

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES SUPOSTADOS EM BIOSSORVENTE DE CASCA DE PINHÃO

Paulo Henrique Parmegiani e Silva (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Nehemias Curvelo Pereira (Orientador), e-mail: ncpereira@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

Engenharias - 3.00.00.00-9; Engenharia Química - 3.06.00.00-6; Operações de Separação e Mistura - 3.06.02.03-3

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar, biossorvente, pinhão, suporte, síntese.

Resumo:

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são lamelas inorgânicas compostas de metais catiônicos intercalados com água e ânions na região interlamelar. Entretanto, tem-se dificuldade do uso dos mesmos em processos contínuos devido à baixa resistência mecânica dessas partículas (MEILI *et al.*, 2019). Desse modo, há a possibilidade de suporte em partículas maiores, facilitando o manuseio e utilização dos HDLs em processos contínuos, como adsorção em leito fixo. Assim, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar os HDLs, suportá-los em um biossorvente de casca de pinhão e realizar análises qualitativas e quantitativas relacionadas à capacidade de adsorção do composto. As amostras sintetizadas foram analisadas por difratometria de raios X, em que não houve suporte das partículas de HDL no biossorvente; ainda, foram realizados testes de remoção de corante aniônico utilizando os materiais sintetizados como adsorventes, comprovando a inefetividade desta metodologia de suporte de HDLs em casca de pinhão.

Introdução

Exemplos de materiais com propriedades adsorventes, passíveis de serem sintetizados, são os Hidróxidos Duplos Lamelares (ou HDLs), estruturas sintéticas, formadas por camadas positivas de metais estabilizadas por ânions interlamelares, podendo ter diversas aplicações, uma delas como materiais adsorventes (WAN *et al.*, 2017). Uma vez que tais partículas apresentam baixa resistência física, surge a dificuldade de execução de testes de adsorção em processos contínuos. Como alternativa, tem-se a possibilidade de suporte em partículas maiores, facilitando o manuseio e utilização dos HDLs nestes tipos de processos (WAN *et al.*, 2017). Um exemplo de suporte são os biossorventes, por serem considerados promissores no uso de tratamentos de efluentes e no suporte de outros materiais adsorventes. Um dos vários materiais que podem ser convertidos em um biossorvente é a casca de pinhão, como citado por VAGHETTI *et al.* (2008), sendo este viável para ser utilizado na adsorção, seja ele *in natura* ou com tratamento químico.

Materiais e métodos

Análise Granulométrica

As peneiras selecionadas para o processo foram as de mesh 8, 10 14, 20, 28 e 35. As peneiras foram pesadas individualmente. Após o processamento, o pinhão, que foi adquirido em mercados locais da região teve separada uma massa de 14,8 g, que foi colocada sob a peneira Tyler com Mesh 8 e o sistema, colocado para agitar. Após a agitação foram aferidas as massas de todas as peneiras e determinou-se a fração em massa em cada peneira.

Síntese dos HDLs e dos HDLs suportados

Foram realizados três métodos de síntese de HDL isolados e suportados em pinhão *in natura*. O primeiro foi feito seguindo a metodologia apresentada por WAN *et al.* (2017): coprecipitação de $MgCl_2$ e de $AlCl_3$ em água destilada, ajuste de pH com NaOH, envelhecimento por 3 dias, e o obtido então, foi lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C por 24 horas. O suporte utilizando a mesma metodologia foi feito adicionando-se 10 g de bioissorvente na etapa de coprecipitação.

O segundo método foi feito seguindo a metodologia sugerida por MEILI *et al.* (2019): $MgCl_2$ e $AlCl_3$ foram dissolvidos em água destilada, e o pH, ajustado com NaOH; o obtido foi deixado envelhecendo por 2 horas, e o produto, após filtração em papel filtro, foi lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C por 24 horas. O suporte foi feito adicionando-se 1g de bioissorvente na etapa de agitação dos cátions.

