



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ÍCARO MYCHEL GOMES LEITE DE SÁ

**Síntese do compósito magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  e seus materiais  
precursores para remoção adsortiva de verde malaquita em meio aquoso**

Maceió – AL

2021

ÍCARO MYCHEL GOMES LEITE DE SÁ

**Síntese do compósito magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl e seus materiais  
precursores para remoção adsortiva de verde malaquita em meio aquoso**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: Dr. José Leandro da Silva Duarte

Maceió – AL

2021

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

Bibliotecária: Lívia Silva dos Santos – CRB-4 – 1670

S111s Sá, Ícaro Mychel Gomes Leite de.

Síntese do compósito magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl e seus materiais precursores para remoção adsorptiva de verde malaquita em meio aquoso / Ícaro Mychel Gomes Leite de Sá. – 2021.

78 f.:il.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 63-78

1. Hidróxidos duplos lamelares (HDLs). 2. Adsorção – Corante verde malaquita. 3. Remoção de poluentes. 4. Tratamento de efluentes. I. Título.

CDU: 54



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando **ÍCARO MYCHEL GOMES LEITE DE SÁ** intitulada: **“Síntese de HDL, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL para remoção adsorptiva de verde malaquita em meio aquoso”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 22 de julho de 2021, às 14h, por meio de videoconferência pelo *Google Meet*.

### Comissão Examinadora:

Dra. CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA, UFAL

Orientadora - Presidente

Documento assinado digitalmente



Jose Leandro da Silva Duarte  
Data: 23/07/2021 12:26:55-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. JOSÉ LEANDRO DA SILVA DUARTE, UFAL

Coorientador - Externo ao Programa



Firmado eletronicamente por:  
**JOAN MANUEL  
RODRIGUEZ  
DIAZ**

Dr. JOAN MANUEL RODRÍGUEZ DÍAZ, UFPB

Examinador Externo ao Programa

Dra. CINTYA D'ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA, UFAL

Examinadora Interna

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, por sempre ter me abençoado de todas as formas possíveis e dedico aos meus pais, Vânia e Clécio, meus maiores alicerces.

Aos meus irmãos, Lucas e Ianne, por todos os momentos, brincadeiras e parcerias. Meus dias são muito mais felizes quando estou com vocês dois.

A Thamires, pela pessoa maravilhosa que é, e por sempre me apoiar e estar ao meu lado, agradeço por tudo o que fez por mim, sempre estarei ao seu lado.

A Cleide, por fazer todos os meus dias felizes.

Ao meu grande amigo Kleber, por todos os ensinamentos e parcerias ao longo de toda a minha vida acadêmica e pessoal.

A Ivis, por sempre trazer alegria e momentos bons dentro e fora do laboratório.

A Rodolfo, uma ótima pessoa, e um grande amigo.

Ao professor Lucas, por ter estendido a mão para me ajudar em um momento difícil.

A professora Carmem, pela orientação, amizade, por sempre me tranquilizar, e principalmente, por todo o incentivo.

Também ao Leandro, por todos os ensinamentos e momentos bons, e juntamente com a professora Carmem, fizeram eu me sentir bem e querido no LEAP.

Agradeço também a UFAL, por me acolher e contribuir da melhor forma na minha formação acadêmica.

A Sena, Sabryna e Gael, grandes amigos que sempre estarão comigo.

Agradeço também, a Edilson, Deus e ele sabem o quão foi importante na minha vida pessoal e acadêmica, meu grande amigo, sempre levarei o seu nome comigo.

Aos membros dos laboratórios LASSOP, LAPRO e LEAP.

A todas as pessoas que estiveram comigo na minha caminhada.

## RESUMO

A remoção de poluentes emergentes (PEs) em águas residuais, subterrâneas e superficiais, aliada a crescente demanda por níveis mais elevados de abastecimento, têm levado a comunidade científica a buscar novos materiais e metodologias mais eficientes, para o tratamento de água contendo os PEs. Diversas metodologias têm se mostrado promissoras, dentre as quais, a adsorção - uma tecnologia empregada de forma eficiente para a remoção desses poluentes. Muitos estudos têm buscado desenvolver novos materiais adsorventes capazes de serem regenerados e reutilizados durante vários ciclos. Nesse sentido, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), já possuem papel bem estabelecido em estudos voltados à remoção de poluentes via adsorção. Por outro lado, sua associação com outros materiais, na formação de compósito, tem objetivado reduzir algumas desvantagens desse material, a exemplo, o processo final de separação adsorvente/solução. Dentro deste contexto, este projeto tem como objetivo sintetizar um compósito baseado em um Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ ), para atuar na adsorção em meio aquoso do corante verde malaquita (VM). Na adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  pelo método BET, foi observado um aumento da área superficial, além da diminuição do volume e tamanho dos poros do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , comparado aos seus precursores,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e HDL-MgAl. Foi evidenciado, na Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a composição elementar do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , bem como os constituintes elementares dos seus precursores. Através da Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), foram observadas regiões características de ligações e vibrações OH, MgO, Fe-O do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , relatados na literatura. Para a Espectroscopia Raman, o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não apresentou polarizabilidade suficiente para gerar sinal, diferente do observado no HDL-MgAl e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , onde apresentaram sinais similares entre si. Na Difração de Raio-X, os picos característicos do HDL-MgAl não foram observados no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , indicando assim, um recobrimento do HDL-MgAl pelo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Os valores de pH do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  foram 6,67; 8,80 e 7,09, respectivamente, suscitando a presença de uma ínfima alteração do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do compósito, indicando ainda, a presença do HDL-MgAl em pequenas quantidades. No processo adsorptivo, foi utilizado o verde malaquita como poluente, atingindo valores de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) de 198,94 e 172,13  $\text{mg g}^{-1}$  para o HDL-MgAl e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , respectivamente. Além disso, para os três materiais, o modelo de pseudo-primeira ordem, no estudo cinético, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Ademais, por intermédio dos dados das isotermas de adsorção, foi observado um melhor ajuste ao modelo de Sips, frente aos outros modelos utilizados neste estudo. Embora o HDL-MgAl e o compósito ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ ) tenham apresentado excelente eficiência para a remoção do poluente, a diferença ficou no processo operacional, uma vez que para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  a recuperação do adsorvente, depois do processo, foi facilitada via aplicação de campo magnético.

**Palavras-chaves:** Hidróxido duplo lamelar; adsorvente magnético; compósito; poluentes emergentes; tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

The removal of emerging pollutants (EPs) in wastewater, groundwater and surface water, combined with the growing demand for higher levels of supply, has led the scientific community to seek new materials and more efficient methodologies for the treatment of water containing PEs. Several methodologies have been shown to be promising, including adsorption - a technology used efficiently to remove these pollutants. Many studies have sought to develop new adsorbent materials capable of being regenerated and reused during several cycles. In this sense, the Double Lamellar Hydroxides (LDHs) already have a well-established role in studies aimed at removing pollutants via adsorption. On the other hand, its association with other materials, in the formation of composite, has aimed to reduce some disadvantages of this material, for example, the final process of adsorbent/solution separation. Within this context, this project aims to synthesize a composite based on a Double Lamellar Hydroxide (LDH) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$ ), to act in the adsorption in aqueous medium of malachite green dye (MG). In the adsorption/desorption of  $\text{N}_2$  by the BET method, an increase in the surface area was observed, in addition to a decrease in the volume and pore size of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$ , compared to its precursors,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and LDH-MgAl. In Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), the elemental composition of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$  composite was evidenced, as well as the elemental constituents of its precursors. Through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), characteristic regions of OH, MgO, Fe-O bonds and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , LDH-MgAl and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$ , reported in the literature, were observed. For Raman spectroscopy,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  did not show enough polarizability to generate a signal, different from what was observed in LDH-MgAl and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$ , where they presented similar signals to each other. In X-Ray Diffraction, the characteristic peaks of LDH-MgAl were not observed in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$  composite, thus indicating a coating of LDH-MgAl by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The pH values of the Zero Charge Point ( $\text{pH}_{\text{zcp}}$ ) of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , LDH-MgAl and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$  were 6.67; 8.80 and 7.09, respectively, eliciting the presence of a slight alteration in the  $\text{pH}_{\text{zcp}}$  of the composite, also indicating the presence of LDH-MgAl in small amounts. In the adsorptive process, malachite green was used as a pollutant, reaching equilibrium adsorbed amounts ( $q_e$ ) of 198.94 and 172.13  $\text{mg g}^{-1}$  for LDH-MgAl and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$ , respectively. Furthermore, for the three materials, the pseudo-first order model, in the kinetic study, was the one that best fit the experimental data. Furthermore, through the adsorption isotherm data, a better fit to the Sips model was observed, compared to the other models used in this study. Although LDH-MgAl and the composite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$ ) have shown excellent efficiency for removing the pollutant, the difference was in the operational process, since for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDH-MgAl}$  the recovery of the adsorbent after the process, was facilitated via the application of a magnetic field.

**Keywords:** Layered Double Hydroxide; magnetic adsorbent; composite; emerging pollutants; wastewater treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do verde malaquita .....	17
Figura 2 - Diferentes métodos de síntese de nanopartículas magnéticas .....	19
Figura 3 - Estrutura do HDL.....	21
Figura 4 - Ilustração esquemática da síntese do compósito Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL.....	28
Figura 5 - Etapas do processo de adsorção.....	29
Figura 6 - Isotermas de adsorção.....	32
Figura 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para o Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , HDL-MgAl e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl.....	40
Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , HDL-MgAl e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl. ....	41
Figura 9 - Gráficos do EDS do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl e HDL-MgAl.....	42
Figura 10 - Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier para o Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , HDL-MgAl e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl. ....	43
Figura 11 - Espectroscopia Raman para o HDL-MgAl e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl. ....	44
Figura 12 - Difração de Raio-X do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e HDL-MgAl.....	45
Figura 13 - Gráficos obtidos através do pH <sub>pcz</sub> para o Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , HDL-MgAl e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl. ....	46
Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de verde malaquita com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , HDL-MgAl e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl.....	47
Figura 15 - Cinética de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com verde malaquita a 10 mg L <sup>-1</sup> .....	49
Figura 16 - Cinética de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com verde malaquita a 100 mg L <sup>-1</sup> .....	49
Figura 17 - Cinética de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com verde malaquita a 200 mg L <sup>-1</sup> .....	49
Figura 18 - Cinética de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 10 mg L <sup>-1</sup> .....	51
Figura 19 - Cinética de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 100 mg L <sup>-1</sup> .....	51
Figura 20 - Cinética de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 200 mg L <sup>-1</sup> .....	51
Figura 21 - Cinética de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl com verde malaquita a 10 mg L <sup>-1</sup> ....	52
Figura 22 - Cinética de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl com verde malaquita a 100 mg L <sup>-1</sup> ..	53
Figura 23 - Cinética de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl com verde malaquita a 200 mg L <sup>-1</sup> ...	53
Figura 24 - Isoterma de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com verde malaquita a 30 °C .....	55
Figura 25 - Isoterma de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com verde malaquita a 45 °C .....	55
Figura 26 - Isoterma de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com verde malaquita a 60 °C .....	56
Figura 27 - Isoterma de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 30 °C.....	57



Figura 28 - Isoterma de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 45 °C.....	58
Figura 29 - Isoterma de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 60 °C.....	58
Figura 30 - Isoterma de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl com verde malaquita a 30 °C.....	60
Figura 31 - Isoterma de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl com verde malaquita a 45 °C.....	60
Figura 32 - Isoterma de adsorção do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl com verde malaquita a 60 °C.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de poluentes emergentes.....	16
Tabela 2 - Diferentes cátions divalentes e trivalentes que produzem HDL .....	22
Tabela 3 - Algumas sínteses encontradas na literatura.....	24
Tabela 4 - Valores obtidos para o $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ .....	40
Tabela 5 - Rendimento das sínteses do HDL e do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL}$ .....	46
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da adsorção de verde malaquita no $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	50
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos da adsorção de verde malaquita no HDL-MgAl .....	52
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos da adsorção de verde malaquita no $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ .....	53
Tabela 9 - Diferentes materiais utilizados para remoção de verde malaquita em meio aquoso .....	54
Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção do $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	56
Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de adsorção do HDL-MgAl .....	59
Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS

