b);

4 – Adsorção se constitui na efetiva ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente. Essa etapa final de adsorção pode envolver diversos mecanismos, como adsorção física, química e troca iônica. Na **Figura 11** pode ser visualizado as etapas que demonstram a cinética de adsorção.

Figura 11 Etapas da Cinética de adsorção.



Fonte: Valencia, 2007.

Dentre os modelos mais utilizados para estudar esse assunto, destacam-se os modelos que avaliam as etapas do processo adsorptivo como, por exemplo, os modelos cinéticos de adsorção: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Dörtzbacher, 2020).

1.6.1.1 Modelo Cinético de adsorção: pseudo-primeira ordem

Este modelo afirma que a velocidade de reação é decorrente da concentração dos sítios livres, descrevendo uma adsorção do tipo física, sem compartilhamento ou troca de elétrons. Define que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados (Mimura et al., 2010). Sua equação é expressa na forma linearizada (Equação 4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

Equação 4

Em que k_1 é a constante de velocidade de Pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_t e q_e são as capacidades de adsorção no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}). Plotando o gráfico $\ln(q_e - q_t) \times t$ (min), obtêm-se o valor de k_1 , que se refere ao coeficiente angular da reta.

1.6.1.2 Modelo Cinético de adsorção: pseudo-segunda ordem

Descreve uma adsorção química, com compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato. Sua equação é expressa na forma linearizada (Equação 5) (Mimura et al., 2010). A taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção desocupados. Neste modelo a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t$$

Equação 5

Plotando o gráfico $\frac{1}{q_t} \times t$, obtêm-se os valores de q_e e k_2 constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Sendo, $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$ o coeficiente linear e, $\frac{1}{q_e}$ ao coeficiente angular da reta.

Na literatura há diversos trabalhos cujos sistemas de adsorção se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, dentre eles: Zaghoul et al., (2021), aplicaram o HDL $[\text{Mg-Al-CO}_3^{2-}]$ sintetizado pelo método da ureia, na remoção do corante alaranjado de metila no meio aquoso, nas seguintes condições: 5 a 60 mg de massa de HDL, concentração do corante variou de 50 a 600 mg L^{-1} , tempo de contato de 3 a 180 min, volume de solução de 40 mL e a 25 ± 1 °C. Os resultados obtidos se ajustaram melhor ao modelo pseudo-segunda ordem, tendo uma capacidade máxima de adsorção de 197,62 mg g^{-1} .

1.7 Isotermas de Adsorção

As isotermas são usadas para analisar o equilíbrio de adsorção, pois elas demonstram em gráficos qual foi a variação dessa concentração de equilíbrio no adsorvente em uma determinada temperatura (Duarte-Neto et al., 2014). O gráfico q versus C_e é obtido pela variação das concentrações iniciais de adsorbato na solução que contém o adsorvente (Duarte-Neto et al., 2014; Rodrigues Filho, 2012).

As isotermas permitem, portanto, relacionar a quantidade de adsorbato que foi adsorvida a partir da concentração de soluto livre em solução (C_e) que, após atingir o equilíbrio, permanece constante (Nascimento et al., 2014).

As equações de isotermas podem ser ajustadas em modelos matemáticos bem estabelecidos. Os dois modelos mais utilizados na literatura são o de Langmuir e de Freundlich, os quais foram utilizados nesse estudo. Segundo Nascimento et al. (2014) suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

1.7.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Descreve o comportamento de adsorção de superfícies homogêneas. De acordo com Nascimento et al. (2014) este modelo é aplicado quando atendidas as seguintes pressuposições: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada. A fórmula não linear para a isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 6 descrita abaixo (LANGMUIR, 1916 Apud Nascimento et al., 2014). Os valores de k_L e q_{max} são obtidos pela fórmula linear demonstrada, a seguir, na Equação 7 (Itodo et al, 2010):

$$q = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{max}} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_L : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A fórmula linear é usada para obter o gráfico $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e , obtendo como coeficiente angular da reta ($1/q_{\text{max}}$) e linear ($1/K_L \cdot q_{\text{max}}$) para poder determinar o valor de k_L (afinidade entre a superfície do adsorvente e adsorbato) e q_{max} (capacidade máxima de adsorção do adsorvente). Os adsorventes que tem altos valores de k_L e q_{max} apresentam maior eficiência de adsorção (Itodo et al., 2010).

1.7.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Esse modelo indica que a superfície do adsorvente seria energeticamente heterogênea com formação de multicamadas durante a adsorção física e interação entre os sítios de ligação, avaliando a relação entre quantidade de contaminante que foi adsorvido e concentração do soluto livre em solução (Al-ghouti; Dana, 2020; Asnin; Fedorov; Chekryshkir, 2000).

A fórmula para a Isoterma de Freundlich pode ser representada pela fórmula não linear na Equação 8 e na Equação 9 linearizada descritas abaixo (Febrianto et al., 2009):

$$q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

n : constante relacionada a intensidade da adsorção (adimensional);

k_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Plotando - se um gráfico de $\ln(C_e)$ x $\ln(q_e)$, o qual fornecerá o coeficiente angular da reta $1/n$ e o coeficiente linear $\ln(k_F)$ para ser possível determinar o valor de n

(relacionado à intensidade de adsorção e interação entre adsorbato e adsorvente). Além disso, a relação entre n e $1/n$ é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior é o valor de (n) , menor será o valor de $(1/n)$, variando o valor de n entre 1 e 10 (Febrianto et al., 2009; Delle-site, 2001).

Para interpretar a influência dessa relação inversa na intensidade de adsorção, tem-se que: quando o valor de n (constante de Freundlich) estiver entre 1 e 10, a adsorção é favorável mais, quanto maior é esse número, mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, não favorável, pois, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (Delle-site, 2001).

1.7.3 ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

Para investigar a influência da temperatura, viabilidade e a natureza espontânea do processo de adsorção faz-se o uso dos parâmetros termodinâmicos como: a variação de energia livre, a variação de entalpia e a variação de entropia (Asku, 2005).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é uma grandeza termodinâmica que mede a espontaneidade de uma reação química e depende de um balanço entre a variação de energia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS). As reações são consideradas espontâneas em sistemas que envolvem a diminuição de energia livre do sistema ($\Delta G < 0$). Quando ΔG é positivo, o processo é não espontâneo e quando $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio (Monteiro, 2009).

Em relação a ΔS , está relacionada com o aumento ou diminuição do grau de desordem/liberdade na interface adsorvente/adsorbato, ou seja, avalia-se se o grau aumenta ou diminui durante a adsorção. Para valores de $\Delta S > 0$ o grau de desordem aumenta e para valores $\Delta S < 0$ ocorre a redução (Monteiro, 2009). Por fim, o ΔH verifica se a adsorção ocorreu por um processo endotérmico com a retenção/absorção de calor em que $\Delta H > 0$ ou exotérmico caso ocorra liberação de calor durante a reação ($\Delta H < 0$) (Aksu, 2005).

A fórmula para determinar os parâmetros pode ser representada pelas Equações 10, 11 e 12 (Tran et al., 2016). Se o ajuste for melhor para a equação de Langmuir (R^2 mais próximo de 1), na equação 12, ao invés de se usar o K_F , usa-se o K_L :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Equação 10}$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação 11}$$

$$K_c = K_F \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

ρ : é a densidade da água pura (assumindo $1,0 \text{ g mL}^{-1}$);

R: é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T: é a temperatura em Kelvin e K_c é a constante de equilíbrio (L mg^{-1});

K_F : é a constante de Freundlich.

Os parâmetros ΔG , ΔS e ΔH são calculados a partir das equações 10 (não linear) e 11 (linearizada). Além disso, a partir da equação linear, obtêm-se o gráfico com inclinação $-\Delta H^\circ/R$ e o intercepto $\Delta S^\circ/R$ (Tran et al., 2016). O valor de (K_F) constante de Freundlich é obtido pela Equação 11, sendo um valor adimensional (Tran et al., 2016). Esses parâmetros são essenciais para avaliar se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico, espontâneo ou não espontâneo e, identificar se a adsorção é de natureza física ou química.

Cruz (2023), no estudo da adsorção do alaranjado de metila pelo o HDL [Ca-Fe-CO₂], biochar CO₂ foi extraído da serragem de Eucalipto Saligma, (pH 2,5; massa de HDL 25 mg; concentrações de AM de 50 a 400 mgL^{-1} ; agitação de 140 rpm; volume de 50 mL; tempo de 120 min; temperaturas de 303, 313, 323 e 333 K), os resultados obtidos foram aplicados aos modelos isotérmicos, os quais se adequaram ao modelo de BET, este modelo foi desenvolvido a partir da teoria de monocamada de Langmuir, obteve-se capacidade máxima de adsorção de 397,79 mg g^{-1} em 303 K. Aplicando os resultados isotérmicos aos parâmetros termodinâmicos, foi possível obter valores de ΔG negativos (-20,08, -20,92, -21,65, -22,51 KJ mol^{-1} para as temperaturas de 303, 313, 323 e 333 K, respectivamente), valor de ΔS positivo (0,08 $\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e valor de ΔH negativo (-4,17 KJ mol^{-1}) indicando assim uma adsorção exotérmica, a qual vai diminuindo a capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar hidróxidos triplos lamelares do tipo [Co-Al-Fe-Cl] a partir do rejeito de bauxita obtido na mineradora Alcoa localizada em Juriti no estado do Pará e utilizá-los como adsorventes do azocorante alaranjado de metila.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o HTL [Co-Al-Fe-Cl] utilizando Rejeito de Bauxita pelo método de co-precipitação a pH constante de $8 \pm 0,5$ e o HTL [Co-Al-Fe-Cl] pelo mesmo método a partir dos reagentes comerciais, o qual será usado para efeito comparativo como a referência em termos das propriedades químicas, morfológicas e térmicas;
- Determinar os parâmetros cinéticos de adsorção do alaranjado de metila pelos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] sintetizados.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção do alaranjado de metila pelos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] sintetizados.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados estão listados na **Tabela 4** juntamente com suas fórmulas moleculares e marcas respectivamente:

Tabela 4 Reagentes com suas respectivas marcas, fórmulas moleculares e grau de pureza utilizados nesse projeto:

Reagentes	Fórmula Molecular/Especificações	Grau de Pureza	Marca
Cloreto de Cobalto Hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100%	Cinética
Cloreto de Alumínio Hexahidratado	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95%	Cinética
Cloreto de Ferro Hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Biotec

Hidróxido de Sódio	NaOH	98%	Dinâmica
Cloreto de Sódio	NaCl	99%	Isofra
Ácido Clorídrico	HCl	37%	Neon
Água Deionizada	H ₂ O		
Alaranjado de Metila	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	P.A	Vetec
Rejeito de Bauxita	RB		

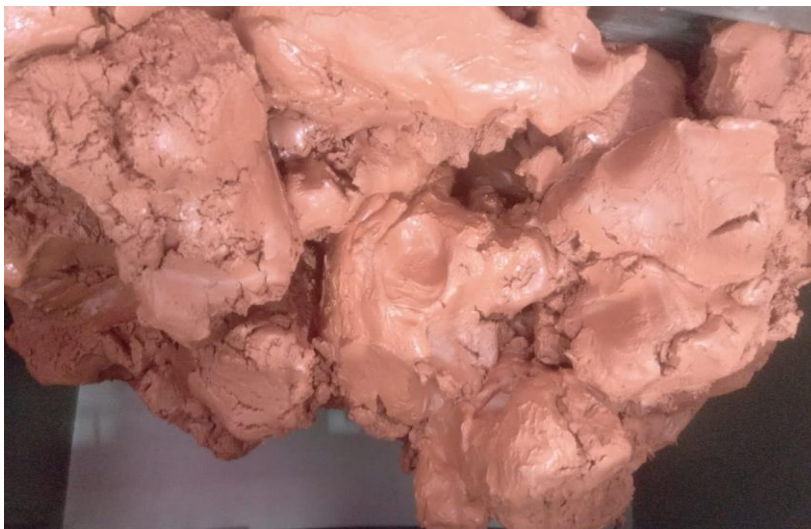
Fonte: A autora (2024).

3.2 Obtenção de HTL a partir do rejeito proveniente do beneficiamento da bauxita

3.2.1 SECAGEM DO REJEITO DE BAUXITA (RB)

A amostra do rejeito de bauxita utilizada para estudo foi disponibilizada pela empresa ALCOA, localizada na cidade de Juriti, no estado do Pará. O rejeito veio úmido (**Figura 12**) e foi levado a estufa para secagem a temperatura que variou de 80 a 100°C, por 24 horas. Após a secagem o rejeito foi macerado, realizou-se uma análise de (DRX) e posteriormente foi conduzido às etapas de lixiviação ácida, que tem como finalidade extrair do material sólido, metal ou metais de interesse solúveis, através do contato desse sólido com uma fase aquosa, que contém ácidos, bases ou agentes complexantes (Silva, 2018).

Figura 12 Rejeito na forma como foi disponibilizado.

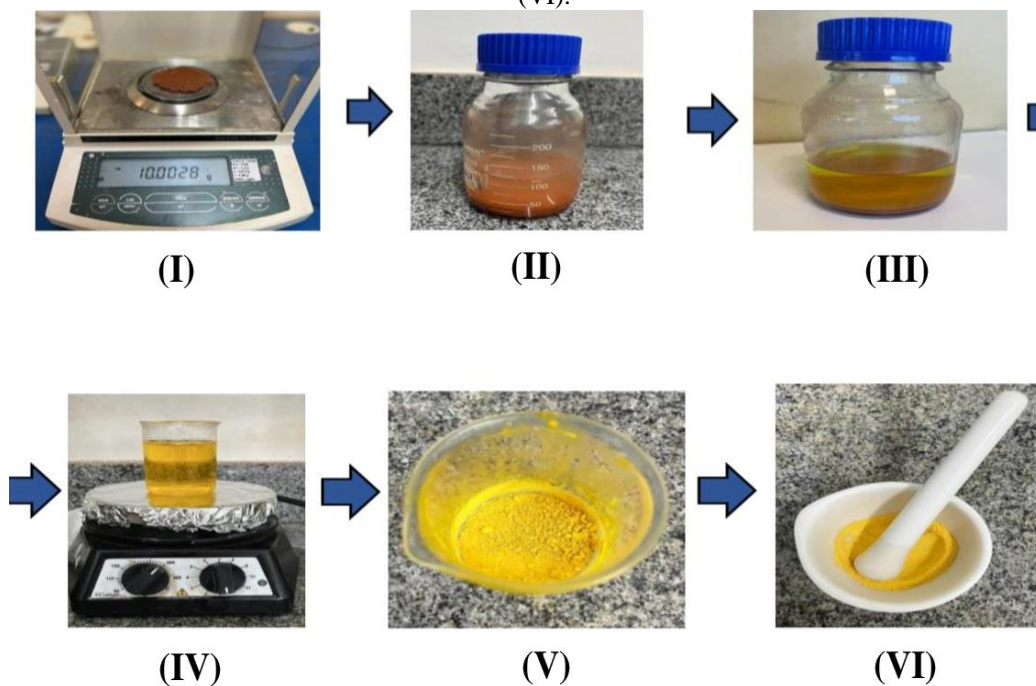


Fonte: A autora (2024).

3.2.2 RECUPERAÇÃO DE Al^{3+} E Fe^{3+} DO REJEITO DE BAUXITA POR MEIO DE UMA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Para a recuperação dos cátions metálicos trivalentes Al^{3+} e Fe^{3+} presentes no Rejeito de Bauxita (RB), utilizou-se uma metodologia similar à utilizada por Nascimento *et al.* (2022), a qual seguiu as seguintes etapas: (I) pesou-se 200 g do rejeito, (II) o material pesado foi transferido para um frasco Schott com tampa, e posteriormente, foi adicionado 2 L de uma solução aquosa de ácido clorídrico HCl $1\ mol\ L^{-1}$ e a solução resultante foi homogeneizada. (III) Posteriormente, o frasco Schott com a solução homogeneizada foi colocado na estufa a temperatura de $90\ ^\circ C$ por 12 h, (IV) filtrou-o, descartou o resíduo sólido e o líquido foi dividido em 10 béqueres diferentes de 100 mL, posteriormente foram levados para secagem em uma chapa de aquecimento na capela, (V) secou-o por aproximadamente 3 h a uma temperatura que variou entre 250 a $300\ ^\circ C$. (VI) Depois o material já seco foi macerado e reservado para análises de caracterização. Este método consistiu na lixiviação ácida dos íons $Al^{3+}_{(aq)}$ e $Fe^{3+}_{(aq)}$ presentes nos óxidos hidróxidos de alumínio e ferro contidos no rejeito, na qual obteve-se 20 g de material lixiviado, que corresponde a um rendimento de 10%. Na **Figura 13** observa-se as fases do processo de obtenção dos metais trivalentes.

Figura 13 Fases do processo de obtenção dos cátions metálicos trivalentes. Pesagem (I), Rejeito com ácido (II), Rejeito após retirada da estufa (III), Secagem (IV), Material seco (V) e Material macerado (VI).



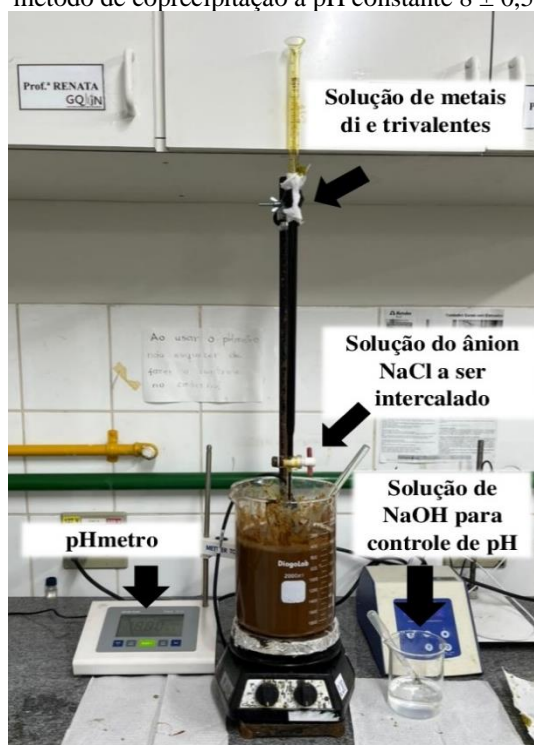
Fonte: A autora (2024).

3.3 Metodologia de Síntese dos HTLs

3.3.1 SÍNTESE DO HTL_{REFERÊNCIA}

A síntese de HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} foi realizada utilizando um método de coprecipitação em pH constante $8 \pm 0,5$. 500 mL de solução, contendo 2 mol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,5 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que contém cátions metálicos (Co^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3}). A razão molar é 2 do divalente para 1 do trivalente. Adicionando gota a gota à solução de cloreto de sódio NaCl ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) contendo o ânion a ser inserido. Durante toda a síntese, o pH constante de $8 \pm 0,5$ foi mantido com auxílio de solução alcalina de hidróxido de sódio, NaOH (1 mol L^{-1}) e agitação constante em temperatura ambiente. Na **Figura 14** pode ser visto o experimento utilizado para obtenção do HTL.