O terceiro método foi feito a partir da metodologia proposta por SHAN *et al.* (2014):, foi preparada uma solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, e uma solução de NaOH e Na_2CO_3 ; ambas foram gotejadas simultaneamente em um frasco com água destilada, mantendo o pH da solução formada sempre em 10 com a regulagem da vazão da segunda solução, o obtido foi, então, filtrado com papel filtro, lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C. Para a metodologia do HDL suportado, foram adicionados 2g de bioissorvente na água na qual as duas soluções seriam gotejadas.

Ainda, como forma de maximizar a possibilidade de se obter um material suportado com sucesso, foi realizado um tratamento no pinhão utilizando ácido nítrico a 1%, adaptando a metodologia proposta por SILVA *et al.* (2014). Desse modo repetiu-se a terceira metodologia apresentada utilizando o pinhão tratado para realizar o suporte.

Caracterizações e Testes

Foram caracterizados os HDLs suportados em bioissorvente; os HDLs isolados e o bioissorvente isolado.

As análises de Difractometria de raios X em alto ângulo foram realizadas no LATI - DEQ UEM utilizando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com tubo de cobre e filtro de níquel, radiação $CuK\alpha$, velocidade de varredura de 1° 2 θ min⁻¹ de 5 a 80° 2 θ , 40 kV e 30 mA.

Foram realizados testes de adsorção em triplicata de todos os compostos sintetizados, utilizando o corante reativo BF 5G. Aproximadamente 0,1g de cada adsorvente foi pesado e colocado em um volume de 50ml de solução de corante de concentração 53,58 mg/L. As soluções foram deixadas em agitação por 24 e 48 horas em um Shaker Marconi MA-420 na velocidade de 150 rpm, a 25 °C, e no final de cada um desses períodos foi medida a concentração de corante na mistura utilizando um Espectrofotômetro Genesys 10 uv Scanning, Marca Thermo Scientific.

Resultados e Discussão

A partir da análise granulométrica feita, obteve-se os seguintes resultados apresentados no histograma representado pela Figura 1, plotado a fim de mostrar em quais peneiras havia maior concentração do produto.



Figura 1: Histograma de distribuição da fração mássica de casca de pinhão em cada peneira. (Fonte: Elaborado pelo Autor).

Foi possível notar a alta concentração de massa nas primeiras peneiras, o que comprova a dificuldade de se obter granulometrias mais baixas a partir de métodos de processamento comuns. A fim de possibilitar testes futuros em leito fixo, foram selecionados os produtos das peneiras 10, 14 e 20 - com os respectivos diâmetros médios de partículas de 1,651mm; 1,168mm e 0,833mm - uma vez que estes diâmetros não ofereciam riscos de empacotamento do leito.

A partir da síntese dos HDLs, foi feita a análise de DRX de todas as amostras, conforme mostrado na Figura 2 a seguir:

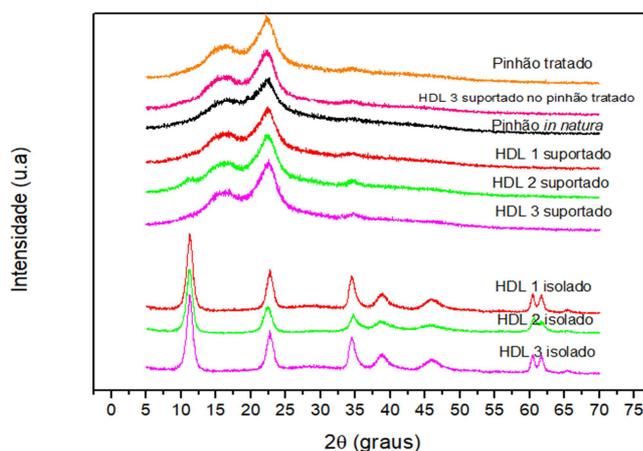


Figura 2: Comparação dos DRX dos HDLs isolados, casca de pinhão *in natura* e tratada com ácido nítrico, e HDLs suportados. (Fonte: Elaborado pelo autor).