PEs	Poluentes Emergentes
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
VM	Verde Malaquita
BET	Brunauer, Emmett e Teller
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
DRX	Difração de Raio X
EDS	Espectroscopia Por Energia Dispersiva

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>GERAL .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>ESPECÍFICOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>POLUENTES EMERGENTES.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3</b>	<b>HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.1</b>	<b>ESTRUTURA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.2</b>	<b>PROPRIEDADES.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.3</b>	<b>TIPOS DE SÍNTESE.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.4</b>	<b>APLICAÇÕES .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.5</b>	<b>COMPÓSITOS <math>Fe_3O_4</math>/HDL .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>ADSORÇÃO .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.1</b>	<b>CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.2</b>	<b>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>SÍNTESE DO HDL-MGAL.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>SÍNTESE DO <math>Fe_3O_4</math> .....</b>	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>SÍNTESE DO COMPÓSITO <math>Fe_3O_4</math>/HDL-MGAL .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4</b>	<b>TESTES ADSORTIVOS DO VERDE MALAQUITA .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES.....</b>	<b>37</b>
<b>4.5.1</b>	<b>ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE <math>N_2</math> PELO MÉTODO BET .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5.2</b>	<b>MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA.....</b>	<b>38</b>
<b>4.5.3</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER</b>	<b>38</b>

4.5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	38
4.5.5	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1	CARACTERIZAÇÕES.....	40
5.1.1	ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> PELO MÉTODO BET .....	40
5.1.2	MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA.....	41
5.1.3	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	43
5.1.4	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	44
5.1.5	PONTO DE CARGA ZERO .....	45
5.2	RENDIMENTO DA SÍNTESE.....	46
5.3	TESTES ADSORTIVOS.....	47
5.3.1	EFEITO DO PH DO MEIO.....	47
5.3.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	48
5.3.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	55
6	CONCLUSÕES.....	62
7	PERSPECTIVAS.....	63
	REFERÊNCIAS .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

Os chamados poluentes emergentes (PEs) são substâncias químicas potencialmente tóxicas, geralmente não regulamentadas, que podem ter impactos reais e potenciais à saúde humana e ambiental (CARMALIN; LIMA, 2018). Dentre as classes de PEs estão os hormônios naturais e sintéticos, os pesticidas, os plastificantes, os conservantes, os aditivos alimentares e industriais, os produtos da área de cosméticos, retardadores de chama, aditivos de gasolina, como também os fármacos (VAZ, 2018).

A exemplo, o verde malaquita (VM), é um corante que possui diversas aplicações, tais como agente terapêutico, antisséptico (feridas e úlceras), fungicida e ectoparasiticida na piscicultura. Todavia, é relatado na literatura como altamente tóxico a mamíferos, induzindo assim a formação de tumores, além de inibir enzimas contendo tiol (ALDERMAN, 1985; EFSA, 2016).

Em virtude da ineficiência dos tratamentos convencionais de água e efluentes frente a esses PEs, faz-se necessário uma contínua busca por novas metodologias mais eficientes de tratamento de água para remoção desse composto (RASHEED et al., 2019; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Nesse sentido, o processo de adsorção tem se mostrado promissor na remoção eficiente de diversas substâncias em meio aquoso, por ser eficiente e seletivo, além da possibilidade de utilizar materiais adsorventes de baixo custo de produção e de operação (QURESHI; HAMEED; AHMED, 2020). No processo de adsorção a escolha do adsorvente é um fator importante, e vários materiais, bem como a combinação entre eles, possuem propriedades adsorptivas (DUTT et al., 2020).

A exemplo, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), os quais são materiais aniônicos lamelares derivados da brucita, contendo cátions metálicos divalentes e trivalentes coordenados octaedricamente por íons hidroxila, capazes de acomodar espécies aniônicas entre as lamelas. Em virtude das possibilidades de combinações entre as espécies que o constitui, bem como o método de síntese, os HDLs apresentam diversas propriedades, tais como, alta capacidade de troca iônica, alta porosidade e área superficial, boa estabilidade térmica, além de propriedades adsorptivas (CARDOSO, 2006).

Entretanto, os HDLs não possuem boa estabilidade física para a sua utilização em processos contínuos adsorptivos, além de que a sua separação e recuperação ao fim do processo apresenta problemas relevantes (LU et al., 2017). O uso de outros materiais como suporte para o HDL tem sido uma alternativa para contornar esses problemas (MEILI et al., 2019). A

magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um material bastante relatado na literatura que pode ser utilizado associado ao HDL, conferindo assim propriedades magnéticas ao adsorvente. Tal efeito permite diminuição de perdas do material durante os processos adsortivos, bem como a fácil e rápida recuperação pós tratamento (BIATA et al., 2020; TANG et al., 2020).

O objetivo desse estudo é sintetizar um compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  com propriedade magnética e seus precursores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e HDL-MgAl afim de utilizá-los em estudos de adsorção para remoção de poluentes, nesse caso especificamente o verde malaquita, de meio aquoso. Onde serão feitos testes de afinidade, estudos cinéticos, isotérmicos objetivando determinar a eficiência do processo adsortivo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Sintetizar o compósito magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  e seus precursores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{HDL-MgAl}$  e utilizá-los na adsorção de verde malaquita em meio aquoso.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar o compósito magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  e seus precursores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{HDL-MgAl}$  através do método de coprecipitação;
- Caracterizar o compósito produzido através da adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (BET), Ponto de Carga Zero (PCZ), Difração de Raio-X, Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier, espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva;
- Realizar estudos cinéticos e avaliá-los por meio de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;
- Realizar os estudos isotérmicos de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLUENTES EMERGENTES

A poluição é causada pela introdução de substâncias indesejáveis, patógenos ou mesmo energia que prejudica o estado natural do meio ambiente, como também o desenvolvimento de áreas específicas. Os três principais grupos causadores de poluição são o químico, físico e microbiológico (CALVO-FLORES; ISAC-GARCÍA; DOBADO, 2018).

Os poluentes emergentes (PEs) são substâncias as quais demonstram ser um perigo para o meio ambiente e para a saúde humana. Podem ser encontrados em concentrações baixas ou até a nível traço. Os seus efeitos adversos de longo prazo no meio ambiente e na saúde humana não são bem conhecidos (CARMALIN; LIMA, 2018). A Tabela 1 mostra algumas classes de PEs e seus exemplos.

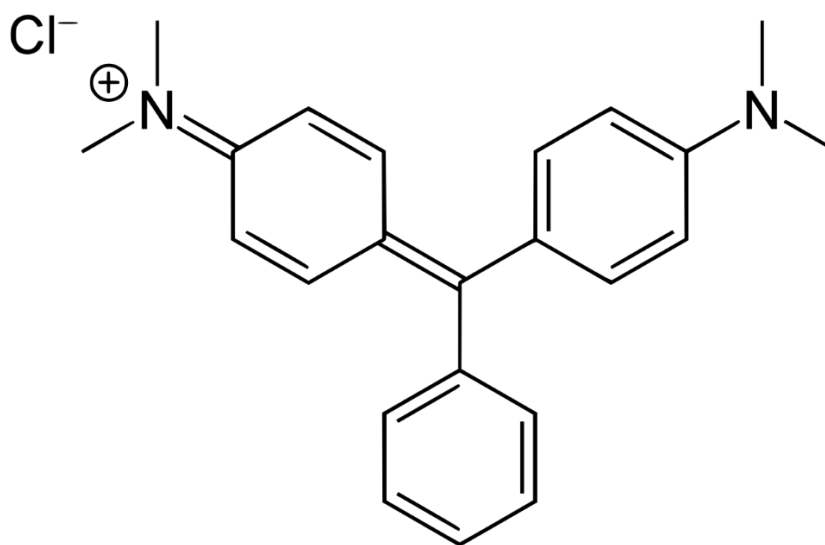
Tabela 1 - Classes de poluentes emergentes

<b>Classes</b>	<b>Exemplos de PEs</b>
<b>Farmacêuticos</b>	
Antibióticos veterinários e humanos	Trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol
Analgésicos, anti-inflamatórios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
Drogas psiquiátricas	Diazepam
Reguladores lipídicos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-blockers	Metoprolol, propanolol, timolol
Contrastes de raios-x	Iopromida, iopamidol, diatrizoato
<b>Esteroides e hormônios</b>	
<b>Produtos de cuidado pessoal</b>	
Fragrâncias	Musks nitro, policíclicos e macrocíclicos
Agentes de proteção solar	Benzofenona, metilbenzilideno cânfora
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
<b>Antissépticos</b>	
<b>Corantes</b>	
<b>Surfactantes e metabólitos de surfactante</b>	
<b>Retardadores de chama</b>	
<b>Aditivos e agentes industriais</b>	
<b>Aditivos de gasolina</b>	

Fonte: Adaptado de Vaz (2018)

A exemplo, o verde malaquita (Figura 1), utilizado como corante nas indústrias têxtil, papel, plástico/polímero, aquicultura de peixes, crustáceos e produtos derivados. Possui potenciais propriedades genotóxicas e cancerígenas, apresenta coloração verde, fórmula molecular  $C_{23}H_{25}N_2Cl$ , massa molar de  $364,91 \text{ g mol}^{-1}$  e alta solubilidade em água e álcoois (SARKAR et al., 2021; VARGAS et al., 2019).

Figura 1 - Estrutura molecular do verde malaquita



Fonte: Autor (2021)

Os PEs podem ser encontrados em meios naturais ou antropogênicos, como por exemplo, em águas residuais, solo, ar ou tecidos de organismos vivos. Em vista disso, o manuseio e preparação de amostras para análise de PEs é fundamental para avaliar essas substâncias nocivas, uma vez que matrizes reais são comumente complexas se faz necessária um preparo adequado (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Em vista disso, há necessidade de fortalecer o conhecimento científico, adotar abordagens tecnológicas e políticas adequadas para monitorar os poluentes emergentes em matrizes ambientais. Além disso, avaliar seus riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente, como também prevenir e controlar seu descarte no meio ambiente (VAZ, 2018).

Apesar de que os produtos farmacêuticos estejam presentes na água há décadas, sua quantificação e reconhecimento como potencialmente perigoso ao meio ambiente é recente (CHAUKURA; MAMBA; MISHRA, 2017; QURESHI; HAMEED; AHMED, 2020). O desenvolvimento de novas técnicas analíticas permitiu ao longo dos anos a detecção e

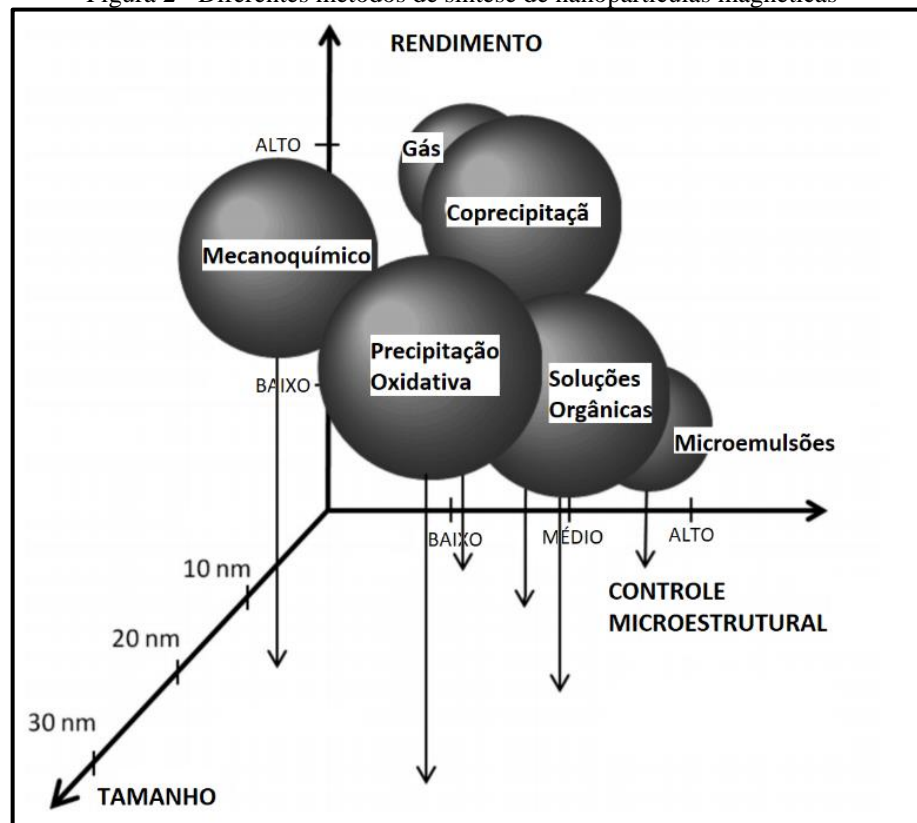
quantificação desses poluentes em concentrações de até  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou mesmo  $\text{ng L}^{-1}$  mesmo em matrizes complexas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

### 3.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As nanopartículas magnéticas são cada vez mais objetos de estudos em virtude da fácil manipulação desses materiais através da aplicação de campo magnético (HEDAYATNASAB; ABNISA; DAUD, 2017). Nanomateriais magnéticos, nanopartículas de metais magnéticos, ligas, óxidos magnéticos simples e complexos são exemplos de materiais com características magnéticas. Entre eles estão, nanopartículas magnéticas de Co policristalino (BAUTIN et al., 2017), nanopartículas magnéticas de Ni (AHGHARI; SOLTANINEJAD; MALEKI, 2020), liga magnética de Fe-Co (RIZAL et al., 2013), liga magnética de Fe-Ni (YUAN et al., 2011), óxido magnético binário de Fe-Mn (NIKIC' et al., 2019), nanopartículas de ferrita de magnésio  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (SUHARYADI; HERMAWAN; PUSPITARUM, 2018) e nanopartículas de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (RAHIMI et al., 2018).