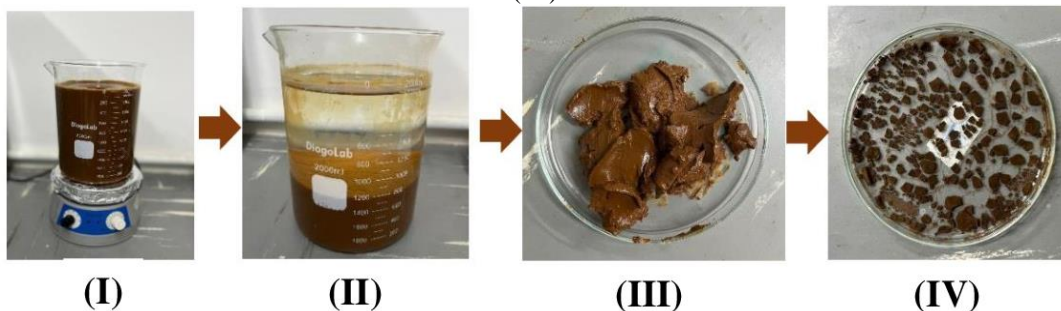
Figura 14 Experimento utilizado para a síntese de obtenção do HTL [Co-Al-Fe-Cl] REFERÊNCIA, pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$.



Fonte: A autora (2024).

Após adicionar a solução metálica, a solução alcalina continuou por 24 h em agitação, repousou por 24 h e depois o precipitado foi filtrado a vácuo, lavado e seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h, por fim macerado. O material final foi peneirado com auxílio de um dispositivo de análise granulométrica (malha 75 Tyler/Mesh) com tamanho de poro de 200 nm para padronização do tamanho das partículas. Na **Figura 15** pode-se observar fotografias correspondentes a cada etapa de síntese realizada: agitação (I), meio reacional após repouso (II), filtração a vácuo (III) e secagem (IV).

Figura 15 Agitação (I), meio reacional após repouso (II), filtração a vácuo (III) e secagem na estufa (IV).

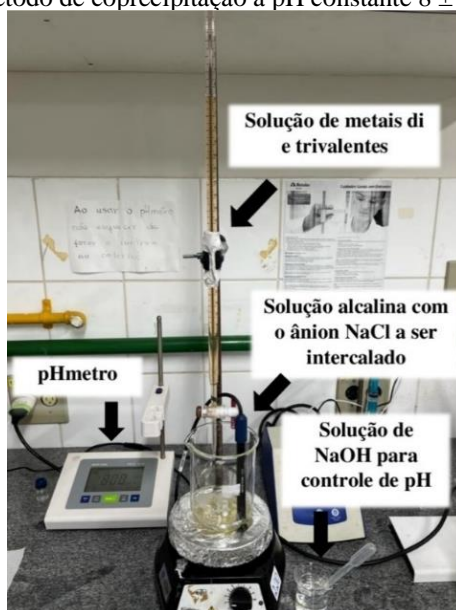


Fonte: A autora (2024).

3.3.2 SÍNTESE DO HTL_{REJEITO}

O HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} foi sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$. 20 g de massa lixiviada seca (contendo 0,0822 mol de alumínio Al^{+3} e 0,0132 mol de ferro Fe^{+3}) foi dissolvida em 250 mL de uma solução aquosa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,7632 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, essa solução contendo a razão molar 2 divalente:1 trivalente foi adicionada gota a gota à solução de 30 mL de NaCl ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando uma bureta de 25 mL. O pH foi mantido constante $8 \pm 0,5$ durante toda a síntese, com o auxílio de uma solução alcalina de hidróxido de sódio NaOH (3 mol L^{-1}) e sob agitação constante a temperatura ambiente. Na **Figura 16**, observa-se os equipamentos utilizados no experimento da síntese para a obtenção do HTL.

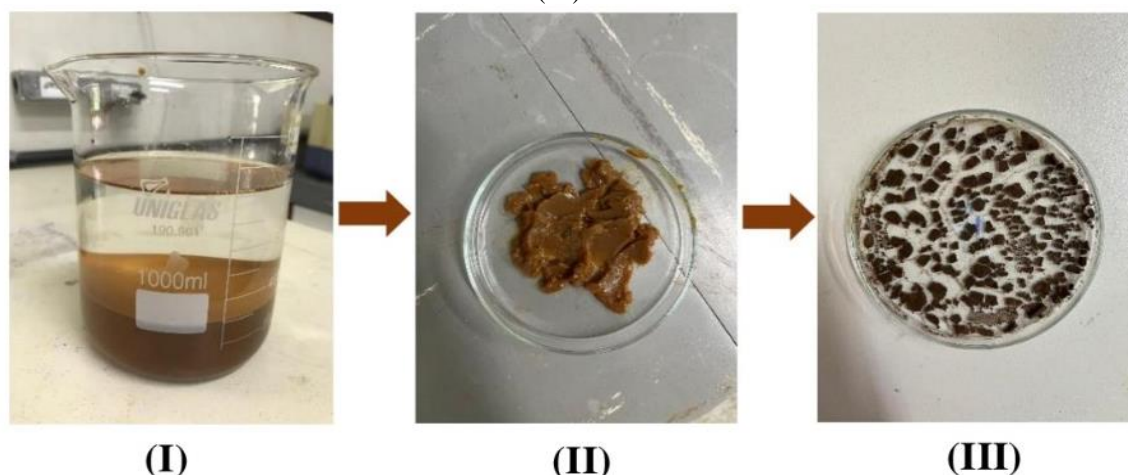
Figura 16 Equipamentos utilizados no experimento da síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO}, pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$.



Fonte: A autora (2024).

Após toda a solução de metais serem adicionadas na solução alcalina, a solução foi mantida em agitação por 24 h, repouso por 24 h, logo após, o precipitado foi filtrado a vácuo, lavado, seco na estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e macerado. O material final foi peneirado em um equipamento de análise granulométrica (malha 75 Tyler/Mesh) de abertura 200 nm, para padronizar o tamanho das partículas. Na **Figura 17** é possível verificar o processo de repouso (I), o material após a secagem a vácuo (II) e após a secagem na estufa (III).

Figura 17 Processo de repouso (I), o material após a secagem a vácuo (II) e após a secagem na estufa (III).



Fonte: A autora (2024).

4 CARACTERIZAÇÕES DO REJEITO DE BAUXITA E HTLS SINTETIZADOS

4.1 Caracterização por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na caracterização química do RB foi utilizado um espectrômetro de Fluorescência de Raio-X da marca Bruker modelo S8 Tiger. A análise do rejeito foi feita pelo método semiquantitativo, preparado como perolas fundidas: misturou-se 1 g da amostra com 10 g de fundente (tetraborato de lítio), adicionou-se ainda 4 gotas de brometo de lítio a 25% mv^{-1} . Transferiu-se a mistura para um cadinho de platina o qual foi colocado em uma máquina de fusão a gás (Vulcan de 4 estágios) onde acontece a fusão. Os equipamentos utilizados para preparação de pérola e posteriormente para análise de fluorescência estão localizados no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER-UFU) da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

4.2 Caracterização estrutural por Difração de Raio-X (DRX)

Um aparelho Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e comprimento de onda de 1,5418 Å (angström) com uma faixa de varredura (2θ) de 5 a 70 graus, velocidade de varredura de 2°min^{-1} , uma tensão de 30 kV e uma corrente de 30 mA, foi operado para obtenção dos padrões de difração de raio X do material, utilizado em estado sólido em

pó. O equipamento utilizado está localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-UFU).

4.3 Caracterização por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para se obterem os espectros vibracionais na região do infravermelho, utilizou-se o equipamento espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer na região compreendida entre 4000 e 320 cm^{-1} localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU. As análises das amostras dos HTLs foram preparadas no estado sólido em pó a partir do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

4.4 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Na caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado o equipamento Shimadzu modelo SSX-550 Super Scan, manuseado a 5, 10 e 20 kV, onde as amostras em pó foram colocadas em fita dupla face adesiva condutora e, antes das análises, foi colocado cobertura de ouro 10nm de espessura sobre as amostras, utilizando um SputterCoater, SCD modelo 50. As ampliações realizadas foram de 5, 10, 30 e 40 mil vezes.

4.5 Determinação da área superficial e da porosidade dos HTL [Co-Al-Fe-Cl] por Brunauer Emmett Teller (B.E.T)

Para determinação da área superficial e da porosidade de cada HTL, foi utilizado um equipamento NOVAtouch LX1 – Quantachrome. Onde as amostras foram pré-tratadas a vácuo numa temperatura de 90 °C por 4 h, com o intuito de limpar a superfície do material, eliminando umidade e outras substâncias existentes. Esta técnica caracteriza os poros e a área superficial de sólidos porosos usando N_2 (gás nitrogênio), a 77 K.

4.6 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos HTLs

A metodologia empregada para a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) de cada adsorvente neste estudo foi descrita por Regalbuto e Robles (2004), sendo denominada “experimento dos 11 pontos”. Para os ensaios foram adicionados 20,00 mg de adsorvente (HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} e HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO}) em alíquotas de 50,00 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0). O ajuste de pH foi realizado por meio da adição de soluções de HCl ou NaOH 0,1 molL⁻¹. Após 24 h de equilíbrio sob agitação, foi medido os pH finais das soluções. Os experimentos foram feitos em duplicata. O pH_{PCZ} foi definido pela média aritmética dos pontos e pela derivada da curva construída do pH inicial versus pH final.

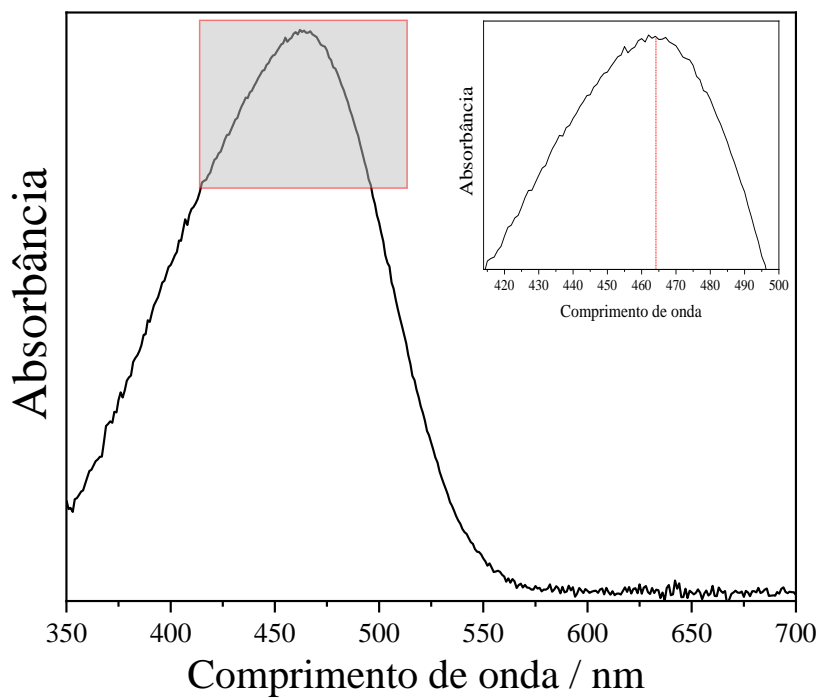
4.7 Quantificação da taxa de adsorção do corante Alaranjado de Metila

Uma curva de calibração foi construída para quantificar o corante a partir da leitura da absorvância máxima no comprimento de onda de 464 nm (**Figura 18**) no espectrofotômetro de UV- visível de marca Shimadzu. Obteve-se um comportamento linear para as concentrações de 2,5 mg L⁻¹ a 15 mg L⁻¹, com coeficiente de correlação (R²) de 0,9952, como mostra a **Figura 19**. A partir desta curva foi possível determinar a quantidade de corante adsorvida nos HTLs.

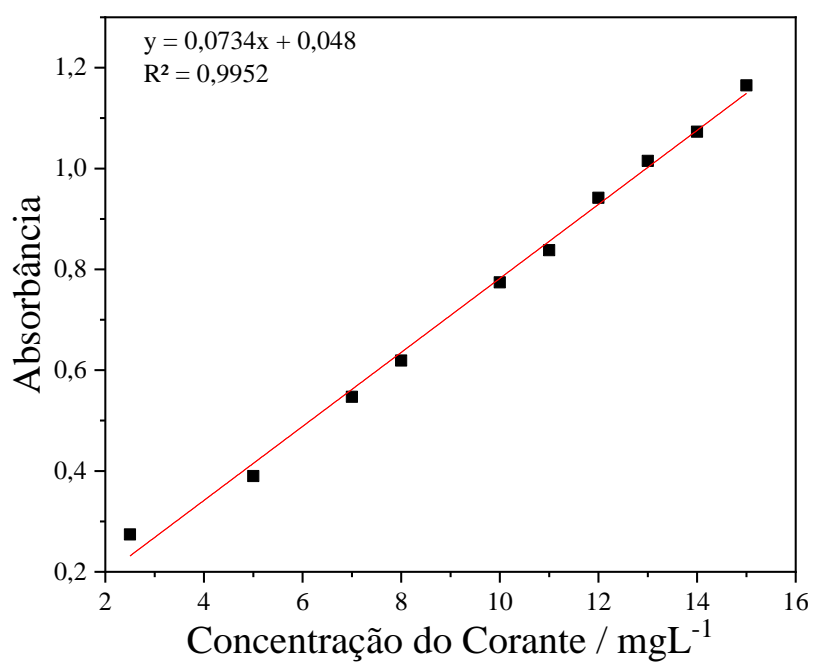
Equação da reta obtida na curva de calibração:

$$Y=ABS = 0,0734 \cdot (\text{concentração final do corante}) + 0,048$$

Equação 2

Figura 18 Máximo comprimento de onda do corante Alaranjado de Metila.

Fonte: A autora 2024.

Figura 19 Curva de calibração do corante Alaranjado de Metila na concentração de 2,5 ml L⁻¹ a 15 mg L⁻¹

Fonte: A autora (2024).

4.8 Ensaio de Tempo de Contato e Cinética de Adsorção

Neste experimento, foram investigados os tempos de 0 a 180 minutos para as massas de (10, 15 e 20 mg) de adsorvente (HTL) estudadas. Utilizou-se uma mesa agitadora a 150 rpm e, em erlenmeyer de 125 mL foi adicionado 50 mL de uma solução contendo 10 mg L^{-1} do adsorbato (AM), juntamente com o adsorvente a ser analisado, em $\text{pH } 7 \pm 0,5$ HTL_{REFERÊNCIA} e $\text{pH } 5 \pm 0,5$ para HTL_{REJEITO}, esses valores de pHs para ambos foram definidos baseado no ponto de carga zero de cada um. Após agitação filtrou-se a solução e coletou-se uma alíquota da amostra para posteriormente ser analisada em um espectrofotômetro de UV-visível. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, a fim de investigar a cinética de adsorção.

4.9 Isoterma de Adsorção

Para as isotermas de adsorção utilizou-se 50 mL de solução do AM em diferentes concentrações (30; 20; 15; 14; 13; 12; 11 e 10 mg L^{-1}) em $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$. Para o HTL_{REFERÊNCIA} (forma catiônica) as soluções foram mantidas em contato com 20 mg do HTL sob agitação de 150 rpm por 40 min (tempo de equilíbrio obtido no teste de contato), a massa de 20 mg foi utilizada pois esta foi a massa que apresentou um maior valor de taxa adsortiva quando realizado o teste de contato. Para o HTL_{REJEITO} utilizou $\text{pH } 5 \pm 0,5$ (forma catiônica) e neste, as soluções foram mantidas em contato com 15 mg do HTL sob agitação de 150 rpm por apenas 16 min (tempo de equilíbrio obtido), a massa de 15 foi utilizada devido ela ter apresentado melhores valores de taxa adsortiva nos testes de contato. O experimento foi realizado em quatro temperaturas diferentes (293, 303, 313 e 323 K). Após o tempo de equilíbrio, filtrou a solução e uma alíquota de cada amostra foi coletada para quantificação em um UV-visível no comprimento de onda de 464 nm onde ocorre a absorbância máxima (Figura 18).

4.10 Estudo dos Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram realizados a partir dos dados das isotermas, submetidos a quatro temperaturas diferentes (293, 303, 313 e 323 K), analisaram-se os

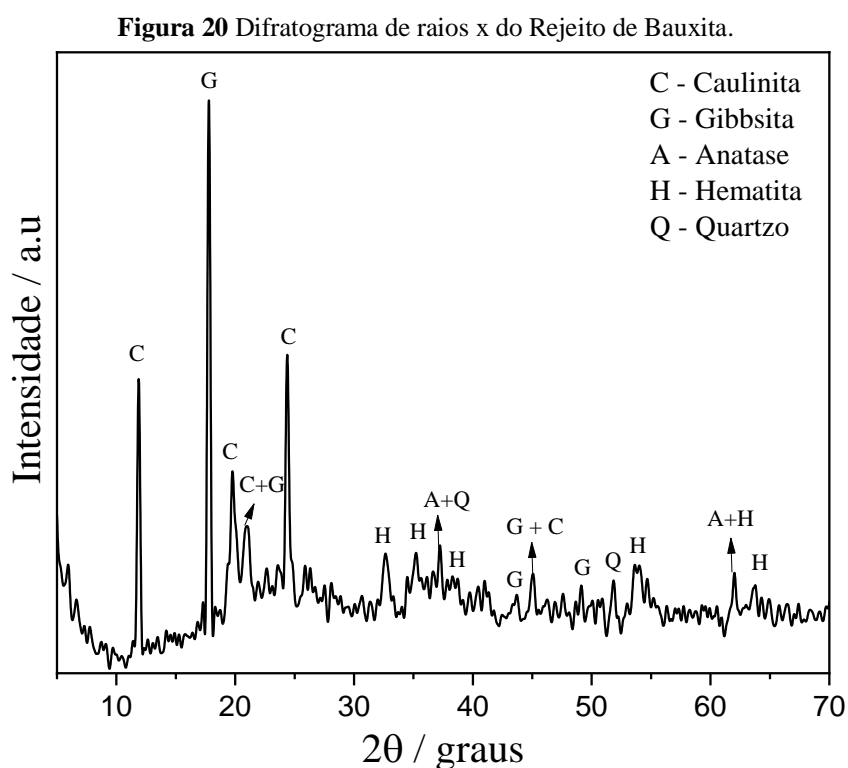
parâmetros Energia livre de Gibbs (ΔG°), Entalpia padrão (ΔH°) e Entropia padrão (ΔS°) para verificar o efeito da temperatura no processo adsorptivo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caraterizações dos materiais sintetizados

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO REJEITO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

No DRX do Rejeito de Bauxita apresentado na **Figura 20** foi possível verificar a presença de picos de difração característicos de caulinita (PDF 029-1488) onde estão presentes alumínio hidratado e sílica, gibbsita (PDF 029-0041) composta por hidróxido de alumínio, hematita (PDF 013-0534) composta por óxido de ferro, anatase (PDF 021-1272) composta por dióxido de titânio e quartzo (PDF 00-046-1045) composto por dióxido de silício (Nascimento et al., 2022).