Uma vez feito o DRX, observou-se a semelhança entre as curvas dos HDLs suportados com a curva do pinhão *in natura*, fato que indica que não foi possível suportar o HDL no biossorvente em nenhuma das metodologias utilizadas. A partir dos testes de DRX foi possível afirmar que o material sintetizado é caracterizado como uma Hidrotalcita composta por magnésio, alumínio, carbonato, água e hidróxidos, no caso do HDL 3, e como um hidróxido hidratado de magnésio e alumínio, caso dos HDLs 1 e 2.

A fórmula molecular do composto obtido no caso dos HDLs 1 e 2 foram as seguintes:



E no caso do HDL 3, foi:



Ainda fez-se testes de adsorção em triplicata a fim de comparar as amostras obtidas. Desse modo, obteve-se o seguinte diagrama de adsorção, representado pela Figura 3:

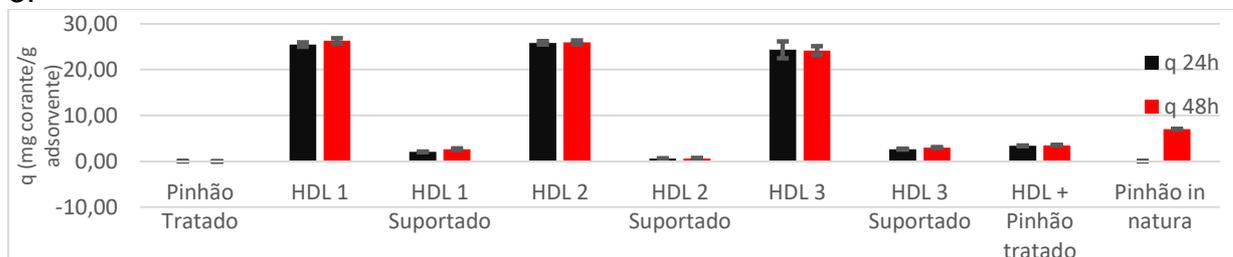


Figura 3: Diagrama de adsorção feito em 24 e 48 horas, para as amostras de HDL isoladas, suportadas, de pinhão *in natura* e tratado.

A Figura 3 reafirma novamente os indícios de que o suporte do HDL no biossorbente não foi possível de ser feito. No entanto, foi observado o alto poder de adsorção do HDL isolado, uma vez que todas as amostras atingiram em média uma capacidade de adsorção de 24,93 miligrama de corante por grama de adsorbente; sendo este, um valor alto e promissor, segundo a literatura.

Conclusões

Ao final do trabalho, não foi possível realizar o objetivo de suportar o HDL no biossorbente escolhido, mesmo que feitos vários experimentos e modificações nas metodologias apresentadas na literatura. No entanto, foi comprovado o sucesso das sínteses dos HDLs isolados, uma vez que todas as metodologias levaram a um produto final identificado como Hidróxido Duplo Lamelar, pelos testes de DRX; e o processo de adsorção foi um sucesso utilizando o hidróxido, sendo possível remover uma grande quantidade do corante escolhido para os experimentos.

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Dr. Nehemias Curvelo e à futura doutora, Natália Dolfini pelo aprendizado, pela paciência e por todo o suporte que me deram.

Referências

- MEILI, L. et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 168, n. October 2018, p. 11–20, 2019.
- SHAN, R. R. et al. Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 38–46, 2014.
- VAGHETTI, J. C. P. et al. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution - Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p. 67–76, 2008.
- SILVA, F. H. O., VIEIRA, M. F., PEREIRA, N.C., AGUIAR, E D. R. **Purificação de biodiesel por adsorção em carvão ativado**. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014, Florianópolis, p. 1-3.
- WAN, S. et al. Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 246–253, 2017.