Os métodos de sínteses podem ser classificados de acordo com o estado físico dos precursores: sólido, gás ou solução. A Figura 2 compara alguns métodos de sínteses em função de algumas variáveis de interesse que podem ser adquiridas ao mudar a estratégia de síntese. Entretanto, uma vez que o tamanho e o controle da forma são muito mais fáceis de alcançar através das rotas em solução, esta rota é a mais utilizada (DARTON; IONESCU; LLANDRO, 2019).

Figura 2 - Diferentes métodos de síntese de nanopartículas magnéticas



Fonte: Adaptado de Darton e colaboradores (2019)

As nanopartículas de óxido de ferro são os mais populares nanomateriais magnéticos e possuem diferentes estruturas, tais como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . As diferenças nas propriedades físico-químicas são oriundas dos diferentes estados de oxidação do ferro, definido através do método de síntese (CUI; LIU; REN, 2013). A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), é o mineral mais magnético encontrado naturalmente no meio ambiente e contém cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , diferente dos demais em que o Fe está na forma trivalente (SHOKROLLAHI, 2017).

O uso de compósitos com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está relacionado a melhorias nas suas propriedades, principalmente por tornar os compósitos mais fáceis de separar utilizando um campo magnético externo. Além de facilitar a separação, Balasubramanyan e colaboradores (2018) mostram em seus estudos que a atividade catalítica do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para oxidação seletiva de cicloexeno é melhorada, quando em compósito com óxido de grafeno.

Na biomedicina, compósitos contendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são frequentemente utilizados, como por exemplo o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /poliácido láctico para liberação controlada de fármaco (YANG et al., 2015). Um outro exemplo é o compósito  $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizado com peptídeo de

penetração celular para direcionamento magnético de tumor e distribuição de drogas (LIU et al., 2018a).

Em virtude das melhorias no processo de separação, os  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são bastante usados em processos adsortivos. Um compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /biochar derivado de casca de caranguejo foi sintetizado por Chen e colaboradores (2020b) e mostrou ser promissor na remoção de  $\text{As}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em sistemas aquosos. Alguns trabalhos na literatura mostram a eficácia no uso de compósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na remediação de fosfato em meio aquoso (DRENKOVA-TUHTAN et al., 2017; LU et al., 2020; YAN et al., 2015).

### 3.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

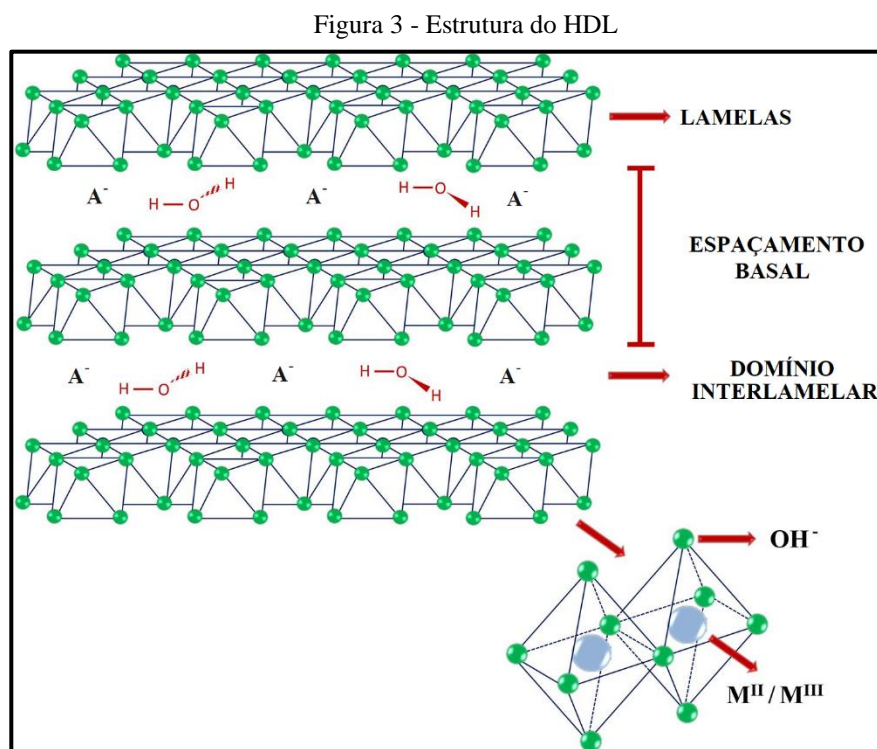
Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), são também conhecidos como hidrotalcitas ou hidróxidos em camadas de metal misto, podem ser sintetizados ou mesmo encontrados de forma natural e contém dois tipos de cátions metálicos nas camadas principais e entre elas a presença de espécies aniônicas (FERRER, 2016) Esta classe de compostos é frequentemente referida como argilas aniônicas, que também são relacionadas as argilas catiônicas, cujos domínios interlamelares contém espécies catiônicas (TRAN et al., 2019).

Sua estrutura bidimensional é baseada nas camadas da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), que são carregadas positivamente nas quais os cátions divalentes podem ser substituídos isomorficamente por cátions trivalentes de raio iônico similar fazendo com que a lamela do tipo brucita seja carregada positivamente (COCHECI et al., 2020). Com isso, são formados compostos de fórmula molecular genérica do tipo  $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}_{x/n})^{-n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  representam, respectivamente, os cátions divalentes e trivalentes da lamela,  $\text{A}^{-n}$  o ânion interlamelar juntamente com a presença de moléculas de água e  $x$  a razão  $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+})$  (DAUD et al., 2019; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019).

#### 3.3.1 ESTRUTURA

Segundo Gu, Atherton e Xu (2015), os hidróxidos duplos lamelares têm como estrutura básica a brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , onde a mesma apresenta cátions  $\text{Mg}^{2+}$  coordenados octaetricamente por íons hidroxila. Sendo assim, após a substituição por cátions trivalentes

cujos raios atômicos são próximos, a lamela do tipo brucita é carregada positivamente. Em virtude disso, além das ligações de hidrogênio, as atrações eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions interlamelares. A neutralização das cargas da estrutura é obtida através da presença de ânions na região interlamelar, onde também há a presença de moléculas de água (GOH; LIM; DONG, 2008). A representação da estrutura dos HDLs está disposta na Figura 3:



Fonte: Adaptado de Benício e colaboradores (2015)

As combinações de cátions divalentes mais utilizados são os de  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  e os cátions trivalentes são os de  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  e  $Ni^{3+}$  (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Os raios iônicos dos cátions estão na faixa de 0,65 - 0,80 Å para os cátions divalentes, e 0,62 - 0,69 Å para trivalentes, com exceção de  $Al^{3+}$  que possui 0,5 Å. Raios iônicos mais altos podem ser incompatíveis com a formação de camadas de brucita, podendo assim causar a instabilidade da estrutura octaédrica além de distorção da mesma. Os HDLs de Li-Al (monovalente e trivalente) e Co-Ti (divalente e tetravalente) também podem ser obtidos (CREPALDI; VALIM, 1998; DE ROY; FORANO; BESSE, 2006). Além disso, a relação molar  $x$  entre os cátions varia em 0,2-0,4 (TICHT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019). Algumas combinações de cátions metálicos para síntese de HDLs relatadas na literatura estão dispostas na Tabela 2.

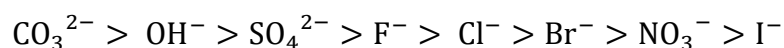
Tabela 2 - Diferentes cátions divalentes e trivalentes que produzem HDL

Cátions	Trivalentes															
	Divalentes	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
<b>Mg</b>	x	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x
<b>Ni</b>	x	x	x	x	x	x	x		x		x					
<b>Zn</b>	x	x	x						x	x						
<b>Cu</b>	x		x													
<b>Co</b>	x	x	x	x						x	x					
<b>Mn</b>	x		x		x				x							
<b>Fe</b>	x	x														
<b>Ca</b>	x															
<b>Li**</b>	x															
<b>Cd</b>	x															

\* tetravalente, \*\* monovalente

Fonte: Santos, (2019)

Miyata (1983) relatou em seus estudos que, através do coeficiente de seletividade de troca iônica proposto por Gaines e Thomas (1953), a afinidade de alguns ânions pelo HDL seguia a seguinte ordem:



O ânion carbonato possui uma maior interação com as lamelas carregadas positivamente, além de atribuir uma maior estabilidade no domínio interlamelar devido as mais intensas interações eletrostáticas com a lamela. Essa interação ocorre em maior proporção quando comparado aos ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , ânions esses que são comumente utilizados na síntese de HDLs, facilitando também uma posterior troca iônica (DA CONCEIÇÃO et al., 2007; NETO, 2020).

### 3.3.2 PROPRIEDADES

Em virtude das diferentes possibilidades e variáveis na síntese, como também a variedade de cátions que podem ser utilizados e ânions intercalados, os HDLs possuem diversas propriedades que podem ser utilizadas em várias aplicações. Bocclair e Braterman (1999) estudaram a estabilidade química de alguns cátions di e trivalentes e seus respectivos hidróxidos, além das estabilidade dos HDLs em relação aos hidróxidos metálicos/óxidos hidratados. Com isso, foi possível determinar as constantes de solubilidade para os HDLs, e

ordenar a sua estabilidade em comparação com diferentes cátions. As estabilidades dos HDLs correspondentes aumentaram na seguinte ordem:  $Mg < Mn < Co \approx Ni < Zn$  para  $M^{2+}$  e  $Al < Fe$  para  $M^{3+}$ . Esta tendência correspondeu ao logaritmo negativo do produto de solubilidade ( $pK_{ps}$ ) dos hidróxidos metálicos. Como o  $pK_{ps}$  do  $Mg(OH)_2$  é menor que o de  $Zn(OH)_2$ , o HDL à base de Mg é mais solúvel. Assim, quando o HDL é sintetizado à base de Mg, sua dispersão aquosa é mais básica do que se fosse um HDL à base de Zn (FORANO et al., 2013).