Fonte: A autora (2024).

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Na análise de FRX, foi possível verificar a composição química do rejeito de bauxita, e quantidades de óxidos existentes na amostra de RB após lixiviação ácida. Observa-se também que os compostos predominantes após o processo de lixiviação ácida foram o óxido de alumínio (20,95%) e o óxido de ferro (5,27%), conforme mostrado na **Tabela 5**.

A composição da bauxita se associa à da gibbsita, entretanto, em sua maior parte formam uma mistura, contendo impurezas como sílica na forma de dióxido de silício (0,66%) cuja solubilidade é baixa na água (0,012 g em 100 g de água), óxido de ferro (5,27%), titânio (o qual foi identificado no DRX, mas não permaneceu após a lixiviação ácida, pois não apareceu na fluorescência de raios x) e outros elementos. A proporção dos óxidos de ferro determina a coloração da rocha. Segundo a literatura, os principais componentes da bauxita são a gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, boemita $\gamma\text{-AlOOH}$ e o diásporo $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, misturado com os dois óxidos de ferro (goethita e a hematita), além de caulinita, argila mineral e pequenas quantidades de TiO_2 anatase.

No estudo da síntese do HTL Mg-Fe-Al- NO_3 utilizando rejeito de bauxita da mina de Juriti, feito por Nascimento *et al.*, (2019), foi feita uma medida de Fluorescência de raios x somente antes da lixiviação ácida, as proporções encontradas para os elementos químicos existentes na amostra de rejeito foram: óxidos de ferro (Fe_2O_3) 52,165%, óxidos de alumínio (Al_2O_3) 14,129, dióxido de silício (SiO_2) 12,453, dióxido de titânio (TiO_2) 3,198 e a presença de outros compostos, mas em porcentagens abaixo de 0. Diante disso, pode-se concluir que a amostra de rejeito utilizada por Nascimento *et al.*, 2019, não têm as mesmas proporções dos óxidos obtidos na lixiviação do rejeito de bauxita deste estudo.

Tabela 5 Composição química do rejeito de bauxita:

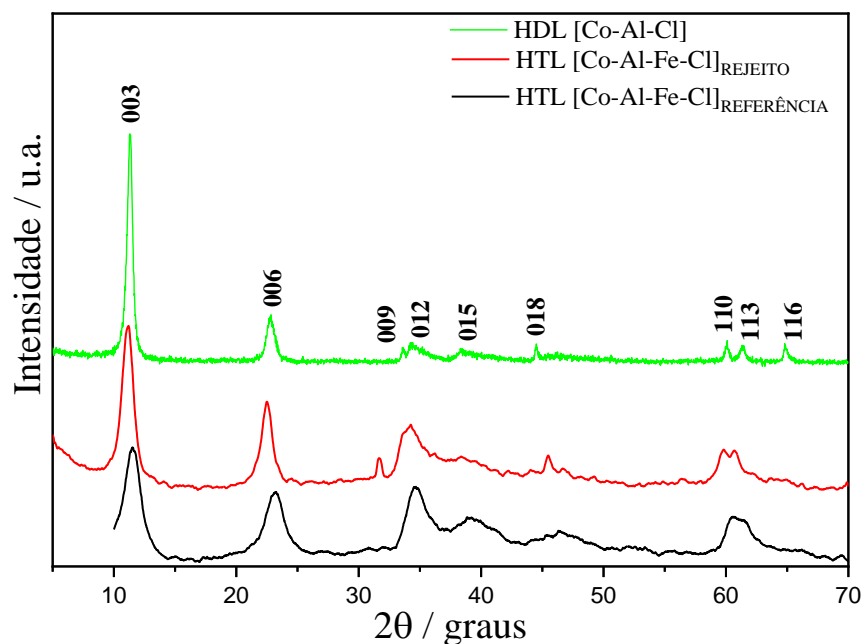
Composição Química	Fórmula Molecular	Porcentagem (%)
Dióxido de Silício	SiO_2	0,66
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	20,95
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	5,27

Fonte: A autora (2024).

5.1.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS HTLS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Na **Figura 21** estão mostrados os difratogramas de raios X para os HTLs [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} (cor preta) e [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} (cor vermelha), sintetizados mantendo a razão molar 2 de Co⁺² : 0,5 de Al⁺³ : 0,5 de Fe⁺³ para manter a relação de 2 do divalente para 1 do trivalente, e monitorando o pH em torno de $8,0 \pm 0,5$. Em ambos os DRX, observou-se a presença de picos de difração 2θ em torno de 11° , 22° , 34° , 38° , 60° e 61° correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (015), (110) e (113) sendo indexados à simetria romboédrica, grupo espacial R(-3)m, semelhantes à estrutura do tipo hidrotalcita de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS N°. 14-191). Os picos de difração obtidos pelos DRX dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] sintetizados a partir do Rejeito de Bauxita foram semelhantes ao do HDL [Co-Al-Cl] (coloração verde) sintetizado por Freitas (2017). Portanto, concluiu-se que o HTL [Co-Al-Fe-Cl] sintetizados a partir do Rejeito de Bauxita apresentou uma estrutura lamelar semelhante ao do HDL [Co-Al-Cl] e de acordo com a ficha cristalográfica da hidrotalcita, sugerindo um êxito na síntese pelo método de coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$ a partir do rejeito de bauxita da mineradora ALCOA.

Figura 21 Difratograma de raios x dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} sintetizados por coprecipitação a pH constante de $8,0 \pm 0,5$ juntamente com o DRX do HDL [Co-Al-Cl] (coloração verde) sintetizado por Freitas (2017).



Fonte: A autora (2024).

Na **Tabela 6** estão descritos os parâmetros de células unitárias dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl], da hidrotalcita e de HDLs estudados pelo grupo de pesquisa do LAETE e HTLs descritos na literatura. Os valores do espaçamento basal, d do plano (003), foram calculados pelo *software X'Pert HighScore Plus*, os quais estão relacionados ao tamanho e orientação do ânion na camada intermediária (OLFS et al., 2009).

O parâmetro (a) da célula unitária corresponde à distância entre os cátions metálicos dentro da camada semelhante à brucita, enquanto o parâmetro (c) está relacionado à espessura da camada semelhante à brucita e à distância entre as camadas (Velu et al., 1999).

Analisando os dados apresentados na Tabela 6, observa-se que os valores do espaçamento basal plano d (003), para os HTLs foram diferentes: [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} 7,6397 Å e [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} 7,8316 Å. O espaçamento basal para o [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} foi maior devido sua síntese requerer uma quantidade de mols de Al^{3+} (0,0822 mols) superior à de Fe^{3+} (0,0132 mols), levando-se em consideração as porcentagens de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 presentes na composição química do rejeito de bauxita. Esta maior quantidade de íons Al^{3+} na estrutura do HTL faz com que haja uma eletropositividade mais alta e como este íon é mais polarizante haverá uma maior interação com os ânions solvatados os quais ocuparão mais o espaço interlamelar do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} do que o do [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA}. O parâmetro c é decorrente desta mesma explicação do parâmetro d .

Os valores do parâmetro de célula unitária (a) do HTL_{REJEITO} foi um pouco maior do que para o HTL referência pois na síntese realizada para obter o HTL_{REJEITO} utilizou-se a razão molar de 2 de metal divalente para 1 de trivalente, mas levando-se em consideração as porcentagens de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 presentes na composição química do rejeito de bauxita, a quantidade de mols de Al^{3+} (0,0822 mols) é bem maior do que a de Fe^{3+} (0,0132 mols). Então, o íon Al^{3+} é mais polarizante devido a sua alta carga e baixo raio, o que leva a uma maior interação eletrostática com os grupos hidroxilas, resultando em ligações mais curtas e mais fortes do que o ferro. A consequência disso é uma menor distância de uma hidroxila localizada no vértice do octaedro em relação à outra vizinha, favorecendo as ligações hidrogênio e aumentando a distância de um metal posicionado no centro em relação ao outro metal do octaedro vizinho.

Ademais, os valores dos parâmetros de célula unitária de ambos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] sintetizados pelo método de co-precipitação a pH 8 apresentaram valores

semelhantes aos obtidos para a hidrotalcita, indicando a eficácia do método de síntese empregado.

Tabela 6 Parâmetros de célula unitária de HTLs sintetizados pelo grupo:

AMOSTRA	Espaçamento			Referência
	Basal / Å - $d(003)$	$a / \text{Å} \times 2 \times d(110)$	$c / \text{Å} \times 3 \times d(003)$	
HIDROTALCITA	7,7433	3,0700	23,2299	JCPDS 14-191
HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REJEITO}	7,8316	2,3953	23,4948	A autora (2023)
HTL [Co-Al-Fe-Cl] _{REFERÊNCIA}	7,6397	2,3351	22,9191	A autora (2023)
HDL [Co-Al-Cl]	7.7100	3.0704	23.1300	Silva, C. X. J. (2019)
HDL [Co-Al-Cl]	7,6533	3,0628	22,9600	Freitas, L.L (2017)
HTL [Co-Mg-Al-NO ₃]	7,75608	3,0786	23,26842	Hamad <i>et al.</i> , (2021)
HTL [Mg-Fe-Al-NO ₃]	8,09	3,09	24,27	Nascimento <i>et al.</i> , (2022)
HTL [Co-Mg-Al-Borato]	7,5	3,04	26,64	Miao <i>et al.</i> , (2021)
HTL [Cu-Mg-Al]	7,79	3,06	23,37	Bharali <i>et al.</i> , (2017)
HTL [Ni-Mg-Al-NO ₃]	7,87	3,07	23,7	Georgetti (2018)

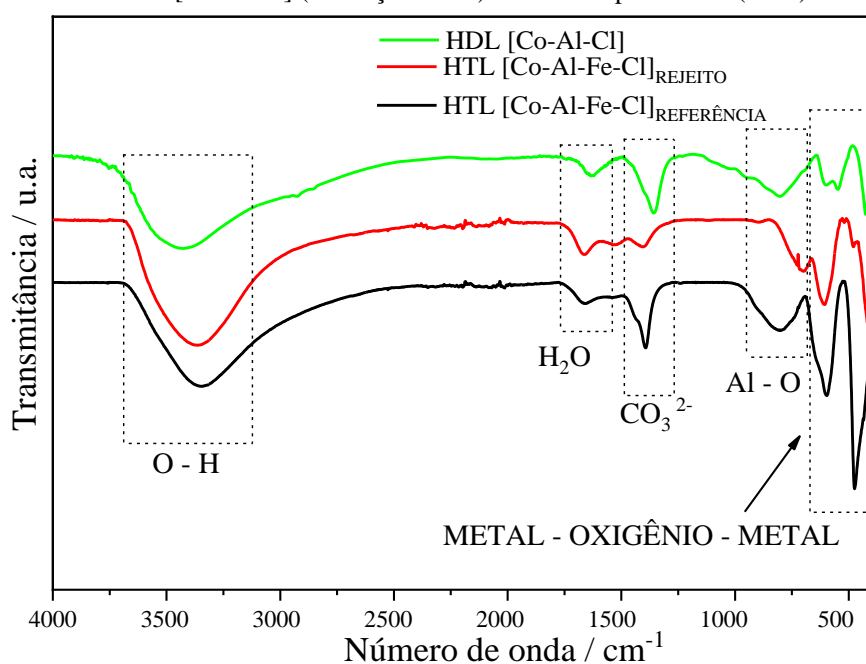
Fonte: A autora (2024).

5.1.4 CARACTERIZAÇÃO DE FTIR DOS HTLS ANTES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A **Figura 22** mostra os espectros de FT-IR de HTLs, HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} (cor vermelha) e HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} (cor preta) antes do processo de adsorção. Os comprimentos de onda de 3350 cm⁻¹ e 3340 cm⁻¹ correspondem às vibrações dos

grupos hidroxila em camadas envolvidos nas folhas octaédricas (M-OH, ou seja, Co-OH, Al-OH e Fe-OH) (Bhuvaneswari et al. , 2021b), o comprimento de onda dos dois HTLs em 1625 cm^{-1} , está relacionado à água de hidratação entre as camadas (Shabanian et al. 2020). As bandas em 1356 cm^{-1} e 1352 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico dos íons CO_3^{2-} , o que pode estar relacionado ao fato da síntese não ter sido realizada em sistema fechado e em atmosfera inerte (Freitas, 2017). Os picos próximos de 400 cm^{-1} a 800 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento e flexão do metal e do oxigênio (M-O), e a vibração do Al-O é próxima de 600 cm^{-1} a 800 cm^{-1} (Kang et al., 2022).

Figura 22 Espectros dos HTLs $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e $[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REJEITO}}$ juntamente com o FT-IR do HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$ (coloração verde) sintetizado por Freitas (2017).



Fonte: A autora (2024).

Tabela 7 Tipos de estiramentos vibracionais e número de onda presentes nos HTLs.

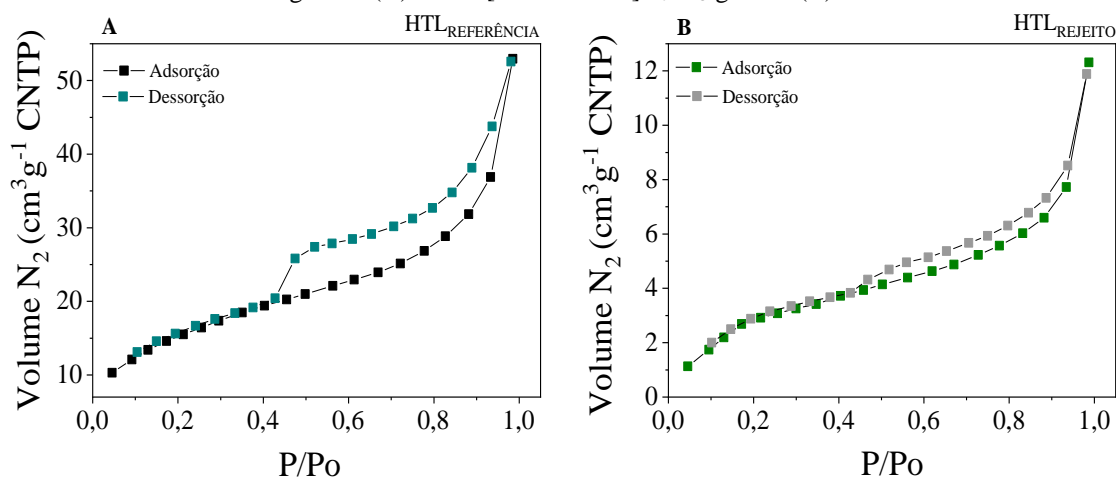
Banda	$[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$	$[\text{Co-Al-Fe-Cl}]_{\text{REJEITO}}$
	(cm^{-1})	(cm^{-1})
O – H	3340	3350
H ₂ O	1625	1625
Al – O	749	643

Fonte: A autora (2024).

5.1.5 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS HTLS [CO-AL-FE-CL] POR B.E.T

A **Figura 23** gráfico (A) HTL[Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} e gráfico (B) HTL[Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} mostram os dados das isotermas de adsorção e dessorção obtidos na análise de B.E.T, onde foi possível identificar as isotermas características de cada amostra de HTL analisada. Observou-se um aumento suave em baixa pressão que representa a formação de uma monocamada ou mesoporosidade e, uma melhora acentuada em pressão relativa (Neto *et al.*, 2021). Ambos os HTLs analisados se adequaram à isoterma do tipo IV e apresentaram uma histerese do tipo H₃. De acordo com Hostert 2013, a isoterma do tipo IV corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido e, a presença de histerese do tipo H₃ está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros com fenda. Isotermas desse tipo foram obtidas por Miao *et al.*, 2021 ao sintetizar uma HTL [Co-Mg-Al] intercalado com borato; Silva, (2023) ao sintetizar HDL do tipo [Mg-Al-NO₃] pelo método de coprecipitação seguido de um tratamento térmico e Nascimento *et al.*, 2022, ao sintetizar o HTL [Mg-Fe-Al-NO₃], utilizando os metais trivalentes do rejeito de bauxita, pelo método de coprecipitação a pH 12.

Figura 23 Isotermas de B.E.T das amostras de HTLs analisadas, para o HTL[Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} gráfico (A) e HTL[Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} gráfico (B).



Fonte: A autora (2024).

Os valores obtidos de cada amostra de HTL estão descritos na **Tabela 8**, observa-se que área superficial do HTL_{REFERÊNCIA} foi de 55,4341 (m² g⁻¹), enquanto que para o HTL_{REJEITO} obteve-se uma área superficial de 11,9708 (m² g⁻¹). Valores de áreas maiores

que as obtidas por Neto *et al.*, 2021, que obteve áreas de 4,09; 18,6; 7,16; 6,31 e 4,10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ em temperaturas de 68,8; 75; 90; 105 e 111,2 °C respectivamente, para HDL [Mg-Al- CO_3] sintetizado pelo método de coprecipitação em pH 10.

Os volumes de poros obtidos foram de (0,0632123 e 0,0155339 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) para o HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO} respectivamente. Os valores de diâmetro médio de poros foram de 3,0711 nm para o HTL_{REFERÊNCIA} e 3,8694 nm para o HTL_{REJEITO}, confirmando que o material é mesoporoso, uma vez que, o tamanho de diâmetros está na faixa de 2 nm $<\Phi < 50$ nm (Gregg; Sing, 1982), colaborando também com o tipo de isoterma obtida.

Tabela 8 Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras de HTLs.

Amostras	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
HTL _{REFERÊNCIA}	55,4341	0,0632123	3,0711
HTL _{REJEITO}	11,9708	0,0155339	3,8694

Fonte: A autora (2024).

5.1.6 DETERMINAÇÃO DO PH DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} é o valor de pH em que a adsorção de íons (H^+ e OH^-) é igual, ou seja, é onde as cargas estão em equilíbrio na superfície do HTL. Para um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície das partículas estão protonadas (carregada positivamente), e para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície estará desprotonadas (carregada negativamente) (PECO, 2020).