A natureza dos cátions utilizados para síntese dos HDLs, bem como os ânions no domínio interlamelar, estão diretamente relacionadas com a decomposição térmica. Sendo assim, os materiais do tipo hidrotalcitas possuem faixas de temperatura característicos para alguns fenômenos. Até 200 °C, tem-se a perda de água de hidratação presente no domínio interlamelar. Entre 200 °C e 450 °C, ocorre a decomposição ou perda do ânion interlamelar, além do início da decomposição das hidroxilas presentes na lamela, obtendo-se um óxi-hidróxido duplo. Quando em temperaturas acima 450 °C, ocorre a decomposição das lamelas, e por fim, tem-se um óxido misto dos metais di e trivalentes. As estabilidades térmicas dos diferentes HDLs podem ser avaliadas através da Análise Termogravimétrica (CREPALDI; VALIM, 1998; LINO, 2015). Valente e colaboradores (2000) avaliaram em seus estudos as temperaturas de decomposição de alguns HDLs cujo ânion interlamelar era o carbonato. A estabilidade térmica aumentou na ordem  $Co/Al < Zn/Al \approx Cu/Al < Mg/Fe \approx Ni/Al < Mg/Al \approx Mg/Cr$ .

A capacidade de troca iônica dos HDLs está relacionada aos vários ânions substituíveis passíveis de serem usados na sua síntese. Em função disso, os HDLs podem servir como trocadores de ânions com elevada afinidade para vários poluentes aniônicos em meio aquoso, devido à presença de lamelas do tipo brucita carregadas positivamente (CHUBAR, 2011; CHUBAR et al., 2013; HALAJNIA et al., 2012).

A porosidade e área superficial dos HDLs estão intimamente ligadas, a distribuição dos poros está relacionada ao método de síntese escolhido além de cátions e ânions associados, enquanto o tamanho dos poros está relacionado mais ao método de preparação e interconexão das lamelas. Os microporos (0-2 nm) ou os mesoporos (2-10 nm) podem estar presentes nos HDLs, e podem ser resultados da interconexão entre lamelas ou ser uma característica transmitida pelo ânion interlamelar (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004; DENG et al., 2018; QURESHI; HAMEED; AHMED, 2020).



Em vista disso, materiais à base de HDL são candidatos promissores em processos de adsorção, pois a estrutura porosa pode conferir uma rápida transferência de massa e melhorar o transporte do adsorvato para as superfícies internas dos HDLs (GUO; YIN; YANG, 2018).

### 3.3.3 TIPOS DE SÍNTESE

Na literatura, existem vários métodos utilizados para sínteses de HDLs, sendo os principais classificados em métodos diretos, tais como co-precipitação, hidrotérmico, sal-óxido e hidrólise induzida, ou os métodos indiretos, que são os métodos de troca iônica e regeneração do precursor (CREPALDI; VALIM, 1998). A Tabela 3 apresenta algumas combinações de cátions e ânions, bem como diferentes métodos de síntese.

Tabela 3 - Algumas sínteses encontradas na literatura

$M^{2+}$	$M^{3+}$	Ânion intercalado	Método de síntese	Referência
Ni	Al	$NO_3^-$	Coprecipitação	Zadeh e colaboradores (2013)
Ca	Fe	$PO_4^{3-}$	Troca iônica	Zhang e colaboradores (2012)
Ni	Co	$NO_3^-$	Hidrotérmica	Chen e colaboradores (2014)
Fe	Zn	$Cl^-$	Coprecipitação	Zhang e colaboradores (2016)
Mg	Al	Dodecilsulfato	Coprecipitação	Otero e colaboradores (2012)

Fonte: Autor (2021)

O método de co-precipitação, chamado também de método sal-base, é o método mais encontrado na literatura, e nesse método uma solução básica é adicionada a uma solução contendo uma mistura de sais dos cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ . A síntese pode ser feita a pH constante ou crescente, sendo o meio básico necessário para que haja a formação do HDL. Geralmente, os óxidos hidratados do cátion  $M^{3+}$  se formam inicialmente e a adição adicional de base leva à conversão em HDL (FORANO et al., 2013; SARFRAZ; SHAKIR, 2017).

A síntese hidrotérmica é parecida com o método por co-precipitação, e nele os sais dos cátions di e trivalentes são aquecidos em meio aquoso sob pressão. Um reator revestido com Teflon é comumente utilizado, onde é operado em temperaturas de 100 a 180 °C por 10 a 48

horas (DAUD et al., 2019). Este método produz um material com morfologia mais uniforme e cristalina quando comparado ao método de co-precipitação (DAUD et al., 2016).

Na síntese via método sal-óxido, uma solução contendo um sal do cátion trivalentes é lentamente adicionada a uma suspensão de óxido do cátion divalente sob condições de agitação vigorosa. A mistura então deve ser envelhecida por um período de 24 a 48 horas, o que irá promover uma reação entre os precursores. Esse método de síntese requer cuidado na escolha dos cátions e ânions, por exemplo, Al e Cr precipitam como hidróxidos ou hidroxicarbonatos na presença de carbonato e as sínteses de HDLs com Zn/AL-CO<sub>3</sub> e Zn/Cr-CO<sub>3</sub> não seriam possíveis (CHATTOPADHYAYA; GAUTAM, 2017; CREPALDI; VALIM, 1998).

O método de hidrólise induzida consiste na reação entre o hidróxido do cátion M<sup>3+</sup> e uma solução do sal constituído pelo cátion M<sup>2+</sup> e o ânion interlamelar. Apesar de ter como vantagem um menor tempo necessário para execução, a síntese através desse método produz materiais com uma menor cristalinidade comparado aos demais métodos (CREPALDI; VALIM, 1998; REIS, 2009).

Os métodos indiretos de sínteses estão relacionados ao uso de HDLs previamente preparados, para então a partir destes obter de novos HDLs. A síntese pelo método de troca iônica envolve a troca de ânions interlamelares presentes no HDL já formado, por ânions desejáveis. Nesse caso, o uso de nitrato como íon interlamelar facilita a troca iônica (DA CONCEIÇÃO et al., 2007). Na maioria dos casos, a troca é feita em meio aquoso, entretanto, o uso de solventes orgânicos favorece a troca para ânions orgânicos (COSTANTINO et al., 2014). Já no método de troca iônica por regeneração do precursor, o método baseia-se na calcinação de carbonatos de HDL em temperaturas de aproximadamente 500°C, produzindo óxidos metálicos mistos através da decomposição do ânion presente no domínio interlamelar. A inserção do ânion de interesse é feita através do contato com o óxido metálico misto (EVANS; DUAN, 2006; REIS, 2009; SANTOS, 2019).

A natureza dos cátions e ânions, suas proporções molares, pH do meio, temperatura de síntese, tempo de envelhecimento e método de precipitação são fatores importantes que influenciam as características e propriedades dos HDLs. O uso de água decarbonatada ultrapura e a purga de gás nitrogênio com agitação vigorosa, são alguns parâmetros que são utilizados para aumentar a pureza dos HDLs (SARFRAZ; SHAKIR, 2017).

### 3.3.4 APLICAÇÕES

Os HDLs são materiais promissores para muitas aplicações práticas em catálise, adsorção, produtos farmacêuticos, fotoquímica, eletroquímica e outras áreas. Isso ocorre devido à sua alta versatilidade, propriedades, baixo custo, além das diversas possibilidades de modificações que possibilitam a produção de materiais projetados para atender a requisitos específicos (TANG et al., 2020).

Filmes de HDL, pós, e até mesmo HDL reidratado ativado, são conhecidos em trabalhos da literatura como catalisadores sólidos eficazes (KUANG et al., 2010). Géraud e colaboradores (2006) demonstraram que o HDL-MgAl ativado com ânions decatungstato presentes no domínio interlamelar, exibia a atividade fotocatalítica aprimorada para uso na fotodegradação de 2,6-dimetilfenol. Atividades catalíticas também foram objetos de estudos de Zhang e colaboradores (2010), que avaliaram a eficiência catalítica dos HDLs de Cu, Zn, Mn, Fe e Al e seus óxidos metálicos mistos na oxidação do fenol por peróxido de hidrogênio.

Além disso, HDLs são também utilizados como retardador de chama em matrizes poliméricas (CHHETRI et al., 2018; LI et al., 2018). Wang e colaboradores (2013) demonstraram que a dispersão de HDL com  $Zn_2Al$ -borato como retardador de chama em compósitos de polipropileno/HDL- $Zn_2Al$ -borato foi promissora, e que com adição de 15 % em peso de HDL de  $Zn_2Al$ -borato em polipropileno, a taxa de pico de liberação de calor do compósito pode ser reduzida em 63,7 % em comparação com o polipropileno puro (XU et al., 2020).

Uma outra aplicação dos HDLs é na área da biologia e medicina, em que demonstram ser um tipo de portador ou hospedeiro importante e verde para genes e medicamentos devido à excelente biocompatibilidade e baixa toxicidade, ou até mesmo sem toxicidade (KUANG et al., 2010). Li e colaboradores (2020) afirmam em seus estudos que os HDLs são promissores como transportadores que administram medicamentos nas células. Bao e colaboradores (2016) utilizaram HDLs como nanotransportador para entrega de moléculas a células vegetais intactas.

Chen e colaboradores (2014) apresentaram um método simples e inovador de cultivo de filmes híbridos de HDL de Ni-Co suportados em nanopartículas ultrafinas e nanoestruturas porosas para uso em supercapacitores. Os HDLs formados através de metais de transição são considerados materiais promissores para uso em eletrodos para supercapacitores em virtude da sua atividade redox relativamente mais alta, natureza verde e exploração eficiente de átomos de

metais de transição dispersos homoganeamente (SARFRAZ; SHAKIR, 2017; YANG et al., 2013).

Os HDLs podem ser usados na adsorção como adsorventes para remediação ambiental devido as suas propriedades de troca iônica com ânions inorgânicos e orgânicos, alta porosidade e área superficial, baixa toxicidade, fácil obtenção, reprodutibilidade e possibilidade de reutilização (DAUD et al., 2019). Utilizando do fenômeno de adsorção, Bharali e Deka (BHARALI; DEKA, 2017) sintetizaram HDL-NiAl para remoção do corante vermelho congo em meio aquoso, cuja capacidade adsortiva foi de 120,5 mg g<sup>-1</sup> em solução com pH=6, seguindo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e melhor ajuste com o modelo isotérmico de Langmuir. Ademais, HDLs são utilizados para remediação de radionuclídeos (LINGHU et al., 2017; SONG et al., 2018; TU et al., 2019), metais (ABASI; DIAGBOYA; DIKIO, 2019; BARNABAS et al., 2016; LYU et al., 2019; XIE et al., 2019), poluentes orgânicos e corantes (ALEXANDRICA et al., 2015; HUANG et al., 2017; LINS et al., 2020; MALLAKPOUR; HATAMI, 2019; SANTOS et al., 2020).

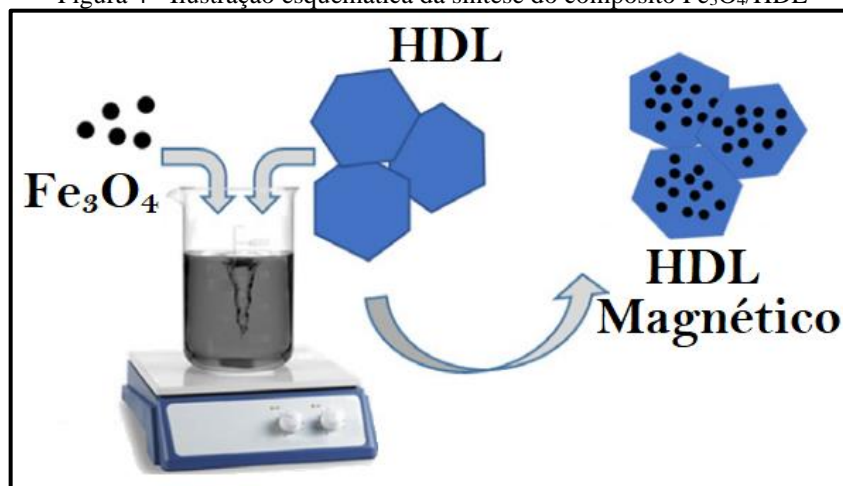
### 3.3.5 COMPÓSITOS Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL

Embora os HDLs possuam características adsorventes, a sua separação e recuperação ao fim do processo adsortivo em meio aquoso apresentam problemas relevantes como, dificuldade de separação e recuperação do meio (LU et al., 2017). O uso de outros materiais como suporte para HDLs tem sido cada vez mais estudados em várias áreas, em virtude das diferentes propriedades, como por exemplo em fotocatalise (LIU et al., 2018b, 2021), em recuperação de ouro de solos em áreas de mineração (BIATA et al., 2020), em sensores de gás NO<sub>2</sub> (HE et al., 2020), em retardadores de chama (WANG et al., 2020), em eletrocatalisadores (CHEN et al., 2020a), em aplicações biomédicas (LI et al., 2013; YAN et al., 2019), além de diversas aplicações em processos adsortivos (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2020; LINS et al., 2020; MEILI et al., 2019; SONG et al., 2019; XIONG et al., 2019; XU et al., 2021).

O uso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como suporte para HDLs, possibilita a separação magnética sendo uma alternativa para compensar os problemas de separação e recuperação. Isso ocorre devido a fácil separação desses materiais magnéticos em meio aquoso através da aplicação de um campo magnético (BIATA et al., 2020; MENG et al., 2019). A síntese desse composto é possível devido a interação eletrostática entre as nanopartículas magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> carregadas

negativamente e o HDL carregado positivamente (Figura 4) (CHEN; GUNAWAN; XU, 2011; LU et al., 2017; MARDANI, 2017; PRASAD; TANG; LIU, 2018).

Figura 4 - Ilustração esquemática da síntese do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL}$



Fonte: Adaptado de Lu e colaboradores (LU et al.,

Esse composto tem sido cada vez mais estudados com aplicações como carreadores de fármacos, na fotocatalise, além de serem usados em remediação ambiental de corantes, metais e outros poluentes orgânicos (MARDANI, 2017; PRASAD; TANG; LIU, 2018) (PRASAD, TANG e LIU, 2018; MARDANI, 2017).

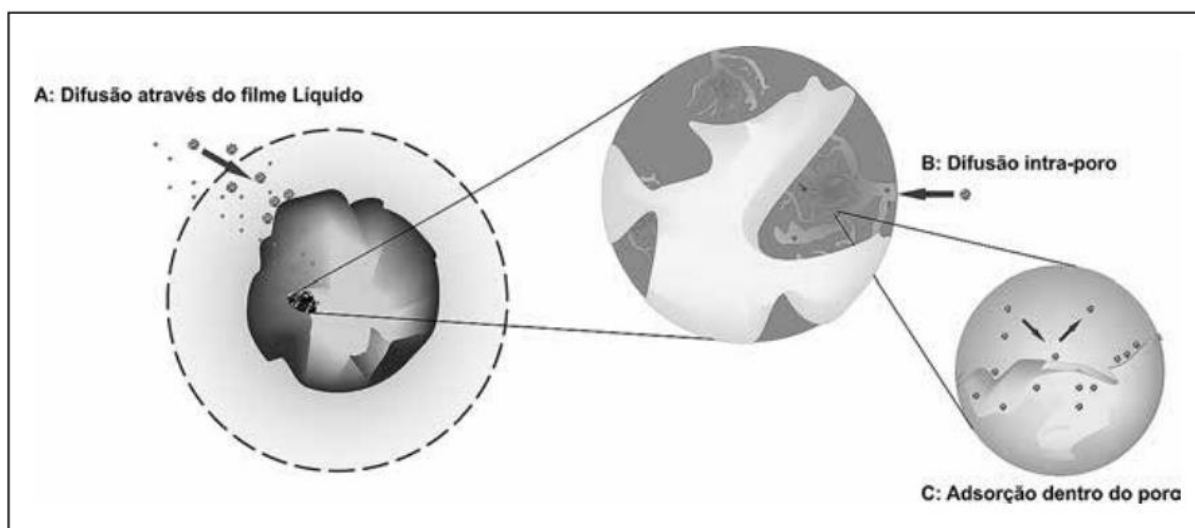
### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo comum para a remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas em meio aquoso. Este fenômeno ocorre quando a superfície de um sólido (denominado adsorvente) é exposta a um fluido, em que as espécies presentes no líquido ou gás (moléculas ou átomos, denominados adsorvatos), são atraídas para a superfície porosa através de interações físicas e químicas (RESHADI; BAZARGAN; MCKAY, 2020). Sendo assim, é um processo de transferência de massa no qual ocorre a separação dos componentes presentes no fluido através da troca de fase (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo adsorativo ocorre em três etapas (Figura 5), primeiramente a difusão inicial do adsorvato a partir do fluido até a superfície do adsorvente, seguido do transporte do adsorvato pelo interior dos poros do adsorvente, e por fim a interação do adsorvato com a

superfície do adsorvente, região onde há a presença dos sítios ativos de adsorção (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015; NASCIMENTO et al., 2014; XU et al., 2021).

Figura 5 - Etapas do processo de adsorção



Fonte: Nascimento e Colaboradores (2014)

O processo de adsorção é conhecido na literatura por ser eficiente e seletivo mesmo utilizando adsorventes de baixo custo de produção e de operação. Diferentes materiais possuem capacidades adsorptivas, que podem ou não estar na forma de compósitos, a exemplo de quitosana, zeólitas, biochar, nanotubos de carbono, argilas e resinas poliméricas (DUTT et al., 2020).

Geralmente, o fenômeno de adsorção pode ser classificado conforme o tipo de interação que ocorre entre a superfície do adsorvente e a espécie a ser adsorvida. Quando a adsorção envolve a formação de uma ligação covalente, é então classificada como uma adsorção química ou quimissorção. Nesse caso, alta energia é envolvida no processo, variando de 40 a 800 kJ mol<sup>-1</sup>, dificultando a dessorção devido a interação adsorvente/adsorvato ser forte. Na quimissorção, as interações que ocorrem são principalmente as ligações iônicas e covalentes, a reversibilidade é dificultada e o fenômeno ocorre em apenas uma monocamada (CRINI; BADOT, 2008; PICCIN et al., 2017).

Em contrapartida, quando não ocorre a formação da ligação covalente, tem-se então uma adsorção física ou fisissorção. Assim, a energia envolvida no processo adsorptivo varia de 5 a 40 kJ mol<sup>-1</sup>, e com isso a dessorção é possível fazendo com que o processo possa ser reversível e o fenômeno ocorre em multicamada. As interações predominantes na fisissorção

são as eletrostáticas, van der Waals, ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo (BERGMANN; MACHADO, 2015; ROQUE-MALHERBE, 2018).

As condições operacionais do processo adsorptivo influenciam diretamente as propriedades do adsorvente e adsorvato, e conseqüentemente, afetam os resultados. A variação do pH inicial da solução afeta a química da superfície do material adsorvente, como também pode modificar o adsorvato (GONZÁLEZ et al., 2014). A interação adsorvente/adsorvato é favorecida pelo aumento da área superficial do adsorvente, o volume do adsorvato é determinante quando se trata da difusão na superfície do adsorvente. Além disso, fatores como porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, grupos funcionais e temperatura reacional influenciam significativamente o processo adsorptivo (ZUBAIR et al., 2017).

### 3.4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Normalmente, os equilíbrios de adsorção não são atingidos instantaneamente, principalmente quando se trata de adsorventes porosos. A porosidade influencia na capacidade do adsorvato em se difundir no interior das partículas adsorventes. Na transferência de massa do meio aquoso para os sítios de adsorção presentes no adsorvente, são inerentes as resistências na transferência de massa, e estas determinam o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. O progresso do tempo necessário para que ocorra processo de adsorção é conhecido como cinética de adsorção (DO, 1998; WORCH, 2012).

A cinética de adsorção é importante para esclarecer os mecanismos envolvidos na transferência de massa e avaliar os parâmetros característicos. Os dados de equilíbrio, em conjunto com os parâmetros de transferência de massa, são importantes para a determinação dos tempos reacionais em projetos de adsorventes em leito fixo (TOVBIN, 2017; WORCH, 2012).

São vários os modelos cinéticos que são utilizados para avaliar o mecanismo envolvido no processo adsorptivo, como por exemplo os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem que são mais utilizados. Entretanto, o mecanismo do processo de adsorção pode não ser bem descrito através dos modelos cinéticos acima, e com isso o modelo cinético de difusão intrapartícula pode ser empregado (ROCHA et al., 2012).

### 3.4.1.1 Modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem diz que a taxa de ocupação dos sítios ativos de adsorção é proporcional a quantidade de sítios desocupados (RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006). A equação do modelo proposto por Lagergren (1898) está expressa na equação (1):

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (1)$$

Onde  $q_t$  e  $q_e$  são a capacidade de adsorção no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato (min).

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a taxa de ocupação é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados (RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006). A equação proposta por Ho e McKay (1999) está expressa na equação (2):

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

Onde  $q_t$  e  $q_e$  são a capacidade de adsorção no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato (min).

O modelo de cinético de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) entende que a remoção do adsorvato varia com  $t^{1/2}$  (NASCIMENTO et al., 2014). O modelo matemático está disposto na equação (3):

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (3)$$

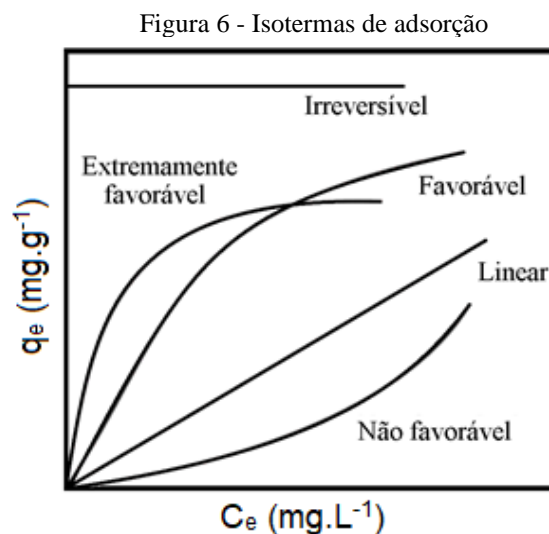
Onde  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min),  $k_d$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ).



### 3.4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Enquanto a cinética de adsorção é utilizada para estimar as taxas de adsorção, o tempo necessário para alcançar o equilíbrio e também os parâmetros de transferência de massa, as isotermas de adsorção são utilizadas para estabelecer a capacidade de adsorção no equilíbrio, o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, também auxilia no cálculo dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo adsorptivo, onde também é possível verificar a influência da temperatura através das isotermas (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019).

O nome isoterma é dado em virtude dos ensaios serem realizados a temperatura constante. Descoberto os valores de  $q_e$  e  $C_e$ , um gráfico de isoterma de adsorção pode ser construído com  $C_e$  no eixo X e  $q_e$  no eixo Y. Os gráficos obtidos podem ser de diferentes formas, as quais fornecem dados importantes referentes ao mecanismo adsorptivo como exposto na Figura 6:



Fonte: adaptado de McCabe e Colaboradores (1993)

Desse modo, a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) pode ser calculada através da equação (4):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (4)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Através da avaliação dos dados experimentais com o auxílio de modelos matemáticos de isotermas de adsorção, é possível entender o mecanismo adsorptivo que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Diferentes modelos são utilizados para avaliar o mecanismo de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato, como por exemplo as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Paterson e Sips (FEBRIANTO et al., 2009).

#### 3.4.2.1 LANGMUIR

A isoterma de Langmuir é baseada nos seguintes pressupostos: a adsorção é limitada à uma cobertura em monocamada na superfície do adsorvente, cada sítio de adsorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo; a superfície do adsorvente é homogênea, isto é, a energia de adsorção é constante em todas as regiões e as espécies adsorvidas não interagem umas com as outras; existe um quantitativo definido de sítios ativos na superfície do adsorvente (FEBRIANTO et al., 2009). Aplicando essas suposições juntamente com os dados cinéticos, a equação desenvolvida por Langmuir (1918) pode ser escrita da seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (5)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\text{máx}}$  a quantidade máxima de cobertura em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  a constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 3.4.2.2 FREUNDLICH

O modelo proposto por Freundlich (1906) é uma equação empírica e pode ser utilizada considerando sistemas com superfícies heterogênicas a adsorção em multicamada. O modelo também considera que há interação entre as espécies adsorvidas, além de que a energia de

adsorção diminui exponencialmente com o preenchimento dos sítios ativos (NASCIMENTO et al., 2014; VAHEDI et al., 2018).