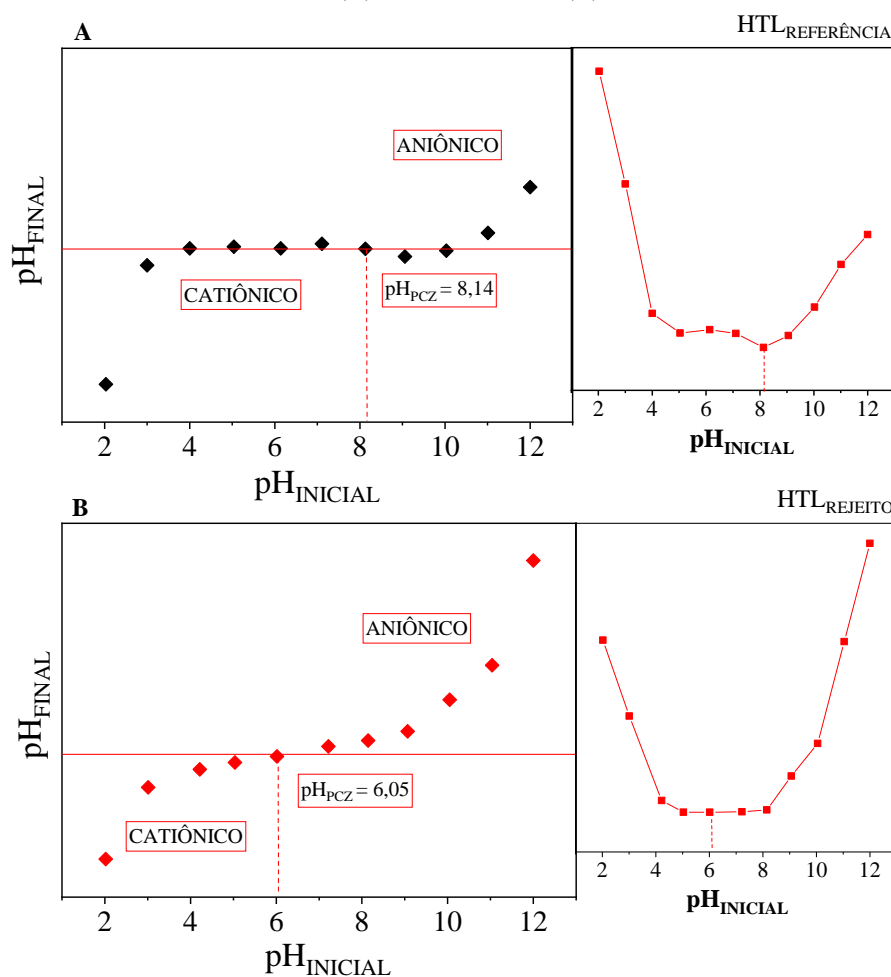
Como visto o pK_a do corante alaranjado de metila é 3,46, portanto de acordo com a equação de reação em equilíbrio da Figura 10, em valores de $\text{pH} > 3,46$ o corante está ionizado prevalecendo a sua forma aniônica (PREVIDELLO *et al.*, 2006).

Considerando-se que o corante alaranjado de metila é aniônico (possui carga negativa) buscou-se determinar a faixa de pH em que a carga do HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO} fosse positiva, favorecendo assim a adsorção do corante, utilizando valores de pH inferiores ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}), pois é onde o HTL se encontra na forma protonada.

Portanto, devido ao processo de adsorção ocorrer quando o adsorbato (corante) possuir um pH maior que o seu pK_a 3,46 (comportamento aniônico), o adsorvente HTL

[Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} possuir um pH menor que seu pH_{PCZ} 8,14 (comportamento catiônico) (**Figura 24** gráfico (A)) e, o HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} possuir um pH menor que seu pH_{PCZ} 6,05 (Figura 24 gráfico (B)), os testes de adsorção foram feitos em $pH 7,0 \pm 0,5$ e $pH 5,0 \pm 0,5$. O pH sendo neutro favorece o tratamento em unidades de tratamento de efluentes pois economiza com reagentes e tempo para a correção de pH e também no lançamento do efluente no meio ambiente, pois de acordo com a resolução CONAMA N° 430 de 2011, a faixa de pH considerada ideal para lançamento de efluentes é de 5,00 a 9,00.

Figura 24 Valores de pH inicial versus pH final para definição do pH do ponto de carga zero para os HTLs, sendo (A) HTL_{REFERÊNCIA} e (B) HTL_{REJEITO}.



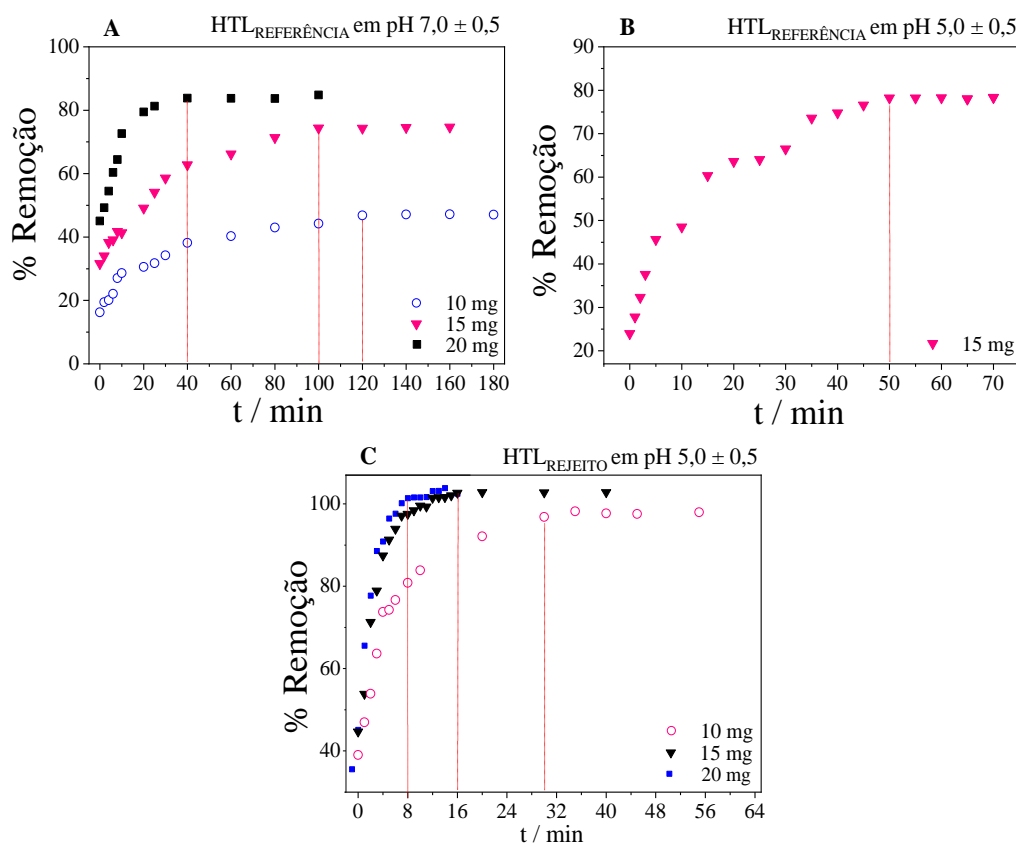
Fonte: A autora (2024).

5.2 Estudo dos modelos cinéticos de adsorção do corante pelos HTLs

Os testes realizados neste experimento foram feitos em duplicatas, os valores de absorvância foram obtidos por meio da média das leituras de absorvância realizadas no UV-visível a 464 nm.

Com os resultados do teste de contato utilizando as massas de HTL_{REFERÊNCIA} em pH $7,0 \pm 0,5$ e HTL_{REJEITO} em pH $5,0 \pm 0,5$ calculou-se a porcentagem de remoção do alaranjado de metila e suas respectivas capacidades adsortiva, para isso utilizou-se as fórmulas numéricas descritas na Equação 2 e 3. Como o pH estudado para o HTL_{REJEITO} foi $5,0 \pm 0,5$, foi feito um teste de contato utilizando o HTL_{REFERÊNCIA} em pH $5,0 \pm 0,5$ somente para efeito comparativo, os dados obtidos estão nas Tabela 13 - 19 que se encontra no apêndice e **Figura 25**.

Figura 25 Remoção do AM (10 mg L^{-1}) em diferentes tempos com massas de 10, 15 e 20mg de HTL_{REFERÊNCIA} (A) em pH $7,0 \pm 0,5$; 15 mg de HTL_{REFERÊNCIA} (B) pH $5,0 \pm 0,5$; massas de 10, 15mg de HTL_{REJEITO} (C) pH $5,0 \pm 0,5$ e 20mg de HTL_{REJEITO} (D) pH $5,0 \pm 0,5$.



Fonte: A autora (2024).

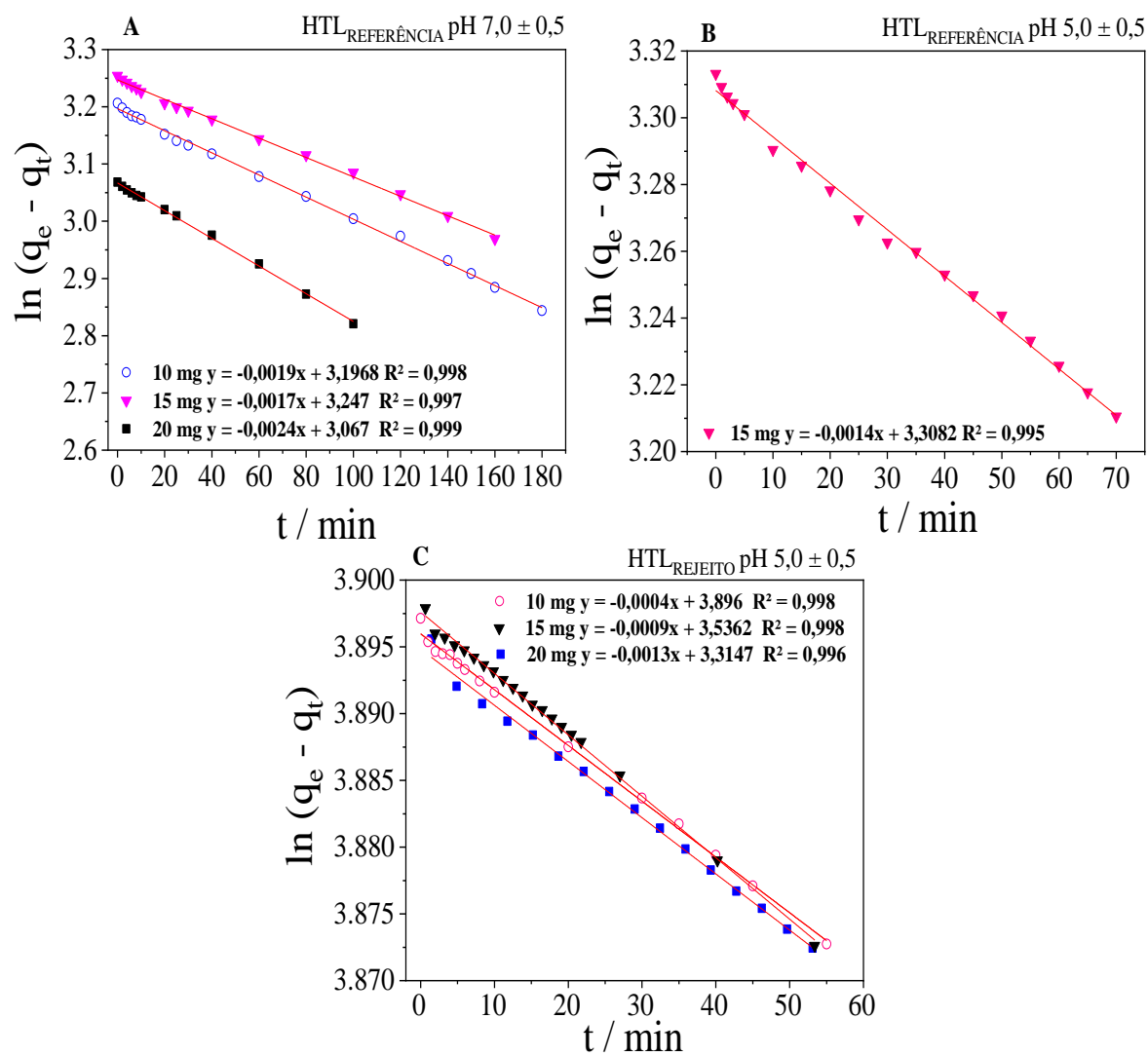
Nos gráficos da **Figura 25** (análise do tempo de contato) observa-se que a capacidade adsortiva aumentou rapidamente nos primeiros minutos à medida que

aumentou a massa de HTL. Logo após torna-se mais lento e quase inalterado indicando que o equilíbrio foi alcançado, para o HTL_{REFERÊNCIA} utilizando as massas de 10, 15 e 20 mg em pH $7,0 \pm 0,5$, obteve-se uma capacidade adsortiva de $23,41 \text{ mg g}^{-1}$ em 120 minutos; $24,79 \text{ mg g}^{-1}$ em 100 minutos; $20,96 \text{ mg g}^{-1}$ em 40 minutos respectivamente. Quando mudou o pH para $5,0 \pm 0,5$, foi possível obter uma capacidade adsortiva de $26,05 \text{ mg g}^{-1}$ em 50 minutos. Para o HTL_{REJEITO} utilizando a massa de 10 mg em 30 minutos quando tendeu ao equilíbrio obteve uma capacidade adsortiva de $45,57 \text{ mg g}^{-1}$, para a massa de 15 mg em 16 minutos obteve-se uma capacidade adsortiva de $33,05 \text{ mg g}^{-1}$, já para a massa de 20 mg não foi possível obter um bom resultado, já que a adsorção aconteceu muito rápido e não teve como controlar o processo, uma vez que, a quantidade de adsorvente foi grande. Comparando os resultados é possível observar que, o HTL_{REFERÊNCIA} quando trabalhado em pH ácido teve um aumento na sua capacidade adsortiva e, o tempo de equilíbrio alcançado foi diminuído pela metade. O HTL_{REJEITO} mostrou-se mais eficiente quando comparado ao HTL_{REFERÊNCIA} nos dois pHs investigados, tendo um tempo de equilíbrio menor e alcançando capacidades adsortivas maiores. Isto ocorreu pois no HTL_{REJEITO} há uma maior quantidade de íons Al^{3+} (devido à composição da bauxita e levando-se em consideração a razão de 2 mols de divalente para 1 mol de trivalente metálico) do que no HTL_{REFERÊNCIA}. O alumínio geralmente apresenta hibridação sp^3 nos complexos, o que leva a uma distribuição mais eficiente das cargas ao redor do núcleo, enquanto o ferro com sua variedade de estados de oxidação e geometria, pode não favorecer a mesma extensão de ligação em sua coordenação. Então essa carga positiva líquida das lamelas do HTL_{REJEITO} favorece mais a adsorção do corante ionizado do que o HTL_{REFERÊNCIA}.

Ademais, quanto menor o pH usado no ensaio, uma adsorção mais efetiva ocorre, pois o HTL vai estar mais protonado, facilitando assim, a interação com mais espécies ionizadas do corante em virtude da atração eletrostática. Esse mesmo resultado foi obtido por Yadav *et al.*, 2022, na adsorção do alaranjado de metila pelo HDL [Mg-Al-NO₃], obteve-se maior capacidade de adsorção em meio ácido, máximo em pH 5,0 a porcentagem de remoção aumentou de 89% para 98,22%.

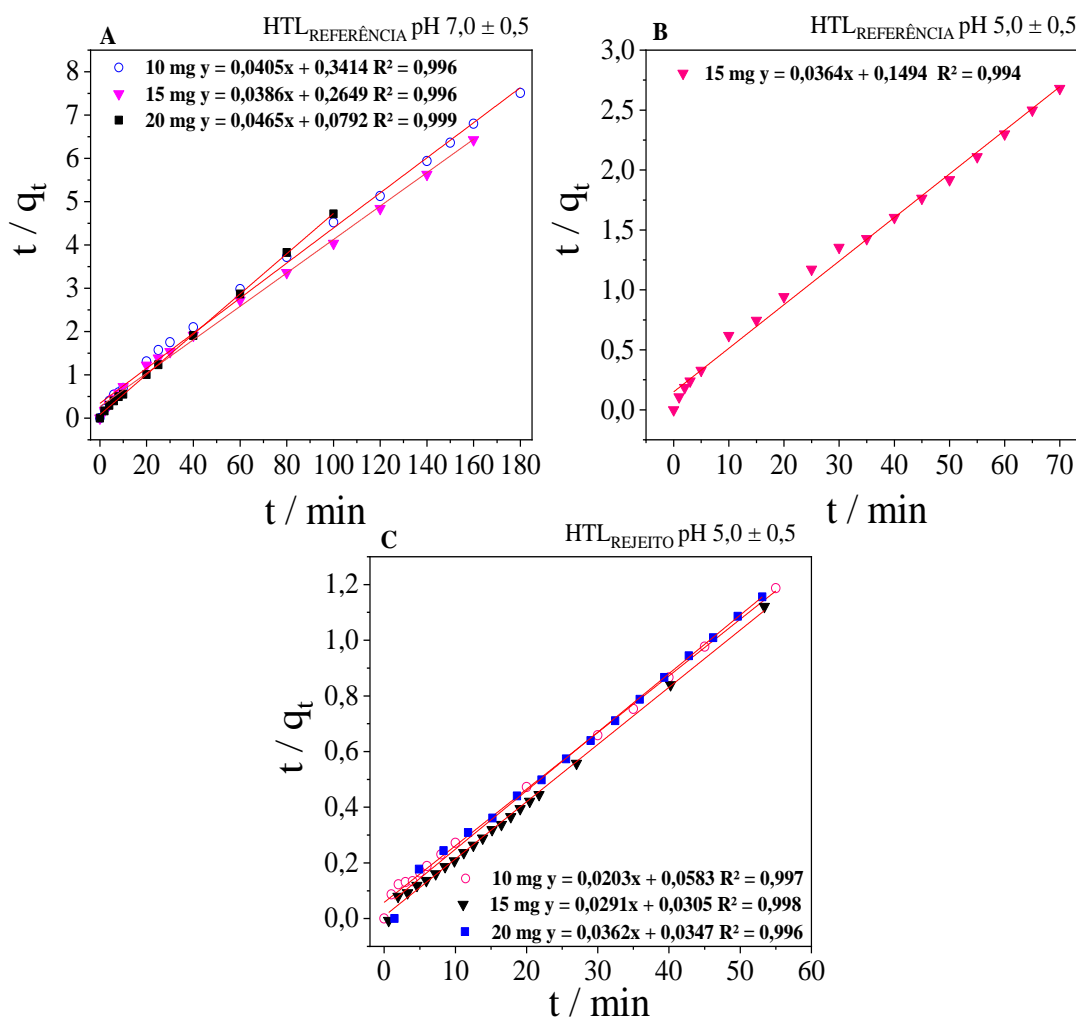
A partir da Equação 4 e 5 e dos dados obtidos nas **Tabelas 13 a 19** que se encontra no apêndice, plotou-se os gráficos de pseudo-primeira ordem (**Figura 26**) e pseudo-segunda ordem (**Figura 27**) para as massas de 10, 15 e 20 mg. A avaliação dos modelos foi realizada comparando os coeficientes de correlação (R^2), o qual se ajusta melhor para valores mais próximo de 1, obtidos os valores comparou-se os modelos **Tabela 9**.