A equação (7) representa o modelo de Freundlich.

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_F$  a constante da isoterma de Freundlich ( $\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$ ,  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade.

Na maioria dos casos, uma adsorção favorável tende a ter constante  $n$  entre 1 e 10. Nesse caso, quanto maior for o valor de  $n$ , maior será a interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Quando  $n=1$ , há o indicativo que a adsorção é linear, ou seja, as energias dos sítios de adsorção são iguais. E por fim, quando  $n<1$ , o adsorvato tem uma maior afinidade pelo fluido, indicando uma forte interação entre eles (SHARIFNIA et al., 2016).

#### 3.4.2.3 REDLICH-PETERSON

A equação de Redlich-Peterson (1959) é também empírica, chamada de “equação de três parâmetros”, capaz de avaliar um equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração. Essa equação incorpora as características das isotermas de Langmuir e Freundlich em um só modelo e não segue a adsorção em monocamada ideal. Quando  $\beta$  tende a 1, a equação assume a forma da equação de Langmuir, e para  $\beta$  tendendo a 0 assume a forma da equação de Freundlich (ANSARI et al., 2016).

A equação (8) representa o modelo de Redlich-Peterson.

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (8)$$

Sendo  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_R$  é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $a_R$  é a constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ ) $^\beta$  e  $\beta$  é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson.

#### 3.4.2.4 SIPS

O modelo isotérmico de Sips (1948) é uma combinação dos modelos matemáticos propostos por Langmuir e Freundlich, e através dele espera-se que descreva melhor a superfície heterogênea, em que não são equivalentes as energias dos sítios ativos de adsorção. Quando o adsorvato está em baixas concentrações, o modelo de Sips se aproxima da isoterma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações se aproxima do modelo isotérmico de Langmuir (AHMED; DHEDAN, 2012). O modelo de Sips está descrito de acordo com a equação (9)

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_S \cdot C_e^{m_S}}{1 + k_S C_e^{m_S}} \quad (9)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_S$  é a constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $m_S$  é o expoente do modelo da isoterma de Sips.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DO HDL-MgAl

A síntese do HDL-MgAl foi feita pelo método de co-precipitação (KOILRAJ; SASAKI, 2016; LU et al., 2017; MARDANI, 2017; MEILI et al., 2019). Foi utilizado 80 mL de uma solução contendo cloreto dos cátions  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  a uma concentração de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Em seguida o pH da solução foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução de NaOH  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi mantida sob agitação por 2 horas. O produto resultante foi centrifugado e lavado com água deionizada até o pH da solução atingir 7. Em seguida, o material foi seco em estufa por 16 horas a  $60^{\circ}\text{C}$ .

### 4.2 SÍNTESE DO $Fe_3O_4$

A síntese do  $Fe_3O_4$  foi feita pelo método de co-precipitação. Em 400 mL de água deionizada, foram adicionados  $0,0460 \text{ mol}$  de  $Fe^{3+}$  e  $0,0230 \text{ mol}$  de  $Fe^{+2}$  e mantidos sob agitação por 15 minutos. Em seguida o pH da solução foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução  $1,5 \text{ mol}^{-1}$  de  $NH_4OH$ . A agitação foi mantida por mais 30 minutos, e em seguida o material foi separado com o auxílio de um ímã para então serem feitas as lavagens até o pH da solução atingir aproximadamente 7. O material foi seco em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 16 horas (SHIN; YOON; JANG, 2008).

### 4.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO $Fe_3O_4$ /HDL-MgAl

Uma massa de  $0,2 \text{ g}$  de  $Fe_3O_4$  foram dispersos ultrassonicamente em  $20 \text{ mL}$  de água deionizada por 15 minutos. Em seguida, a síntese do HDL-MgAl foi feita na presença do mesmo pelo método de co-precipitação (KOILRAJ; SASAKI, 2016; LU et al., 2017; MARDANI, 2017; MEILI et al., 2019) que consistiu em adicionar a massa do  $Fe_3O_4$  a  $80 \text{ mL}$  de uma solução contendo cloreto dos cátions  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  a uma concentração de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Em seguida o pH da solução foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução de NaOH  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi mantida sob agitação por 2 horas. O produto

resultante foi separado como auxílio de um ímã e lavado com água deionizada até o pH da solução atingir 7. Em seguida, o material foi seco em estufa durante por 16 horas a 60°C.

#### 4.4 TESTES ADSORTIVOS DO VERDE MALAQUITA

O estudo cinético foi realizado utilizando 0,05 g de massa do adsorvente para 25 mL de volume da solução do adsorvato nas concentrações de 10, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>. A cinética foi estudada variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Assim, as amostras foram dispostas em um shaker a 30°C com agitação de 150 rpm e análises feitas nos tempos de 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600 e 1080 minutos para a construção da curva cinética. Os dados obtidos foram avaliados através de modelos matemáticos para descrever o comportamento da cinética de adsorção.

As isotermas foram realizadas nas concentrações de 10, 100, 200, 300 e 400 mg L<sup>-1</sup> utilizando as temperaturas de 30, 45 e 60 °C. O tempo de contato foi determinado a partir do tempo de equilíbrio obtido na cinética.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações dos materiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, HDL-MgAl e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl foram feitas através do Poto de Carga Zero, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo método BET, Difração de Raios-X, Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

##### 4.5.1 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> PELO MÉTODO BET

A análise de BET foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) utilizando o equipamento micromeritics ASAP 2020. Inicialmente, a amostra previamente pesada é desgaseificada por 12 horas sob (2 µm de Hg) a 350 °C com o objetivo de remover

todos os contaminantes fisissorvida na superfície da amostra. Em seguida é realizada as medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais.

#### 4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA

As análises de MEV e EDS foram feitas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic/UFG) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As amostras, foram submetidas a um processo prévio de metalização via banho de ouro durante 6 minutos a uma corrente de 10 mA. Para tanto foi utilizado um metalizador Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701. E então, analisou-se o material via detecção de elétrons secundários com aumento de 200 a 1500 vezes e voltagem de 10 kV.

#### 4.5.3 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A caracterização foi conduzida no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um espectrofotômetro FTIR IR PRESTIGE 21 Shimadzu na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  operando no modo transmitância com 50 varreduras pela metodologia de amostragem Attenuated Total Reflectance (ATR), que dispensa preparação prévia específica.

#### 4.5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de Raman foram feitas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) utilizando um Microscópio de varredura Multissondas MultiView 4000, Nanonics Imaging, integrado com Espectrômetro Raman Xplora, Horiba

#### 4.5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização foi conduzida no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) utilizando um difratômetro DRX 7000 Shimadzu. As amostras foram adicionadas em pó e analisadas na faixa de 3 a 90° com intervalo de 0,02° ( $2\theta$ ) utilizando radiação de cobre (Cu) como fonte de raios-x com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES

#### 5.1.1 ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N<sub>2</sub> PELO MÉTODO BET

Através do método BET foi possível mensurar algumas propriedades texturais dos materiais, tais como área superficial, diâmetro dos poros e volume dos poros. Os dados valores estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores obtidos para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, HDL-MgAl e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl

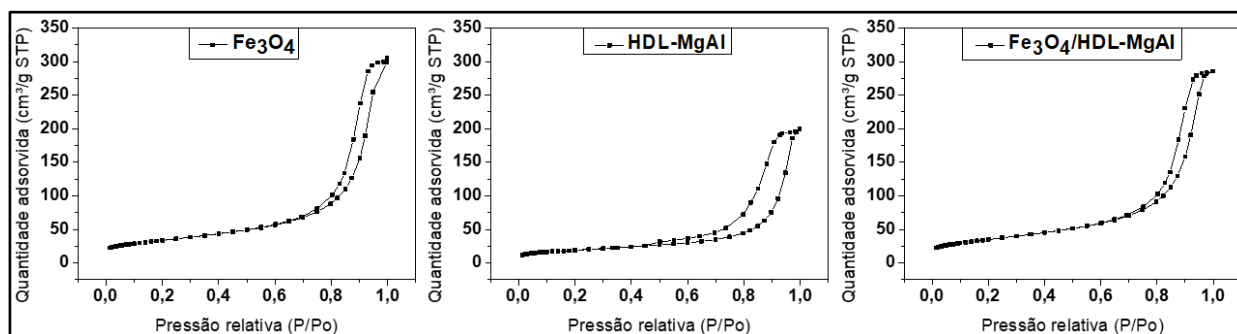
Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho dos poros (nm)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	112,760	0,4615	14,0629
HDL-MgAl	66,722	0,2875	18,2814
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HDL-MgAl	120,997	0,4302	12,8916

Fonte: Autor, 2021

Na Tabela 4 observe-se que o composto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl apresenta uma área superficial e volume de poros maior que o HDL puro. Nesse caso, tem-se uma maior contribuição do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> devido aos valores próximos de área superficial, diferente do observado no volume e tamanho dos poros, que diminuem, indicando a presença, mesmo que pouca do HDL-MgAl. Sendo a área superficial um fator determinante no processo de adsorção, esta característica indica que o composto poderá ser mais adsorvente que o material precursor (HDL).

Além dos valores de área superficial, volume e tamanho dos poros, foi possível construir os gráficos das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, os quais estão dispostos na Figura 7.

Figura 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, HDL-MgAl e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl.



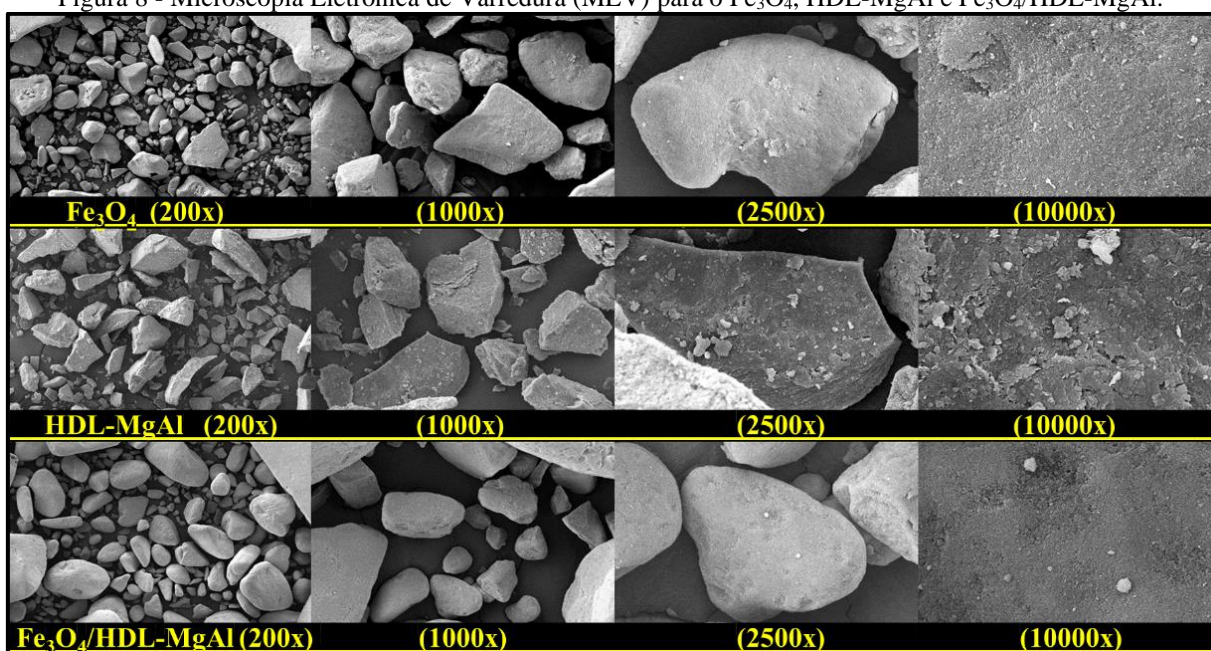
Fonte: Autor, 2021

Ao analisar o formato das isotermas de adsorção, é possível presumir algumas características do material. Dentre os perfis de isotermas (I, II, III, IV, V e VI), percebe-se similaridade com o tipo V e histerese do tipo H1. (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; PORPINO, 2009; ANDRADE, 2014). Tipos esses, os quais estão associados à condensação capilar em estruturas mesoporosas (entre 2 e 50 nm), além de apresentarem uma estreita distribuição de tamanho de poros, corroborando assim, com os valores experimentais encontrados de tamanho de poros entre 12,89 e 18,28 nm (CALPA, 2011).