Figura 26 Pseudo-primeira ordem (A) HTL_{REFERÊNCIA} em pH 7,0 ± 0,5, (B) HTL_{REFERÊNCIA} em pH 5,0 ± 0,5 e (C) HTL_{REJEITO} em pH 5,0 ± 0,5.



Fonte: A autora (2024).

Figura 27 Pseudo-segunda ordem (A) HTL_{REFERÊNCIA} em pH 7,0 ± 0,5, (B) HTL_{REFERÊNCIA} em pH 5,0 ± 0,5 e (C) HTL_{REJEITO} em pH 5,0 ± 0,5.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 9 Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem para a adsorção do AM pelos HTLs.

HTL	Massa	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	Mg	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	R^2
HTL _{REFERÊNCIA}	10	0,0019	0,998	0,0048	0,996
pH 7,0 ± 0,5	15	0,0017	0,997	0,0056	0,996
	20	0,0024	0,999	0,0273	0,999
HTL _{REFERÊNCIA}	Mg	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	R^2
pH 5,0 ± 0,5	15	0,0014	0,995	0,0089	0,994
	Mg	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	R^2

HTL_{REJEITO}	10	0,0004	0,998	0,0071	0,997
	15	0,0009	0,998	0,0278	0,998
	20	0,0013	0,996	0,0383	0,996

Fonte: A autora (2024).

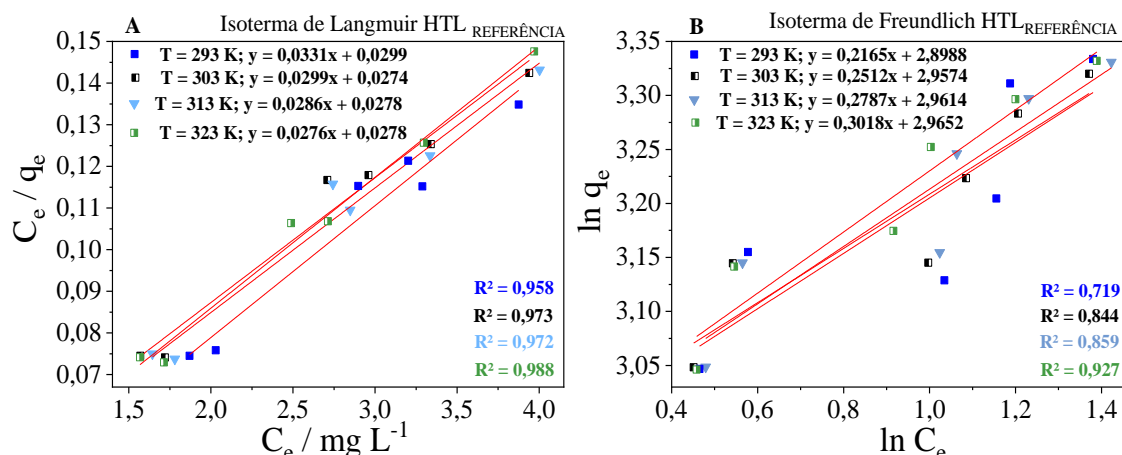
Analisando os valores da **Tabela 9**, observou-se que os valores das constantes de adsorção para a cinética de Pseudo-primeira ordem (k_1) foi praticamente a mesma para as diferentes massas de HTLs investigadas. Já o valor da taxa de adsorção k_2 para a cinética de Pseudo-segunda ordem aumentou à medida que a massa de HTL foi aumentada, pois neste caso a velocidade da reação é dependente do número de sítios desocupados do adsorvente elevado ao quadrado. Então, a massa de 20 mg foi a que apresentou o maior valor de k_2 ($0,0273 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) no teste utilizando o HTL_{REFERÊNCIA} sendo a selecionada para a realização dos ensaios isotérmicos e termodinâmicos para este HTL. Já para o HTL_{REJEITO} a massa de 15 mg foi a escolhida, devido o valor de k_2 ($0,0278 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) ser quase idêntico ao obtido pelo HTL_{REFERÊNCIA} e por ter apresentado maiores valores de capacidades adsorptivas quando comparado com a massa de 20 mg de HTL_{REJEITO} utilizado.

Os valores apresentados na **Tabela 9**, demonstram que os resultados obtidos se ajustaram tanto para o modelo de pseudo-primeira ordem quanto para o pseudo-segunda ordem, devido a existência de diversos grupos funcionais na molécula do corante, os quais poderão interagir com os sítios ativos do adsorvente por meio de ligações fracas relacionadas às forças de Van Der Waals e, também, por ligações covalentes entre o adsorvente e o adsorbato.

5.3 Estudo dos modelos isotérmicos e termodinâmicos de adsorção do corante pelos HTLs

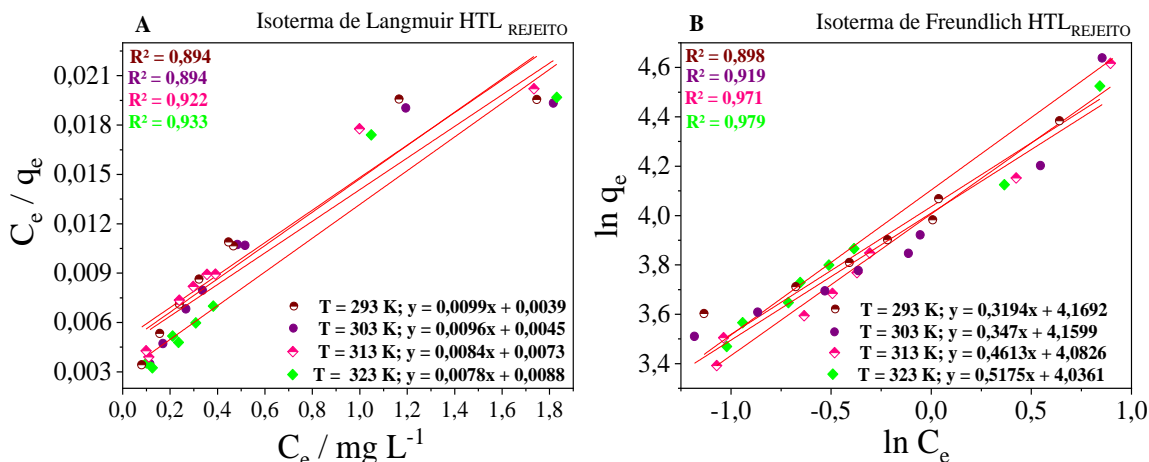
Para melhor compreensão do processo de adsorção, os dados obtidos no equilíbrio de adsorção foram adaptados aos modelos matemáticos adsorptivos, modelo de Langmuir (Equação 7) e modelo de Freundlich (Equação 9). Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas estudadas de ambos os modelos estão representados nas **Figuras 28 e 29** os HTLs.

Figura 28 Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para o HTL_{REFERÊNCIA} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.



Fonte: A autora (2024).

Figura 29 Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) HTL_{REFERÊNCIA} e isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) HTL_{REJEITO} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.



Fonte: A autora (2024).

Com os testes das isotermas pôde-se observar os coeficientes de correlação, capacidade máxima de adsorção (Q_{max}), valores de K_L , K_F , valores de n e valores de $1/n$ (Tabela 10). Observou-se que os melhores ajustes foram em temperatura de 323 K para ambos os HTLs. Em temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K para o HTL_{REFERÊNCIA} OS coeficientes de correlação mais altos foram obtidos para o modelo de Langmuir quando comparados aos de Freundlich, indicando que a molécula do AM se liga fortemente ao sítio ativo disponível formando uma monocamada, possuindo assim sítios ativos limitados, dessa forma, quando todos os sítios do HTL_{REFERÊNCIA} estiverem preenchidos não ocorre mais adsorção. Esse resultado de melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir também foi obtido por Yadav *et al.*, (2022), ao utilizar o HDL [Mg-Al-NO₃] na adsorção do alaranjado de metila (em pH 5; 40 a 100 mgL⁻¹ de corante,

volume de 50 mL), se adequou a isoterma de Langmuir, obtendo capacidade máxima de adsorção de 583,109 mg g⁻¹.

Analisando os gráficos isotérmicos para o HTL_{REJEITO}, observou-se que os coeficientes de correlação mais altos foram obtidos para o modelo de Freundlich quando comparado ao modelo de Langmuir, indicando interações fracas formando multicamadas. Este mesmo resultado de melhor ajuste foi obtido por Silva (2023), quando sintetizou um HDL do tipo [Mg-Al-NO₃], pelo método de co-precipitação seguido de tratamento térmico, extraíndo o metal trivalente Al⁺³ de resíduos de alumínio gerados numa fábrica de produção de esquadrias, por meio de uma lixiviação básica. Aplicando o HDL sintetizado na adsorção do alaranjado de metila (pH 5,0; 4,0 g L⁻¹ de HDL; 20 mL e solução nas concentrações de 25 a 600 mg L⁻¹; 60 minutos a 150 rpm em temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C). Os resultados obtidos foram aplicados aos modelos isotérmicos, onde o melhor ajuste foi a isoterma de Freundlich, a adequação dos modelos foi avaliada com base coeficientes de correlação e nos valores de erro relativo obtido.

Os resultados de valores de n mostraram que a adsorção é favorável pois obteve-se valores maiores que 1 e menor que 10 para ambos os HTLs. Os valores da capacidade máxima de adsorção (q_{máx}) para o HTL_{REFERÊNCIA} foram de 30,211 ±1,72; 33,333 ±0,16; 34,965 ±0,66 e 36,101 ±18,05 mg g⁻¹, para o HTL_{REJEITO} foram de 101,010 ±6,05; 104,167 ±4,47; 119,048 ±2,97 e 128,205 ±7,55 mg g⁻¹, em temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K, respectivamente, sugerindo que, o aumento da temperatura favoreceu a capacidade de adsorção, indicando um processo de adsorção endotérmico para ambos os HTLs. Esse mesmo comportamento com a temperatura foi verificado por Miao et al (2021) utilizando o HTL (Co-Mg-Al) com o ânion borato calcinado, com concentração de solução do corante 150 mg L⁻¹, 10 mg do HTL, tempo de equilíbrio de 6 h, em temperaturas de 298 a 313 K e pH que variou de 4,0 – 11,00. Constatou-se que à medida que o pH aumenta a porcentagem de remoção diminui, devido a maior interação eletrostática entre as partículas em meio ácido. Neste estudo da literatura a adsorção se ajustou melhor a isoterma de Langmuir, implicando um processo adsorptivo de monocamada, atingindo uma capacidade máxima de adsorção de 990,1 mg g⁻¹, quando aplicado os resultados nos parâmetros termodinâmicos obteve-se valores de ΔS° positivos (0,3329 JK⁻¹ mol⁻¹), valores de ΔG° negativos (-3,714; -5,379; -7,043 e -8,708 nas temperaturas de 298, 303, 308 e 313 K respectivamente) e ΔH positivo (95,54 KJ mol⁻¹) implicando um processo endotérmico.

Tabela 10 – Ajuste dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM em HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO} HTL_{REFERÊNCIA} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.

Amostras	Modelo	Parâmetros	Temperatura (K)				
			293	303	313	323	
[Co-Al-Fe-CI] REFERÊNCIA	Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	30,211 ±1,72	33,333 ±0,16	34,965 ±0,66	36,101 ±18,05	
		K_L (L mg ⁻¹)	1,107	1,095	1,029	1,000	
		R^2	0,958	0,973	0,972	0,988	
	Freundlich	K_F (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})	18,151	19,248	19,325	19,399	
		N	4,619	3,981	3,588	3,314	
		1/n	0,2165	0,2512	0,2787	0,3018	
		R^2	0,719	0,844	0,859	0,927	
	HTL	Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	101,010 ±6,05	104,167 ±4,47	119,048 ±2,97	128,205 ±7,55
			K_L (L mg ⁻¹)	2,538	2,133	1,151	0,886
R^2			0,894	0,894	0,922	0,933	
[Co-Al-Fe-CI] REJEITO	Freundlich	K_F (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})	64,664	64,065	59,299	56,605	
		N	3,131	2,882	2,168	1,932	
		1/n	0,3194	0,3470	0,4613	0,5175	
		R^2	0,898	0,919	0,971	0,979	

Fonte: A autora (2024).

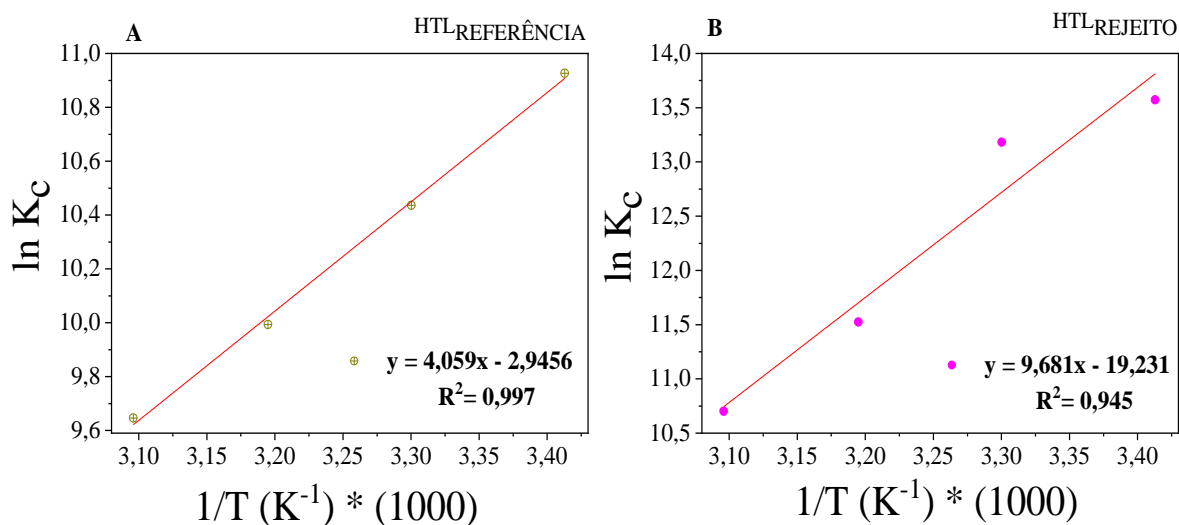
Os resultados obtidos nos testes isotérmicos foram aplicados aos parâmetros termodinâmicos, a fim de se confirmar o processo adsorptivo de ambos os HTLs. Para isso calculou-se a energia livre de Gibbs (ΔG°) (Equação 10), enquanto a variação entalpia (ΔH°) e a variação entropia (ΔS°) são determinadas a partir da inclinação e a interceptação da equação de Van't Hoff ($\ln K_c$ versus $1/T$) (Equação 11) (Figura 30) para o HTL_{REFERÊNCIA}.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°) a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°). Os valores de (ΔG°) foram

menores do que 0, confirmando a espontaneidade e viabilidade do processo de adsorção e que o sistema não ganha energia de uma fonte externa (TERTULINO, 2019; CHEN *et al.*, 2011). Neste trabalho observou-se valores de ΔG° negativos (-26,616; -26,289; -26,006 e -25,904 KJ mol⁻¹; -33,062; -33,206; -29,991 e -28,740 KJ mol⁻¹ nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K para HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO}, respectivamente) indicando uma adsorção espontânea. No entanto, apesar da variação de entalpia ΔH° nos ensaios termodinâmicos ter sido negativa para ambos os HTLs (-0,034 KJ mol⁻¹ e -0,080 KJ mol⁻¹) indicando um processo exotérmico, estes resultados não foram condizentes com os obtidos nos testes isotérmicos, nos quais o valor de q_{\max} aumentou com o acréscimo na temperatura. Essa discordância entre os dados dos ensaios realizados, ocorreu provavelmente devido às concentrações investigadas do corante estarem muito próximas nos ensaios termodinâmicos realizados. Portanto, esta faixa de concentração do corante usada nos ensaios termodinâmicos (10, 11, 12, 13, 14,15, 20 e 30 mgL⁻¹) não foi adequada para a obtenção do parâmetro correto de ΔH° para este sistema de adsorvente/adsorbato.

Segundo Nascimento *et al.*, (2014), valores de ΔH° menores do que 25 KJ mol⁻¹, sugerem uma fisissorção. Tendo isso em vista, como os valores de ΔH° para ambos HTL_{REFERÊNCIA} (-0,034 KJ mol⁻¹) e HTL_{REJEITO} (-0,080 KJ mol⁻¹) apresentaram uma magnitude inferior a 25 KJ mol⁻¹, indicaram o predomínio da adsorção física. A variação de entropia $\Delta S^\circ < 0$ (-24,49 JK⁻¹ mol⁻¹ e -159,90 JK⁻¹ mol⁻¹ para HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO} respectivamente), sugeriu uma diminuição do grau de liberdade entre as espécies adsorvidas (Silva, 2018).

Figura 30 Parâmetros termodinâmicos de adsorção do AM pelo HTL_{REFERÊNCIA} (A) e HTL_{REJEITO} (B) HTL_{REFERÊNCIA} nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.



Fonte: A autora 2024.

Tabela 7 Parâmetros termodinâmicos para adsorção do AM pelo HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO}.