### 5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA

A morfologia dos materiais foi investigada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e as figuras deles em diferentes ampliações estão dispostas na Figura 8.

Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ .



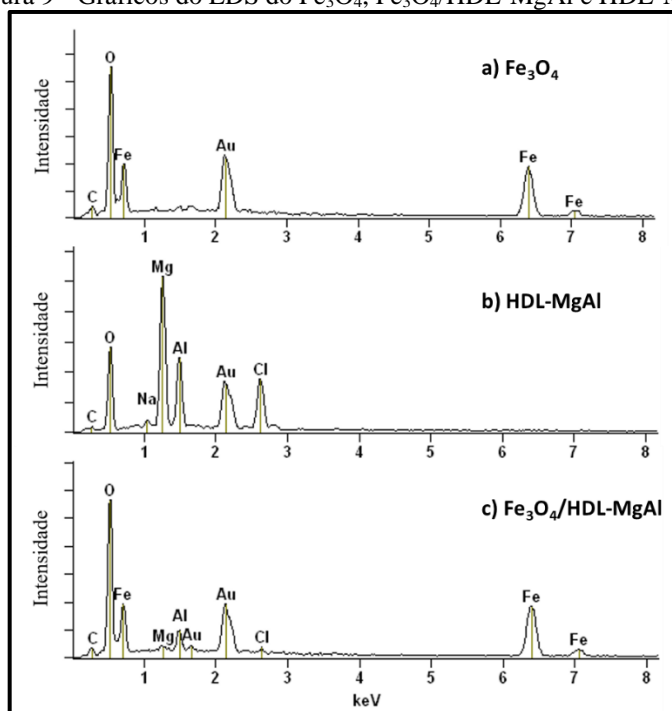
Fonte: Autor, 2021

Na Figura 8 é possível observar uma boa distribuição e uniformidade do tamanho das partículas, sendo o diâmetro das partículas dos materiais estudados entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ . Através do MEV, não foi possível observar os poros presentes nos três materiais em virtude da limitação da ampliação/resolução da técnica, fato esse que corrobora com os dados adquiridos do BET,

em que o tamanho dos poros é de 14,06; 18,28 e 12,89 nm para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , respectivamente. Para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é possível observar uma superfície homogênea porém áspera, padrão esse também observado no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  (GHIASI MOASER; KHOSHNAVAZI, 2017; PERVEEN et al., 2021). Já o HDL-MgAl apresenta estrutura levemente escamosa com traços geométricos hexagonais, encontrados também nos trabalhos feitos por Shan e colaboradores (SHAN et al., 2015), Zhang e colaboradores (2013) e Morimoto e colaboradores (2011).

A análise elementar foi realizada por EDS afim de avaliar a presença dos elementos constituintes de cada material. Na Figura 9, estão dispostos os gráficos referentes as análises elementares do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , respectivamente.

Figura 9 - Gráficos do EDS do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  e HDL-MgAl



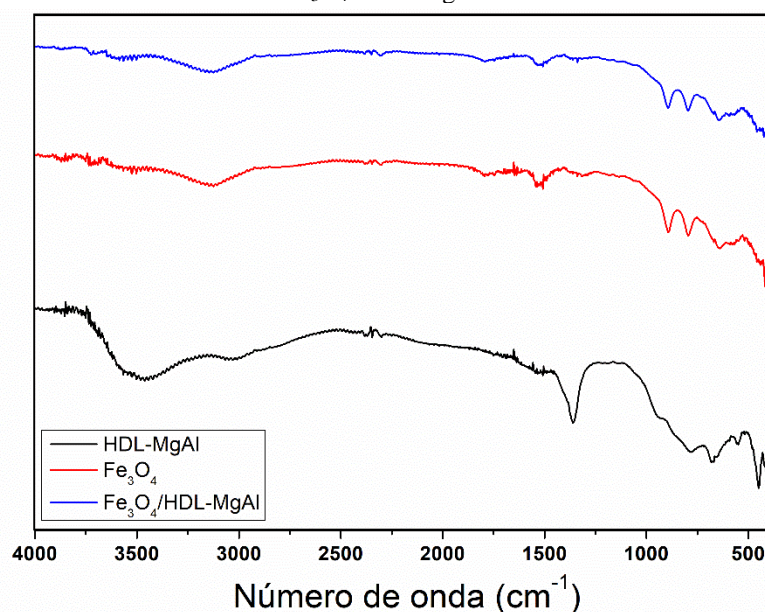
Fonte: Autor, 2021

Para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foi possível confirmar a presença dos elementos Fe e O. No HDL-MgAl, foi observado a presença dos metais di e trivalentes Mg e Al, como também o O referente as hidroxilas das lamelas e da água interlamelar, e por fim o Cl interlamelar. Observa-se no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  os elementos base de cada material individual, Fe e O do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e Mg, Al, O e Cl do HDL-MgAl, sugerindo assim a formação bem-sucedida do compósito, com uma contribuição majoritária do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 5.1.3 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros do FTIR para os três materiais utilizados estão dispostos na Figura 10.

Figura 10 - Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ .



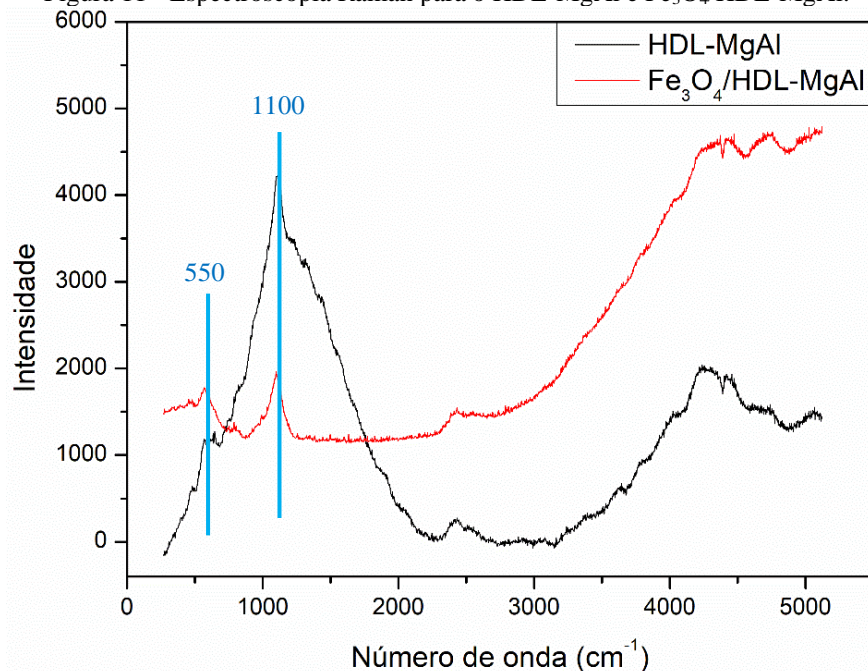
Fonte: Autor, 2021

Para o HDL-MgAl, as bandas larga em  $3500\text{ cm}^{-1}$  e estreita em  $1600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações do alongamento de OH presente nas lamelas e as moléculas de água interlamelares, respectivamente (DE ROY; FORANO; BESSE, 2006). O intervalo entre  $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  é associado as vibrações de rede características do MgO e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contidos no HDL-MgAl. Por fim, a banda em  $1350\text{ cm}^{-1}$  é decorrente da presença do alongamento assimétrico do íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , onde este pode ser introduzido por absorção de  $\text{CO}_2$  em virtude da síntese não ter sido feita em atmosfera inerte e o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  ter uma maior afinidade a região interlamelar do HDL quando comparado a o íon  $\text{Cl}^-$  (THOMAS; DANIEL, 2019; YUE et al., 2017).

Tanto para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  quanto para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , é possível observar duas bandas de absorção entre  $570$  e  $480\text{ cm}^{-1}$  as quais podem ser atribuídas ao alongamento Fe-O dos sítios tetraédricos e octaédricos e para o alongamento Fe-O dos sítios octaédricos, respectivamente (STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016). Também é possível observar uma absorção característica da ligação Fe-O em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , e em  $3200\text{ cm}^{-1}$  é associada à O-H em partículas magnéticas (EL-DIB et al., 2020; MANSOUR et al., 2020).

A Figura 11 mostra os espectros Raman do HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ :

Figura 11 - Espectroscopia Raman para o HDL-MgAl e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl.



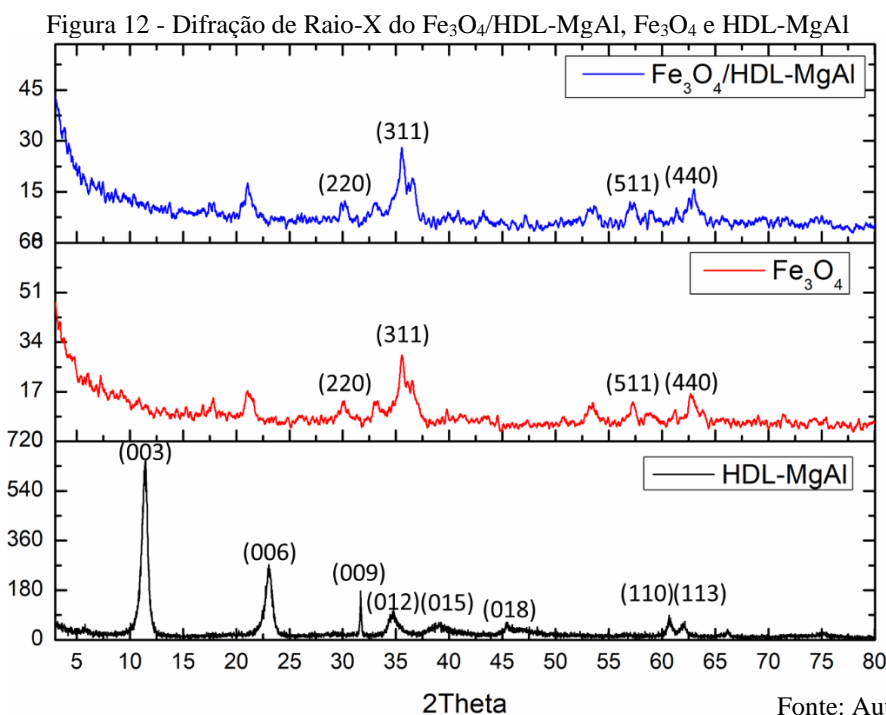
Fonte: Autor, 2021

O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não apresentou polarizabilidade significativa para poder gerar sinal pelo Raman, diferente do que pode ser observado para o HDL-MgAl e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl. A banda em 550 cm<sup>-1</sup> é atribuída aos grupos hidroxilas associados ao Al e Mg coordenados octaédricamente (DE ROY; FORANO; BESSE, 2006). O sinal em 1100 cm<sup>-1</sup> é característico para hidrotalcita-2H (estrutura cristalina do tipo hexagonal), como também pode estar associado a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> interlamelar (DOU; ZHANG, 2016; FROST et al., 2014).

#### 5.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 12 estão dispostos os gráficos do DRX dos três materiais utilizados no presente estudo.