Amostras	Temperatura (K)	K _c	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	R ²
HTL [Co-Al-Fe-CI] REFERÊNCIA	293	5,57x10 ⁴	-26,616	-0,034	-24,49	0,997
	303	3,40x10 ⁴	- 26,289			
	313	2,19x10 ⁴	-26,006			
	323	1,55x10 ⁴	- 25,904			
HTL [Co-Al-Fe-CI] REJEITO	293	7,83x10 ⁵	-33,062	-0,080	-159,90	0,945
	303	5,30x10 ⁵	-33,206			
	313	1,01x10 ⁵	-29,991			
	323	4,44x10 ⁵	-28,740			

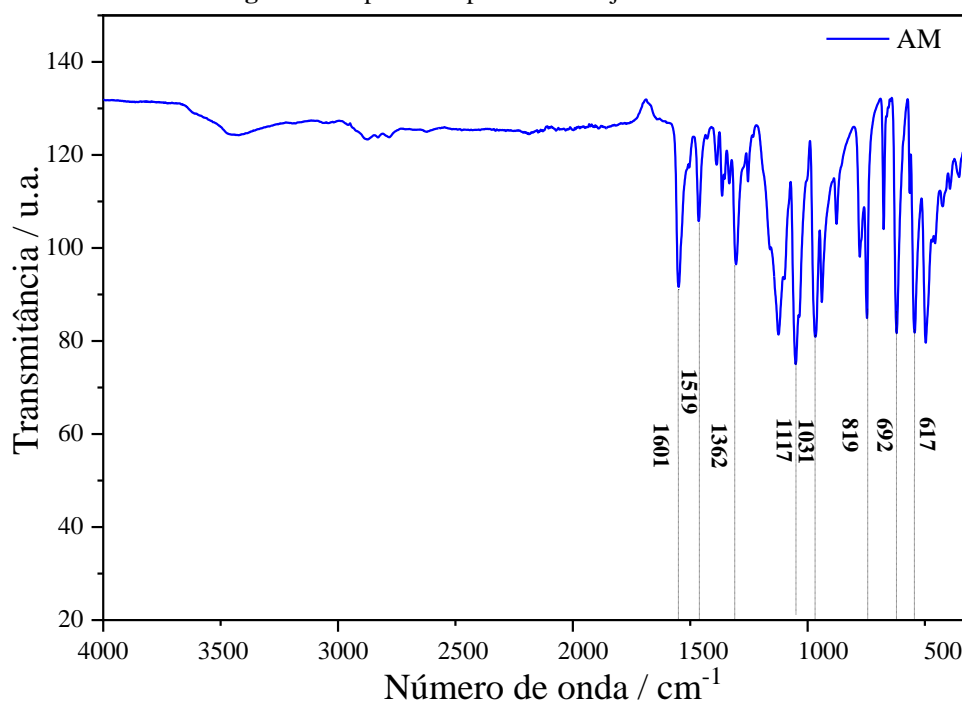
Fonte: A autora 2024.

5.4 Caracterização de FT-IR após o processo de adsorção do corante pelos HTLs

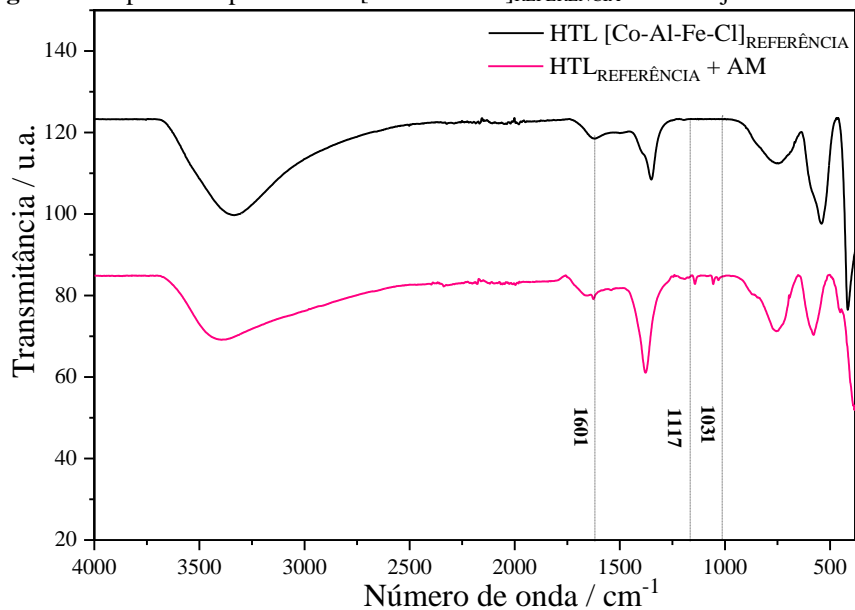
Após o processo de adsorção foi realizada análise de FT-IR do AM e do corante HTL_{REFERÊNCIA} + AM. No espectro vibracional (Fig. 31), bandas atribuídas à ligação –C=C– foram observadas em 1601 cm⁻¹, ligação N=N em 1519 cm⁻¹ e 1362 cm⁻¹ bandas e ligações (C–C e C=C dos anéis). Em 1117 cm⁻¹, a banda é atribuída à ligação (C–N); no comprimento de onda 1031 cm⁻¹, a banda é atribuída ao SO₃⁻ esticado simetricamente; no comprimento de 819 cm⁻¹, a banda é atribuída à ligação (C–CH dos anéis), as bandas com comprimentos de 692 cm⁻¹ e 617 cm⁻¹ são atribuídas à ligação (C–H dos anéis) (Marangoni 2009, apud Zimmermann, 2014). Na **Figura 31** observa-se o aparecimento de bandas características do corante, a banda em 1601 cm⁻¹ atribuída à ligação –C=C– e a banda em 1117 cm⁻¹ é atribuída à ligação (C–N) e, em 1031 cm⁻¹, está localizada uma banda atribuída ao estiramento simétrico do SO₃⁻. Na **Figura 32** observa-se o aparecimento de novas bandas, que podem ser atribuídas ao corante, no comprimento de onda em 1609 cm⁻¹ o surgimento dessa banda pode ser atribuído a ligação –C=C–, a qual é observada no espectro vibracional do corante em 1601 cm⁻¹. Em 1519 cm⁻¹ está a banda

característica da ligação N=N, em 1351 cm^{-1} notou-se uma intensidade maior do pico, podendo está relacionada as ligações C–C e C=C dos anéis. A banda em 1120 cm^{-1} é atribuída a ligação C–N, em 1031 cm^{-1} nota-se a presença de uma banda que está relacionada ao estiramento simétrico do SO_3^- . Após a adsorção do corante pelo HTL_{REJEITO}, observou-se também o deslocamento da banda característica da ligação (Al-O) para números de onda maiores, indicando uma maior frequência e consequentemente uma maior energia na ligação resultante entre o adsorvente e o adsorbato e a presença de uma banda em 698 cm^{-1} atribuída as ligações (C–H) e (C–C) de anel. Portanto, pode se dizer que o corante foi adsorvido pelos HTLs provando sua eficácia no método de adsorção.

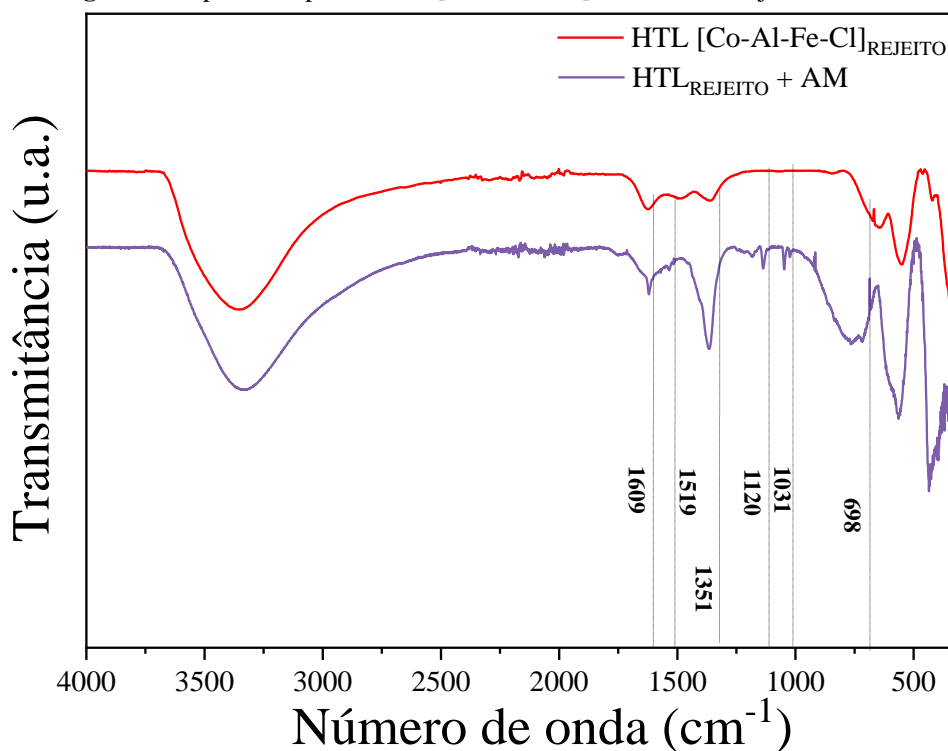
Figura 31 Espectroscopia do Alaranjado de metila.



Fonte: A autora (2024).

Figura 32 Espectroscopia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} + Alaranjado de metila.

Fonte: A autora (2024).

Figura 33 Espectroscopia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} + Alaranjado de metila.

Fonte: A autora (2024).

Tabela 8 Tipos de estiramentos vibracionais e número de onda presentes no AM e HTLS + AM.

Bandas	CORANTE (AM) (cm ⁻¹)	HTL _{REFERÊNCIA} + AM (cm ⁻¹)	HTL _{REJEITO} + AM (cm ⁻¹)
Ligação (-C=C-)	1601	1601	1609

Ligação (N=N)	1519	-	1519
Ligações (C–C) e (C=C) dos anéis	1362	-	1351
Ligações (C–N)	1117	1117	1120
Estiramento simétrico (SO ₃ ⁻)	1031	1031	1031
Ligações (C–CH) dos anéis	819	-	-
Ligações (C–H) e (C–C) de anel	692	-	-
Ligações (C–H) dos anéis	617	-	698

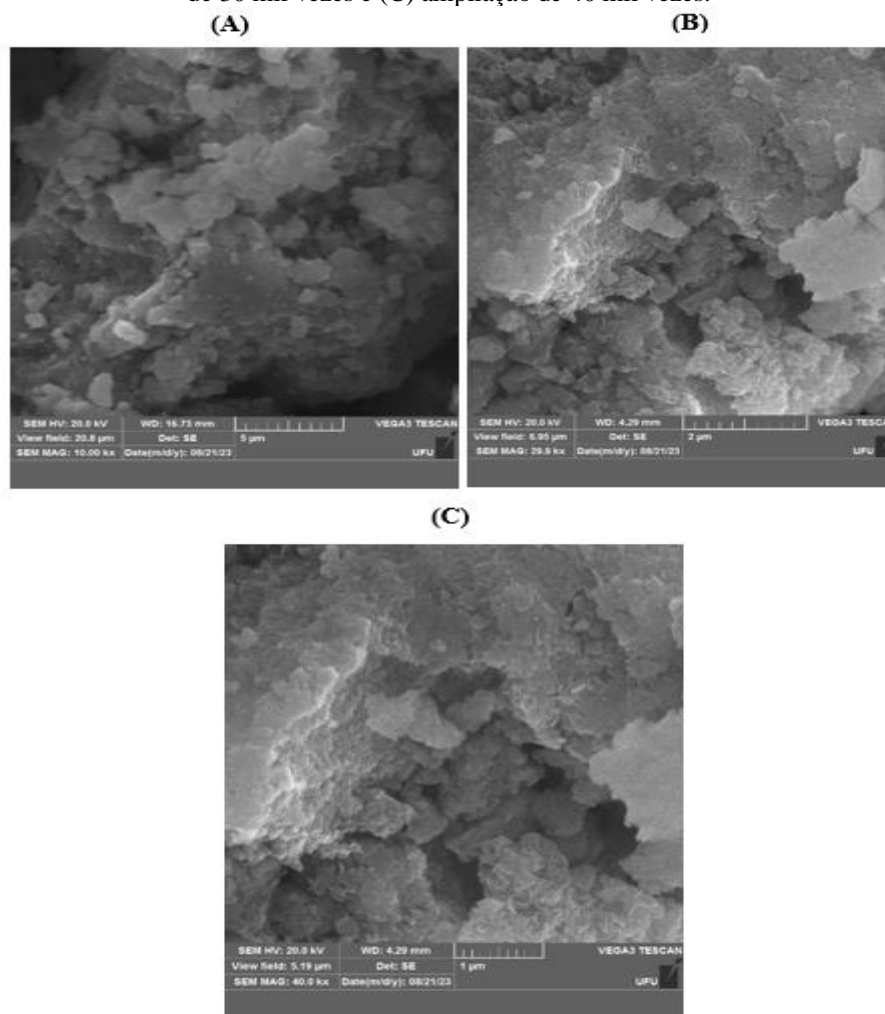
Fonte: A autora (2024).

5.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS) antes e após o processo de adsorção do corante pelos HTLs

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos HTLs [Co-Al-Fe-Cl] antes do processo de adsorção nas **Figuras 34 e 36** HTL_{REFERÊNCIA} e HTL_{REJEITO} apresentaram uma morfologia relativamente compacta, do tipo placas constituídas de aglomerados de partículas com tamanhos irregulares, semelhante à morfologia obtida para HDL [Co-Al-Cl] obtido por (Calisto, 2019; Silva 2019).

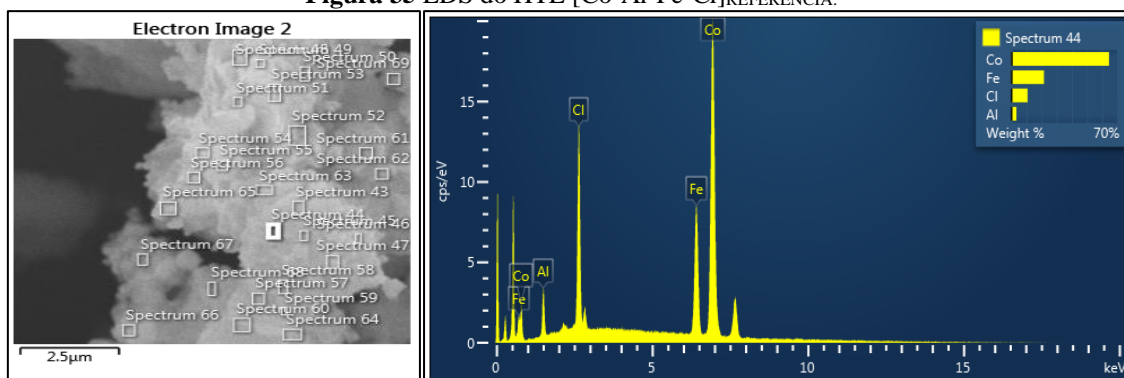
As imagens de EDS para ambos os HTLs Figuras 35 e 37 mostraram a presença de todos os elementos químicos constituintes dos HTLs sintetizados, indicando que a síntese foi bem-sucedida.

Figura 34 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA}, (A) ampliação de 10 mil vezes, (B) ampliação de 30 mil vezes e (C) ampliação de 40 mil vezes.



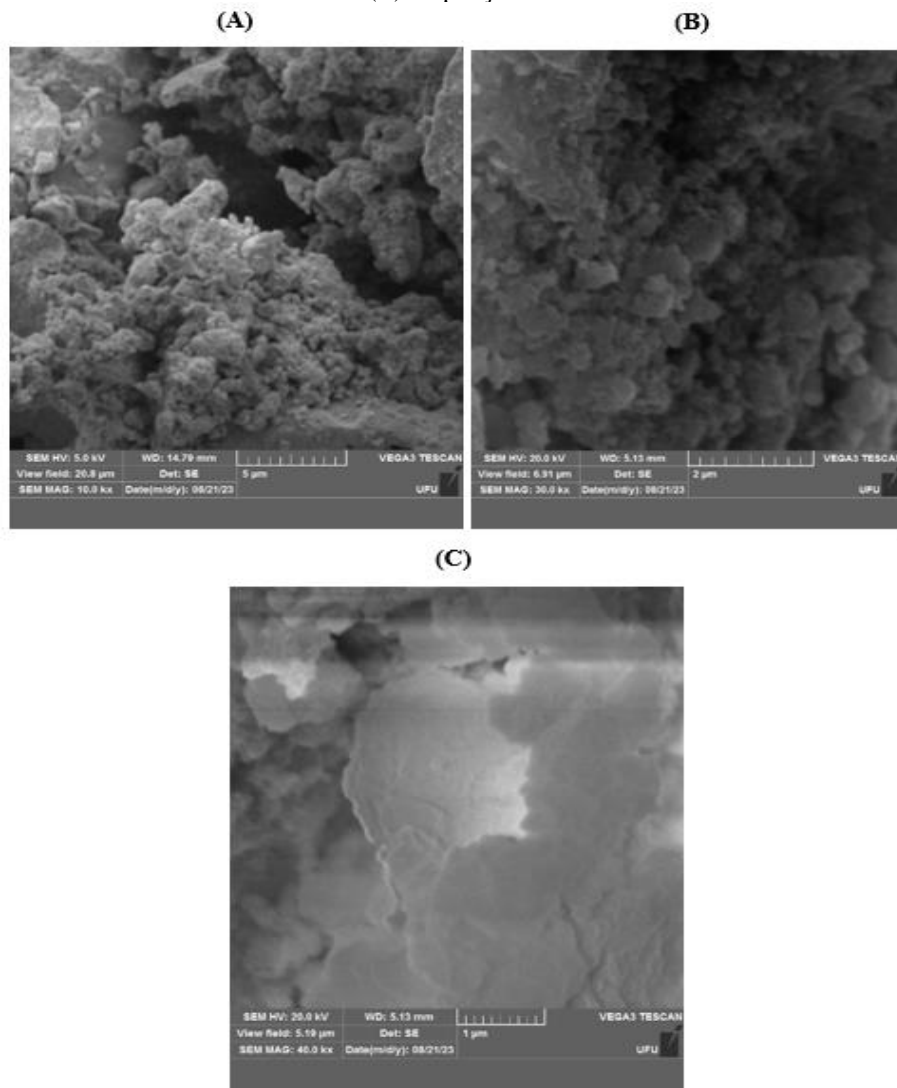
Fonte: A autora (2024).

Figura 35 EDS do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA}.



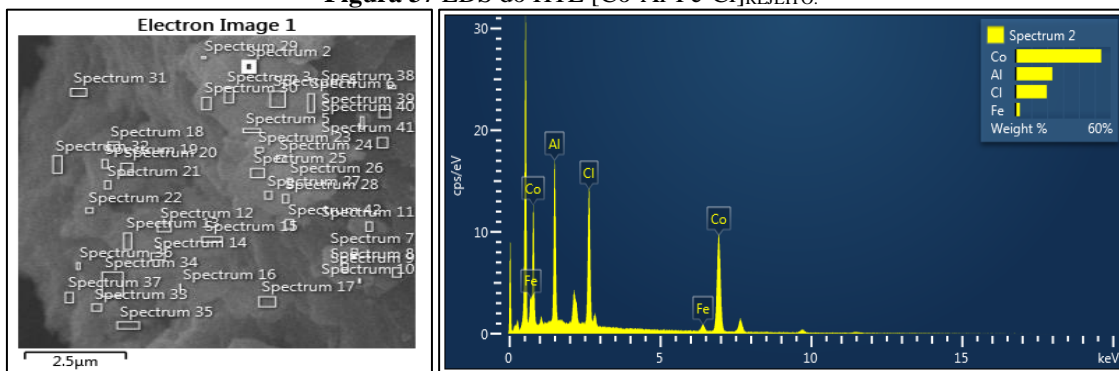
Fonte: A autora (2024).

Figura 36 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO}, (A) ampliação de 10 mil vezes, (B) ampliação de 30 mil vezes e (C) ampliação de 40 mil vezes.



Fonte: A autora (2024).

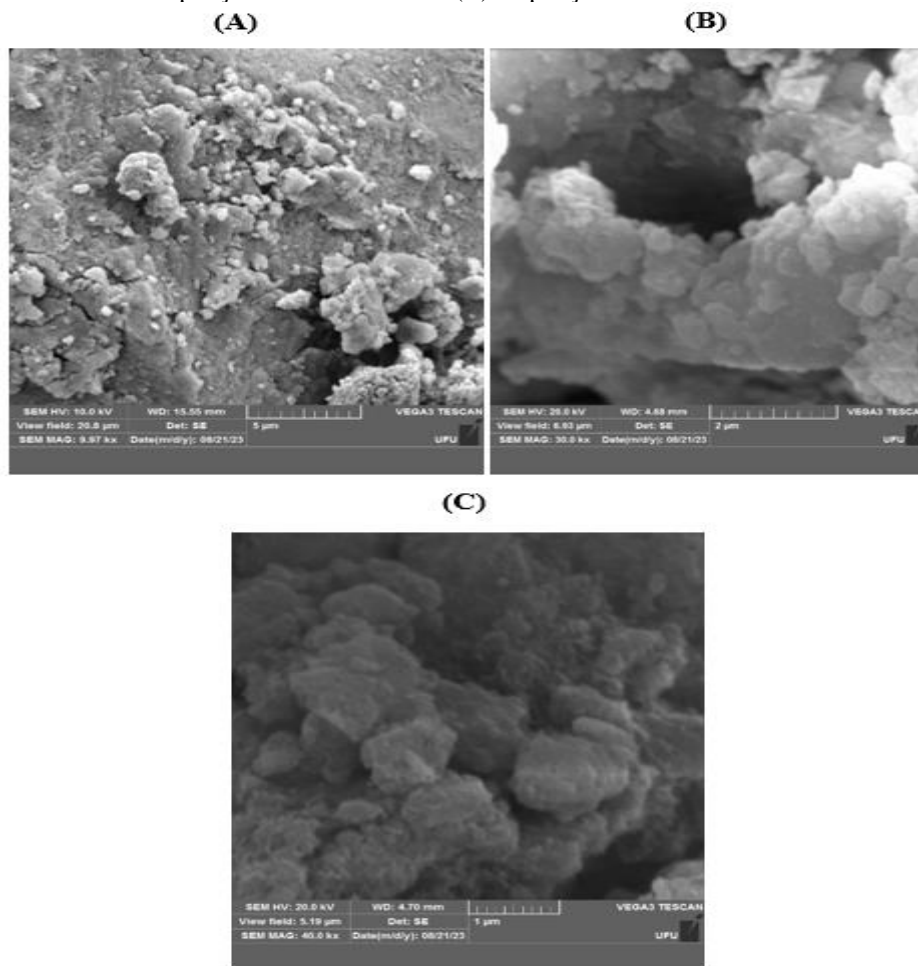
Figura 37 EDS do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO}.



Fonte: A autora (2024).

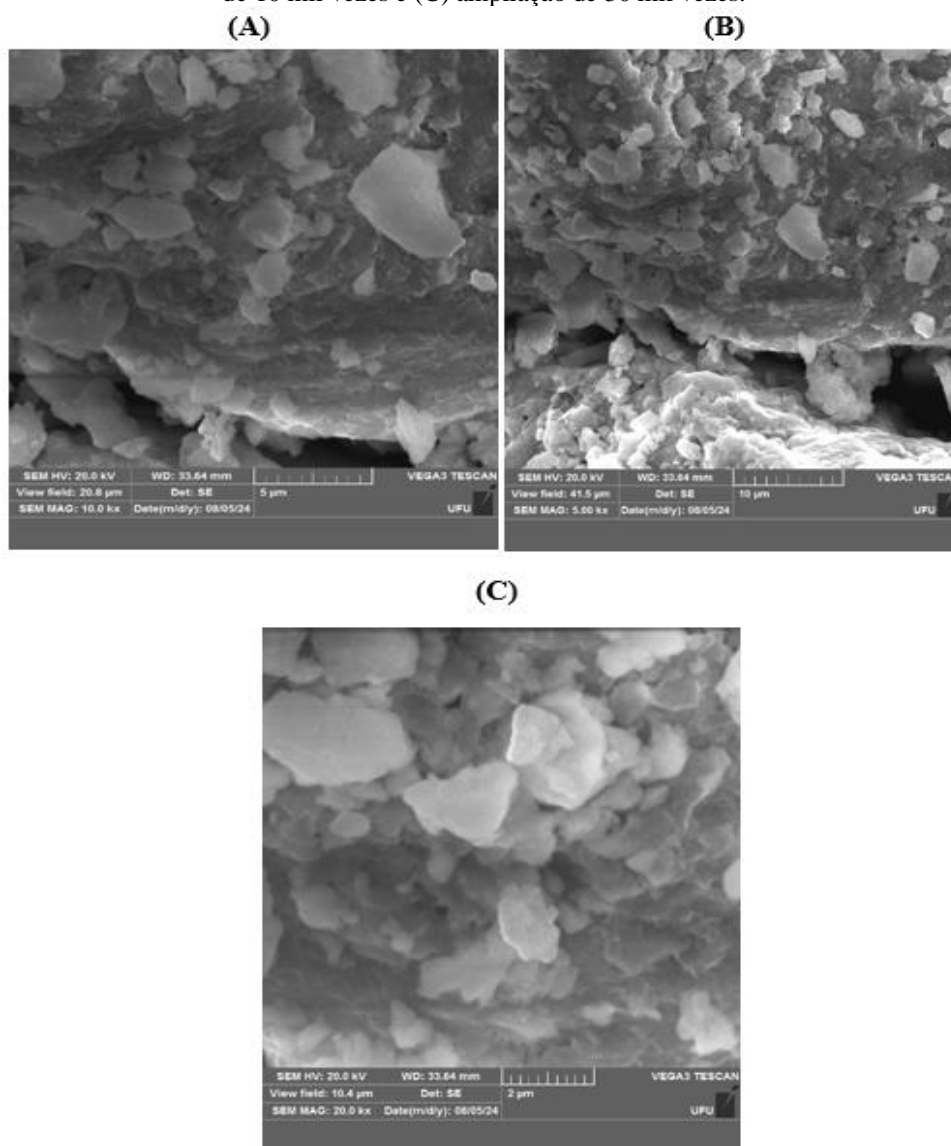
Observando as imagens morfológicas dos HTLs (**Figuras 38 e 39**) após o processo de adsorção e comparando com as **Figura 34 e 36**, é possível notar um aumento na formação de partículas aglomeradas, não havendo mudanças significativas na morfologia.

Figura 38 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REFERÊNCIA} + AM, (A) ampliação de 10 mil vezes, (B) ampliação de 30 mil vezes e (C) ampliação de 40 mil vezes.



Fonte: A autora (2024).

Figura 39 Morfologia do HTL [Co-Al-Fe-Cl]_{REJEITO} + AM, (A) ampliação de 5 mil vezes, (B) ampliação de 10 mil vezes e (C) ampliação de 30 mil vezes.



Fonte: A autora (2024).

6 CONCLUSÕES

A lixiviação do rejeito proveniente do beneficiamento da bauxita mostrou-se promissora, possibilitando assim sua utilização na síntese de HTLs. Ambos os HTLs sintetizados pelo método de coprecipitação em pH constante $8,0 \pm 0,5$ exibiram picos de difração bem definidos e sendo indexados à simetria romboédrica e ao grupo espacial R(-3)m, semelhante à estrutura do hidrotalcita (JCPDS N ° 14-191). As morfologias tanto do HTL_{REFERÊNCIA} quanto do HTL_{REJEITO} apresentaram placas compostas por partículas aglomeradas de tamanho irregulares.

O pH do ponto de carga zero pH_{PCZ} para o HTL_{REFERÊNCIA} foi de 8,13, o pH_{PCZ} para o HTL_{REJEITO} foi de 6,05, então, valores abaixo do pH_{PCZ} dos HTLs (forma catiônica) e acima do pK_a do corante (forma aniônica) favorece a adsorção.

Nos ensaios de tempo de contato para o HTL_{REFERÊNCIA} pH $7,0 \pm 0,5$, verificou-se que, a melhor massa estudada foi de 20 mg, obtendo máxima capacidade adsortiva de $20,96 \text{ mg g}^{-1}$ em 40 minutos e um maior valor de taxa adsortiva k_2 ($0,0273 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Diante disso, a massa de 20 mg foi a escolhida para os testes isotérmicos em temperaturas de (293, 303, 313 e 323 K), neste estudo, os resultados obtidos se adequaram melhor a isoterma de Langmuir, sugerindo assim uma adsorção em uma única camada, do tipo química. Os resultados isotérmicos obtidos foram aplicados aos parâmetros termodinâmicos, onde verificou que a capacidade máxima de adsorção aumentou com o acréscimo na temperatura, sugerindo um processo de adsorção endotérmico. No entanto, variação de entalpia ΔH° nos ensaios termodinâmicos foi negativa para ambos os HTLs ($-0,034 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $-0,080 \text{ KJ mol}^{-1}$) indicando um processo exotérmico. Portanto, esta faixa de concentração do corante usada nos ensaios termodinâmicos ((10, 11, 12, 13, 14,15, 20 e 30 mgL^{-1}) mgL^{-1}) não foi adequada para a obtenção do parâmetro de ΔH° correto para este sistema de adsorvente/adsorbato.. Valor de variação de entropia foi negativa ΔS° ($-24,49 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), os valores de ΔG° foram menores do que 0 ($-26,616$; $-26,289$; $-26,006$ e $-25,904 \text{ KJ mol}^{-1}$ nas temperaturas investigadas, indicando um processo espontâneo.

Nos testes para o HTL_{REJEITO} em pH $5,0 \pm 0,5$, a melhor massa estudada foi de 15 mg, onde obteve uma maior capacidade adsortiva ($45,57 \text{ mg g}^{-1}$ em 16 minutos), os resultados obtidos no estudo cinético também se adequaram aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, um valor de taxa adsortiva de k_2 ($0,0278 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), quase o mesmo valor obtido para o HTL_{REFERÊNCIA} em pH $7,0 \pm 0,5$. Diante disso,

esta foi a massa escolhida nos testes isotérmicos em temperaturas de (293, 303, 313 e 323 K). Os resultados obtidos neste estudo isotérmico se adequaram melhor à isoterma de Freundlich, sugerindo uma adsorção física com a presença de multicamadas. Nos ensaios isotérmicos, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção aumentou com o aumento da temperatura, indicando um processo de adsorção endotérmico. No entanto, o resultado do parâmetro de variação de entalpia não foi condizente com os resultados obtidos nos testes isotérmicos, devido provavelmente às concentrações usadas do corante nos ensaios termodinâmicos estarem bem próximas entre si, não sendo conclusivas. Valor de variação de entropia negativa ΔS° ($-159,90 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e os valores de ΔG° também negativos ($-33,062$; $-33,206$; $-29,991$ e $-28,740 \text{ KJ mol}^{-1}$) indicaram um processo espontâneo.

O teste de contato para o HTL_{REFERÊNCIA} em $\text{pH } 5,0 \pm 05$, realizado apenas para efeito comparativo, em massa de 15 mg, apresentou uma maior capacidade adsorptiva do que aquela obtida para o mesmo HTL nos ensaios de adsorção em $\text{pH } 7,0 \pm 05$. Os resultados do teste de contato neste pH 5 foi aplicado aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e se ajustaram a ambos os modelos, colaborando com os resultados obtidos nos testes de adsorção em $\text{pH } 5,0 \pm 05$ para o HTL_{REJEITO}.

Ademais, na análise de FTIR após o processo de adsorção do corante pelo HTL_{REJEITO} observou-se o deslocamento da banda característica da ligação (Al-O) para números de onda maiores, indicando uma maior frequência e conseqüentemente uma maior energia na ligação resultante entre o adsorvente e o adsorbato.

Portanto, o HTL [Co-Al-Fe-Cl], sintetizado a partir dos metais provenientes do beneficiamento da bauxita pelo método de co-precipitação a pH constante, é uma alternativa promissora tanto na recuperação do rejeito da bauxita quanto na adsorção do alaranjado de metila presente em águas contaminadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, T.; RAFATULLAH, M.; GHAZALI, A.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. Oil palm biomass-based adsorbents for the removal of water pollutants--a review. **J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev.** Jul;29(3):177-222, 2011. DOI: 10.1080/10590501.2011.601847

ALCOA. **Relatório interno.** Juriti. 2024. Disponível em: <<https://app.box.com/s/g3zkf6uh7e9rhfgz2ld64tkqdtm60f5v/file/1565942662902>>. Acesso em: 03 de Agosto de 2024.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 393, p. 122-383, jul.2020. DOI: <https://10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

AQUINO, Ramon Vinícius Santos de. **Uso de hidróxidos duplos lamelares como adsorventes para a remoção de pb²⁺ de soluções aquosas sintéticas.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIR, Y. S. Thermodynamics quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. **Russian Chemical Bulletin**, [s. l.], v. 49, p. 178-180, jan. 2000. DOI: <https://10.1007/BF02499089>

ASRANUDIN, PURNOMO, A. S.; PRASETYOKO, D.; BAHRUJI, H.; HOLILAH. Single-step synthesis and modification of CTAB-hectorite for efficient adsorption of methyl orange dye, **Materials Chemistry and Physics**, v. 291, 126749, ISSN 0254-0584, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126749>

AKSU, Z.; İŞOĞLU, İ. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 3031-3044, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004>

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids Surf. B Biointerfaces**, v. 105, p. 199–206, ISSN 0927-7765, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.12.021>

BARRETO, Igor Alexandre Rocha. **Aplicação de Resíduos da Mineração de Bauxita na Síntese de Geopolímeros.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2022.

BHARALI, D.; DEKA, R. C. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 525, pg. 64-76, ISSN 0927-7757, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.060>

BHUVANESWARI, K.; PALANISAMY, G.; SIVASHANMUGAN K.; PAZHANIVEL, T.; MAIYALAGAN, T. ZnO nanoparticles decorated multiwall carbon nanotube assisted ZnMgAl layered triple hydroxide hybrid photocatalyst for visible light-

driven organic pollutants removal, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, Issue 1, 104909, ISSN 2213-3437, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104909>

Brasil. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Publicada no Diário Oficial nº 92 em 16 de maio de 2011. Composição e classificação dos esgotos sanitários. Disponível em: <https://conexaogua.mpf.mp.br/arquivos/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-430-2011.pdf>. Acesso em: 24 de agosto de 2023.

CALISTO, J. S.; PACHECO, I. S.; FREITAS, LEONARDO L.; SANTANA, L. K.; FAGUNDES, W. S.; AMARAL, FÁBIO A.; CANOBRE, S. C. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide, **Heliyon**, v. 5, Issue 12, e 02553, ISSN 2405-8440, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02553>

CHEN, D.; CHEN J.; LUAN, X.; JI, H.; XIA, Z. Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, **Chemical Engineering Journal**, V. 171, Issue 3, pg. 1150-1158, ISSN 1385-8947, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.013>

CHOWDHURY, M. F.; Kim, C. M.; Jang, A. High-efficient and rapid removal of anionic and cationic dyes using a facile synthesized sole adsorbent NiAlFe-layered triple hydroxide (LTH), **Chemosphere**, v. 332, 138878, ISSN 0045-6535, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138878>

CHUME, Vitorino Fernando. **Uso de Hidrotalcitas convencionais e modificada com Norbixina na remoção dos corantes têxteis vermelho reativo 141 e azul reativo 160 de soluções aquosas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental, Ouro Preto – MG. 2020.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>

CREPALDI, E. L. et al. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.11, p.64-70, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000100012>

CRUZ, V. C. **Adsorção de corante alaranjado de metila aplicando hidróxidos duplos lamelares de Ca/Fe suportado em biochar de serragem de eucalipto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Santa Maria – RS. 2023.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, p. 85-93, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000100011>

Figueiredo, B. R. *Minérios e Ambiente*. Unicamp, Campinas. 2000.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference**, [s. l.], v. 30, p. 187-439, maio, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>

DE ROY, A. et al. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: OCCELLI, M.; ROBSON, H. (Ed.). **Expanded clays and other microporous solids**. New York: Springer Science, c1992. Chap. 7, p. 108-169. (Synthesis of microporous materials, v. 2), 1995. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1_7

DÖRTZBACHER, G. F. **Remoção de fármacos anti-hipertensivos em soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte**. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2020.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revistaremap/index.php/REMAP/article/view/429/308>. Acesso em: 23 jul. 2022.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zero valent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, V. 166, Issues 2–3, pg. 904-910, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 162, p. 616-645, mar. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>

FERREIRA, A. P. **Caracterização tecnológica do rejeito da planta de beneficiamento de bauxita em Juriti – PA**. Dissertação (Mestre em Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), Santarém – PA, 2016.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e Ambiente**. Unicamp, Campinas, 2000.

FILHO, D. C. O. **Atividade de lacase e descoloração de corantes industriais por extrato enzimático de *leiotrametes menziesii* (BERK) walt & courttec cultivado em meio líquido e em casca de tucumã**. Monografia (Bacharel em ciências biológicas) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus – AM, 2023.

FREITAS, L. L. DE. **Síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) para adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para aplicação como eletrodo**. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2017.

GEORGETTI, F. **Síntese de compostos tipo hidrotalcita Ni/Mg/Al e Co/Mg/Al como precursores na formação de óxidos mistos e suas aplicações na reforma a vapor do**

acetol. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos – SP, 2018.

GOH, K. et al. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>

GRANT CD, WARD SC, MORLEY SC. Return of ecosystem function to restored bauxite mines in western Australia. **Restoration Ecology**. v. 15, Issue s4, pg. S94-S103, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1526-100X.2007.00297.x>

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press: London, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>

GUIMARÃES, Fredson Santos. **Preparação de pigmentos híbridos a partir de corantes azo e compostos do tipo hidrotalcita**. 122f. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, 2010.

HAMAD, H. A.; NAGEH, H.; EL-BERY, H. M.; KASRY, A.; CARRASCO-MARÍN, F.; OMAR M., ELHADY, A. M.; SOLIMAN, M.; EL-REMAILY, M. A. A. Unveiling the exceptional synergism-induced design of Co-Mg-Al layered triple hydroxides (LTHs) for boosting catalytic activity toward the green synthesis of indol-3-yl derivatives under mild conditions, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 599, pg. 227-244, ISSN 0021-9797, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.083>

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. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-graduação em materiais, Maceió – Al, 2022.

HERNÁNDEZ, W. Y. et al. Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic feedstock biorefinery scheme. **Green Chemistry**, Ghent, v. 19, n. 22, p.5259-5516, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C7GC02795H>

HIBINO, T. et al. Decarbonation behaviour of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. **Clays and Clay Minerals**, 43, 427–432, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430405>

HOSTERT, L. Caracterização de catalisadores Cu-K₂O/M_xO_y-Nb₂O₅ (M=Ce, La e Al): pela técnica de adsorção/dessorção de N₂. Dissertação (Graduação) – Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Curitiba – PR. 2013.

HUNGER. K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Weinheim: Wiley – VCH Publishers, 2003. DOI: 10.1002/3527602011

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63287>

KANG, J.; CINTRON-COLON, F.; KIM, H.; KIM, J.; VARGA, T.; DU, Y.; QAFOKU, O.; UM, W.; LEVITSKAIA T. G. Removal of iodine (I⁻ and IO₃⁻) from aqueous solutions using CoAl and NiAl layered double hydroxides, **Chemical Engineering Journal**, v. 430, Part 1, 132788, ISSN 1385-8947, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132788>

LEAL, C. S. M. Solubilidade de corantes azo. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Faculdade de Ciências, Universidade da Beira Interior, Covilhã – Portugal, 2011.

LAGE, Natalia Murta. **Aproveitamento do Rejeito da Bauxita da Mina de Juriti por Flotação**. Dissertação (Graduação) – Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto – MG. 2018.

LEMES, Lorranny Oliveira. **Estudo da remoção de azocorantes por hidróxidos duplos lamelares**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, Programa de Pós Graduação em Ciências Moleculares, Anápolis – GO, 2018.

LUZ, A. B.; Lins, F. A. F. Introdução ao tratamento de minérios. 5 ed., Cap. 1., pg 1-18. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MACHADO T. P., MARQUES, C., HAMM, J. S., SILVEIRA, M. V., ZANCHET, L. Preparo e caracterização de membranas poliméricas a partir de poli (éter imida) para utilização em tratamento de efluentes contendo corantes. **Revista cippus**, v. 12, n. 1, ISSN 2238-9032, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.18316/cippus.v12i1.11260>

MAHJOUBI, F. Z.; KHALIDI, A.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Zn-Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterization and dye removal properties. **Journal for Science of Taibah University**, v.1, n.1, p.90-100, ISSN 1658-3655, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>

MARTINS, I. B. R. **Viabilidade Econômica Atual da Alumina**. Monografia (Bacharelado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Graduação em Engenharia de Minas, Ouro Preto – 2020.

MELO, C. C. A.; Melo, B. L. S.; Angélica, R. S.; Paz, S. P. A. Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization using a factorial design of experiments and response surface methodology. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 125-134, ISSN 0169-1317, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.010>

MIAO, J.; ZHAO, X.; ZHANG, YU-XIU.; LEI, ZHONG-LI.; LIU, ZHI-HONG. Preparation of hollow hierarchical porous CoMgAl-borate LDH ball-flower and its calcinated product with extraordinary adsorption capacity for Congo red and methyl orange, **Applied Clay Science**, v. 207, 106093, ISSN 0169-1317, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106093>

MILLS, S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN J.-M. R.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup natural layered double hydroxides.

Mineralogical Magazine: Australia, v. 76, n.5, p. 1289-1336, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.10>

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>. Acesso em: agosto de 2023.

MITTAL, A.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; MITTAL, J.; KURUP, L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, Issues 1–2, p. 229-240, ISSN 0304-3894, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.028>

MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: the Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$. **Clays Clay Miner.** v. 23, 369–375, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230508>

MONTEIRO, R.A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009. DOI: 10.11606/D.85.2009.tde-29082011-144757

NASCIMENTO, R.S.; CORRÊA, J.A.M.; FIGUEIRA, B.A.M.; PINHEIRO, P.A.; SILVA, J.H.; P.T.C. FREIRE; QUARANTA, S. From mining waste to environmental remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye, **Applied Clay Science**, v. 222, 106482, ISSN 0169-1317, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106482>

NASCIMENTO, R. S.; FIGUEIRA, B. A. M.; SILVA L. N. DA.; CALLEJAS, P.; TELLES, G. C.; LAVRA, T. C.; MERCURY, J. M. R. Synthesis of nanopyroaurite using bauxite-washing residues as low cost starting material, **Materials Letters**, v. 235, pg 246-249, ISSN 0167-577X, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.166>

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: imprensa universitária, 2014.

NAZIR, M. A.; NAJAM, T.; JABEEN, S.; WATTOO, M. A.; BASHIR, M. S.; SHAH, S. S. A.; REHMAN, A. Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): Adsorption of Rhodamine-B and methyl orange from water, **Inorganic Chemistry Communications**, v.145, 110008, ISSN 1387-7003, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110008>

NETO, L. D. S. **Síntese de hidróxido duplo lamelar: Efeitos do processo de secagem.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP. 2020.

NETO, L. D. S.; ANCHIETA, C. G.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L.; FREIRE, J. T. Effect of Drying on the Fabrication of MgAl Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**, vol. 6, p. 21819- 21829, 2021. DOI: [10.1021/acsomega.1c03581](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03581)

NOGUEIRA, A. E. DOS S.; FERREIRA, J. DA S.; SOUSA, L. C. V DE.; FERREIRA, L. V. C.; DORNELAS, M. S. C.; MACIEL, Y. L L. **Aproveitamento de rejeito do beneficiamento de bauxita**. Artigo (Técnico de mineração) – Ensino médio integrado – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Belém – PA, 2021.

OBEID, L.; BÉE, A.; TALBOT, D.; JAAFAR, S. B.; DUPUIS, V.; ABRAMSON, S.; CABUIL, V.; WELSCHBILLIG, M. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, p.52-58, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.057>

OLFS, H. W.; TORRES-DORANTE, L.O.; ECKELT, R.; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties, **Applied Clay Science**, v. 43, Issues 3–4, p. 459-464, ISSN 0169-1317, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009>

PACHECO, I. DA S.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C Use of layered double hydroxides for the removal of the emerging pollutant diclofenac. **Brazilian Journal of Development**, V. 5(5), 3796–3802, 2021. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv5n5-1548>

PECO HUESA, A. **Eliminación de contaminantes emergentes del agua mediante adsorción sobre materiales de carbón activados**. Dissertação (Graduação em Química) – Facultad de Ciencias experimentales, Universidad de Jaén, España, 2020.

PARIDA, K.M.; SAHU, N.; BISWAL, N. R.; NAIK, B.; PRADHAN, A. C.Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 318, Issue 2, p. 231-237, ISSN 0021-9797, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.028>.

PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N. O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p.600-606, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000300032>

RACANELLI, L DE A.; OLIVEIRA, R. C. DE; BRITO W DA S.; SOUZA JÁ DA S.; Uso de Rejeito de Lavagem de Bauxita para a Fabricação de Ligantes Geopoliméricos. **Materia Rio de Janeiro** 25 (1), 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0921>

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, **University of Illinois**: Chicago, 2004.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Princípios dos processos de adsorção e adsorção**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SANTIAGO, E. N. **Argamassas cimentícias mistas a partir de rejeitos de beneficiamento da bauxita da Amazônia**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Pará, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Belém – PA, 2018.

SANTOS, B. C. **Caracterização mineral dos rejeitos de bauxita da mina de juriti – PA**. Dissertação (Conclusão de curso em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém – PA, 2017.

SANTOS, R. M. D. **Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2016.

SHABANIAN, M.; HAJIBEYGI, M.; RAEISI, A. 2 - FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides, Editor(s): Sabu Thomas, Saju Daniel, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites, **Woodhead Publishing**, p. 77-101, ISBN 9780081022610, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101903-0.00002-7>

SILVA, C. X. J. **Estudo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl] em águas**. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia – MG. 2019.

SILVA, F. N. **Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção de Cr (VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃**. 2018. 93 f. Dissertação de mestrado em Ciência de Materiais, Universidade de Brasília (UnB). Brasília, 2018.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas, **Revista Matéria Rio de Janeiro**, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000200011>

SILVA. K. J. de A., SOUZA, L. S. da S., MOURA, K. O. Removal of methyl orange and bromocresol green dyes from aqueous solutions through adsorption on activated carbon. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v.10, n. 2, 17104. 2024. DOI: <https://doi.org/10.18540/jcecv110iss2pp17104>

SILVA, M. T. B. **Lixiviação ácida na recuperação de P₂O₅ do minério fosfático sílico-carbonatado**. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Minas) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá – MG. 2018.

SILVA, S. E. G. DA. **Remoção de fármacos via adsorção utilizando hidróxidos duplos lamelares: uma análise bibliométrica**. Monografia (Trabalho de Conclusão de

Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió – AL. 2021.

SILVA, T. S. DA. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares a partir de resíduos de alumínio.** Tese (Doutor em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL. 2023.

SOLKOVSKI, R. D. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos de CuMgAl e CuMgAl como adsorvente para remoção de corante.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

SOUZA, D. S. **Relatório de Tarefas:** Amostragem em Canaletas. Centro Técnico de Aprendizagem. Juruti: CTA, 2014.

SOUZA, L. F., Guimarães, D., Gimenes, R., & Silva, F. S. (2024). Catalisador de níquel/bismuto para degradação de corante em água. **Revista Contemporânea**, 4(1), 3982–4001, 2024. DOI: <https://doi.org/10.56083/RCV4N1-218>

TERTULINO, I. C. **Adsorção do corante alaranjado de metila utilizando a quitosana reticulada com glutaraldeído como adsorvente.** Dissertação (Química Industrial) – Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis – GO, 2019.

TRAN, H.N., YOU, S.-J., CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671-2682, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>

U.S. Geological Survey – USGS. **Mineral Commodity Summaries.** Virginia; 2015. DOI: <https://doi.org/10.3133/70140094>

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola.** Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2007.

VELU, S.; SHAH, N.; JYOTHI, T.M.; SIVASANKER, S. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg–Al layered double hydroxides, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, Issues 1–3, p. 61-75, ISSN 1387-1811, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00123-7)

VIEIRA, J. C. B. **Quitosana funcionalizada com líquidos iônicos para adsorção de corantes.** Tese (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, 2024.

VILLAR, L. F. de S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, Rio de Janeiro – RJ, 2002.

YADAV B. S., Dasgupta S. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 137, 109203, ISSN 1387-7003, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109203>

YUAN, D.; ZHOU, L.; FU, D. Adsorption of methyl orange from aqueous solutions by calcined ZnMgAl hydrotalcite. **Applied Physics A**, v. 123, n. 2, p. 146, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0763-2>

ZAGHLOUL, A.; BENHITI, R.; ABALI, M. et al. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the removal of methyl orange by synthetic clays prepared using urea or coprecipitation. **Euro-Mediterr J Environ Integr** v. 6, p. 18, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41207-020-00217-4>

ZIMMERMANN, A. **Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de tecnologia, Curitiba – PR. 2014.

ZOLLINGER, H. Color Chemistry, ed. 2., V. C. H. Publishers, New York, 1991.
ALCOA. **Relatório interno**. Juriti. 2024. Disponível em: <https://app.box.com/s/g3zkf6uh7e9rhfgz2ld64tkqdtm60f5v/file/1565942662902>. Acesso em: 03 de Agosto de 2024.

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

APÊNDICE

Tabela 9 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L⁻¹ para 10 mg de HTL_{REFERÊNCIA}, à pH 7,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 10mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsorviva (mgg ⁻¹)
0	8,37	16,26	8,13 ± 2,22
2	8,06	19,42	9,71 ± 1,85
4	7,99	20,08	10,04 ± 1,77
6	7,79	22,07	11,04 ± 1,54
8	7,30	27,05	13,52 ± 0,95
10	7,14	28,64	14,32 ± 0,76

20	6,94	30,56	15,28 ± 0,54
25	6,82	31,75	15,88 ± 0,39
30	6,58	34,24	17,12 ± 0,10
40	6,18	38,16	19,08 ± 0,36
60	5,97	40,29	20,14 ± 0,61
80	5,70	43,01	21,51 ± 0,93
100	5,58	44,25	22,12 ± 1,08
120	5,32	46,82	23,41 ± 1,38
140	5,29	47,14	23,57 ± 1,42
150	5,28	47,17	23,59 ± 1,42
160	5,29	47,05	23,53 ± 1,41
180	5,21	47,94	23,97 ± 1,51

Fonte: A autora (2024).

Tabela 10 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L⁻¹ para 15 mg de HTL_{REFERÊNCIA}, à pH 7,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 15 mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsortiva (m _g g ⁻¹)
0	6,83	31,65	10,55 ± 1,98
2	6,60	34,01	11,34 ± 1,78
4	6,17	38,31	12,77 ± 1,42
6	6,09	39,13	13,04 ± 1,36
8	5,82	41,76	13,92 ± 1,14
10	5,86	41,36	13,79 ± 1,17
20	5,09	49,12	16,37 ± 0,52
25	4,59	54,14	18,05 ± 0,11
30	4,14	58,62	19,54 ± 0,27

40	3,72	62,79	20,93 ± 0,62
60	3,38	66,20	22,07 ± 0,90
80	2,86	71,38	23,79 ± 1,33
100	2,56	74,37	24,79 ± 1,58
120	2,57	74,35	24,78 ± 1,58
140	2,54	74,58	24,86 ± 1,60
160	2,53	74,67	24,89 ± 1,61

Fonte: A autora (2024).

Tabela 11 Porcentagem de remoção e capacidade adsorptiva do AM 10 mg L⁻¹ para 20 mg de HTL_{REFERÊNCIA}, à pH 7,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 20 mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsorptiva (mgg ⁻¹)
0	5,50	45,03	11,26 ± 0,053
2	5,08	49,24	12,31 ± 0,121
4	4,55	54,45	13,61 ± 0,110
6	3,96	60,39	15,10 ± 0,098
8	3,56	64,44	16,11 ± 0,089
10	2,74	72,59	18,15 ± 0,072
20	2,05	79,45	19,86 ± 0,057
25	1,87	81,26	20,31 ± 0,054
40	1,62	83,83	20,96 ± 0,048
60	1,62	83,77	20,94 ± 0,048
80	1,63	83,69	20,92 ± 0,048
100	1,52	84,80	21,20 ± 0,046

Fonte: A autora (2024).

Tabela 12 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L⁻¹ para 20 mg de HTLREFERÊNCIA, à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 15 mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsorptiva (mgg ⁻¹)
0	7,60	23,98	7,99 ± 0,063
1	7,22	27,79	9,26 ± 0,056
2	6,77	32,29	10,76 ± 0,049
3	6,24	37,60	12,53 ± 0,039
5	5,44	45,64	15,21 ± 0,025
10	5,15	48,50	16,17 ± 0,020
15	3,96	60,35	20,12 ± 0,000
20	3,64	63,62	21,21 ± 0,006
25	3,60	64,03	21,34 ± 0,006
30	3,35	66,49	22,16 ± 0,011
35	2,64	73,57	24,52 ± 0,023
40	2,52	74,80	24,93 ± 0,025
45	2,34	76,57	25,52 ± 0,028
50	2,18	78,20	26,07 ± 0,031
55	2,18	78,20	26,07 ± 0,031
60	2,17	78,27	26,09 ± 0,031
65	2,20	78,00	26,00 ± 0,031
70	2,17	78,34	26,11 ± 0,031

Fonte: A autora (2024).

Tabela 13 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L⁻¹ para 10 mg de HTLREJEITO, à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 10 mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsorptiva (mgg ⁻¹)
0	8,77	12,32	6,16 ± 6,90
1	7,69	23,13	11,56 ± 5,50
2	6,74	32,57	16,29 ± 4,28
3	5,41	45,87	22,93 ± 2,57
4	4,03	59,66	29,83 ± 0,79
5	3,97	60,33	30,16 ± 0,70
6	3,64	63,62	31,81 ± 0,28
8	3,07	69,35	34,67 ± 0,46
10	2,65	73,49	36,74 ± 1,00
20	1,53	84,71	42,35 ± 2,45
30	0,89	91,14	45,57 ± 3,28
35	0,70	92,99	46,49 ± 3,52
40	0,77	92,34	46,17 ± 3,43
45	0,79	92,12	46,06 ± 3,40
55	0,73	92,68	46,34 ± 3,48

Fonte: A autora (2024).

Tabela 14 Porcentagem de remoção e capacidade adsorptiva do AM 10 mg L⁻¹ para 15 mg de HTLREJEITO, à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 15 mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsorptiva (mgg ⁻¹)
0	8,00	20,02	6,67 ± 4,77
1	6,75	32,55	10,85 ± 3,83

2	4,36	56,35	18,78 ± 2,06
3	3,33	66,73	22,24 ± 1,28
4	2,17	78,33	26,11 ± 0,42
5	1,64	83,58	27,86 ± 0,03
6	1,28	87,16	29,05 ± 0,24
7	0,85	91,53	30,51 ± 0,56
8	0,79	92,12	30,71 ± 0,61
9	0,67	93,33	31,11 ± 0,70
10	0,52	94,83	31,61 ± 0,81
11	0,54	94,55	31,52 ± 0,79
12	0,26	97,44	32,48 ± 1,01
13	0,24	97,62	32,54 ± 1,02
14	0,23	97,68	32,56 ± 1,02
15	0,18	98,25	32,75 ± 1,07
16	0,09	99,14	33,05 ± 1,13
20	0,07	99,29	33,10 ± 1,14
30	0,07	99,28	33,09 ± 1,14
40	0,07	99,30	33,10 ± 1,14

Fonte: A autora (2024).

Tabela 15 Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do AM 10 mg L⁻¹ para 20 mg de HTLREJEITO, à pH 5,0 ± 0,5, 23°C.

Massa de 20 mg			
Tempo (min)	Concentração Final (mgL ⁻¹)	% Remoção do Alaranjado de Metila	Capacidade Adsortiva (mgg ⁻¹)
0	6,45	35,51	8,88 ± 3,30
1	5,49	45,09	11,27 ± 2,70
2	3,44	65,57	16,39 ± 1,42

3	2,23	77,70	19,43 ± 0,67
4	1,15	88,54	22,13 ± 0,01
5	0,92	90,85	22,71 ± 0,16
6	0,36	96,41	24,10 ± 0,50
7	0,24	97,63	24,41 ± 0,58
8	-0,01	100,14	25,04 ± 0,74
9	-0,14	101,36	25,34 ± 0,81
10	-0,15	101,54	25,38 ± 0,82
11	-0,16	101,55	25,39 ± 0,82
12	-0,17	101,67	25,42 ± 0,83
13	-0,31	103,10	25,78 ± 0,92
14	-0,31	103,13	25,78 ± 0,92
15	-0,38	103,83	25,96 ± 0,97

Fonte: A autora (2024).