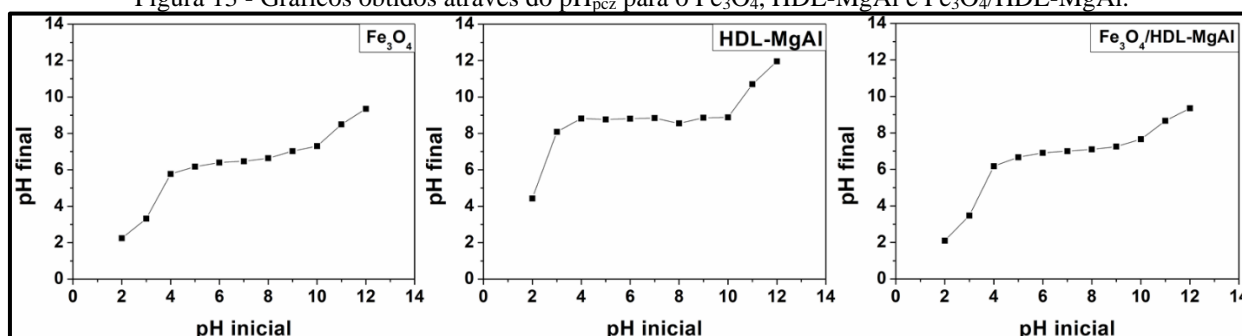
Tanto para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  quanto para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , é observado picos referentes aos planos (220), (311), (422), (511) e (440). Em seus estudos, Xing e colaboradores (2019) mostraram que esses dados estão consistentes com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cúbico de face centrada. Shen e colaboradores (2019) também atribuíram os mesmos valores ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cúbico. Além disso, os picos característicos do HDL-MgAl não foram observados no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , indicando assim, um recobrimento do HDL-MgAl pelo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (LU et al., 2017).

Para o HDL-MgAl, é possível observar os picos das reflexões simétricas para os planos basais (003), (006) e (009), como também os picos das reflexões assimétricas para os planos não basais (012), (015) e (018) característicos dos HDL contendo  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  na região interlamelar (EVERAERT et al., 2017; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). Os planos (110) e (113) também são relatados na literatura associados a HDL-MgAl (BORGES et al., 2020; YANG et al., 2021).

### 5.1.5 PONTO DE CARGA ZERO

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) é o pH no qual a carga superficial do material torna-se zero, e através do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é possível identificar as tendências nas variações da carga superficial dos materiais em função do pH. Os gráficos de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  vs  $\text{pH}_{\text{final}}$  para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  estão dispostos na Figura 13.

Figura 13 - Gráficos obtidos através do  $pH_{pcz}$  para o  $Fe_3O_4$ , HDL-MgAl e  $Fe_3O_4$ /HDL-MgAl.



Fonte: Autor, 2021

Para o  $Fe_3O_4$ , o  $pH_{pcz} = 6,67$  indica a presença de uma carga superficial positiva em soluções cujo valor de pH está abaixo desse valor e uma carga superficial negativa em um valor de pH acima de 6,67. Em relação ao HDL, o  $pH_{pcz} = 8,80$  indica uma predominância de cargas positivas na superfície do material quando em um meio com menor valor de pH. Para o  $Fe_3O_4$ /HDL-MgAl, o  $pH_{pcz}$  foi maior que o da magnetita e menor do que o HDL-MgAl, aproximadamente 7,09, sugerindo assim um aumento da carga superficial positiva quando comparado ao  $Fe_3O_4$ . Nesse caso, houve pouca alteração do  $pH_{pcz}$  do compósito, indicando a presença do HDL em pequenas quantidades.

## 5.2 RENDIMENTO DA SÍNTESE

O rendimento da síntese foi calculado através de um balanço de massa utilizando a equação 10 (SANTOS et al., 2020).

$$R = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (10)$$

Onde  $m_{inicial}$  é a massa inicial dos precursores, e  $m_{final}$  é a massa final do compósito. Na Tabela 5 estão dispostos os valores de rendimento das sínteses dos materiais.

Tabela 5 - Rendimento das sínteses do HDL e do  $Fe_3O_4$ /HDL

Material	Rendimento (%)
HDL-MgAl	47,04
$Fe_3O_4$	44,01
$Fe_3O_4$ /HDL-MgAl	66,38

Fonte: Autor, 2021

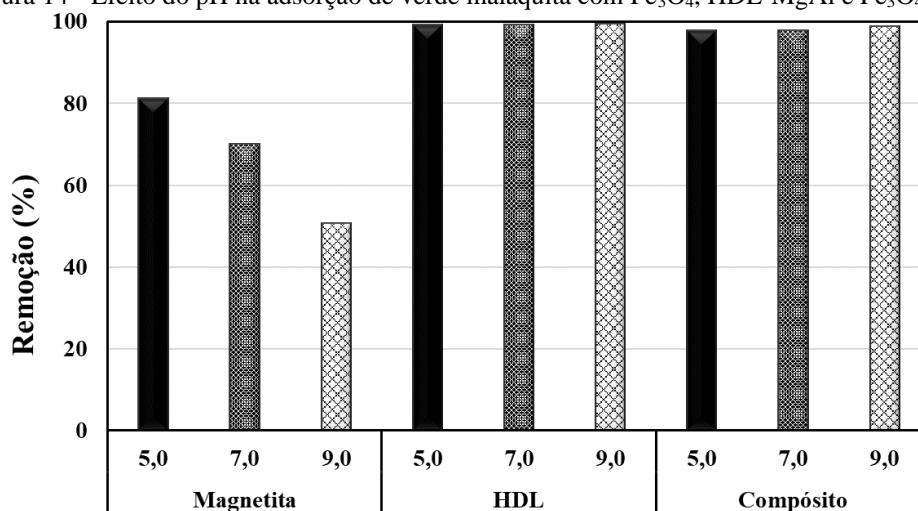
Vale ressaltar que o rendimento não é apenas regido pelo processo de síntese, mas também pelo processo de operação, lavagem, secagem e armazenamento do material (VITHANAGE et al., 2020).

### 5.3 TESTES ADSORTIVOS

#### 5.3.1 EFEITO DO pH DO MEIO

A avaliação do efeito do pH do meio no processo adsorptivo, foi realizada na dosagem do adsorvente de  $2 \text{ g L}^{-1}$  e concentração do verde malaquita em  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , durante o período de 24 horas sob agitação em um shaker a 150 rpm. Através dos resultados obtidos foi possível construir a Figura 14 onde estão dispostos os resultados de porcentagem de remoção de cada material estudado em soluções cujo valor de pH é 5, 7 e 9.

Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de verde malaquita com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$



Fonte: Autor, 2021

O pH do meio não influenciou a adsorção do HDL-MgAl e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , nesse caso, sugerindo assim que as forças eletrostáticas não são predominantes no mecanismo de adsorção. Para a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o aumento do valor de pH diminui a eficiência do processo adsorptivo, indicando uma influência das forças eletrostáticas no mecanismo de adsorção. Em valores de pH acima do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , tem-se uma predominância de cargas negativas na superfície da magnetita. Essa mudança na carga superficial do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  afeta a interação adsorvente adsorvato visto que o



verde malaquita encontra-se carregado positivamente sobre toda a faixa de pH estudada ( $pK_a=10,3$ ) (DE OLIVEIRA et al., 2020; SUN et al., 2015; SWAN; ZAINI, 2019).

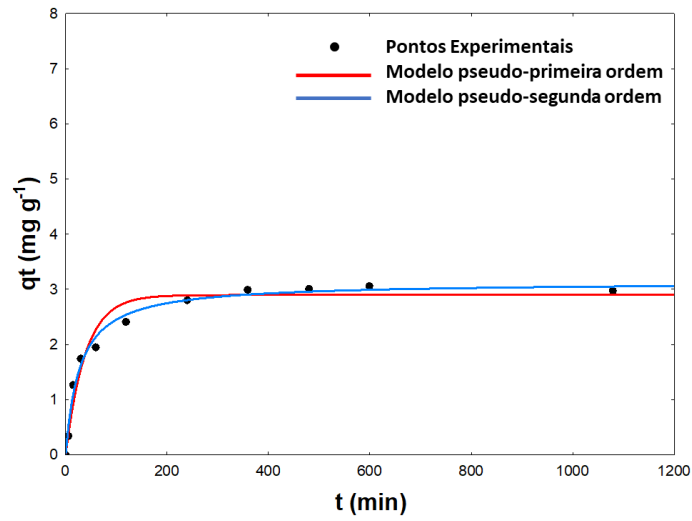
A remoção de aproximadamente 100% do poluente para o HDL-MgAl e o compósito  $Fe_3O_4$ /HDL-MgAl confirmam a eficiência destes materiais no processo de adsorção. Vale destacar que, embora ambos tenham mostrado basicamente a mesma eficiência, o processo de separação dos materiais da solução é o diferencial. A remoção do HDL-MgAl do meio aquoso após o processo adsorptivo é complexa, necessitando passar pelo processo de centrifugação. Para o compósito a separação é feita com a utilização de um ímã que concentra e prende o material no fundo do reator.

### 5.3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Através da cinética de adsorção, expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo, foi possível avaliar a taxa de adsorção entre o verde malaquita e os adsorventes, como também o tempo necessário para atingir o equilíbrio e a influência da concentração do adsorvato no meio (JEYAGOWRI; YAMUNA, 2016). O tempo de contato é um fator determinante na avaliação da eficiência de um adsorvente, visto que tempos maiores inviabilizam economicamente a utilização do adsorvente no tratamento de efluentes contaminados (NASCIMENTO et al., 2020).

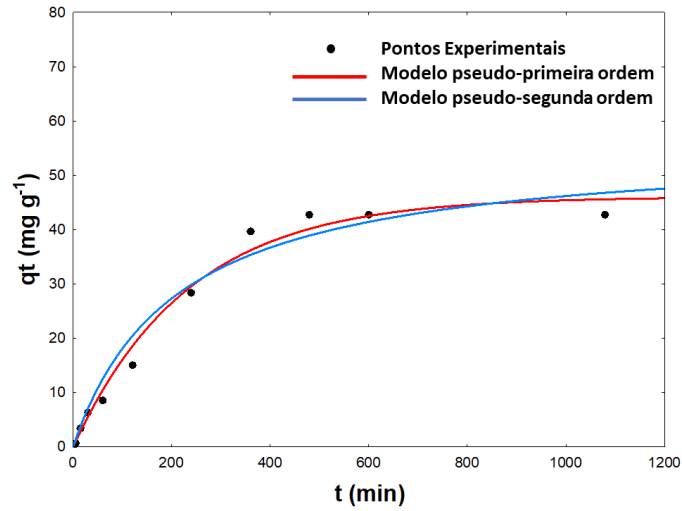
Para o presente estudo, o modelo de difusão intrapartícula não obteve convergência ao utilizar os dados experimentais na busca de representação matemática do modelo. Com isso, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais foram suficientes para descrever o mecanismo adsorptivo. Nas Figura 15, Figura 16 e Figura 17, tem-se os gráficos da cinética de adsorção do  $Fe_3O_4$  com o verde malaquita nas concentrações de 10, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>.

Figura 15 - Cinética de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com verde malaquita a  $10 \text{ mg L}^{-1}$



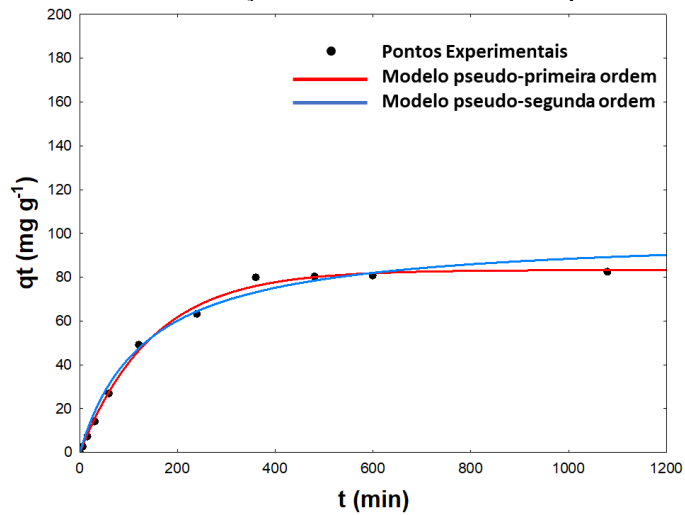
Fonte: Autor, 2021

Figura 16 - Cinética de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com verde malaquita a  $100 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Autor, 2021

Figura 17 - Cinética de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com verde malaquita a  $200 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Autor, 2021

Para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo em que concentração do adsorvato no meio não sofre variação significativa, é de 480 minutos e o mesmo não é consideravelmente afetado com o aumento da concentração do adsorvente, diante das condições estudadas. Na Tabela 6, estão dispostos os parâmetros referentes aos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, bem como o erro médio relativo.

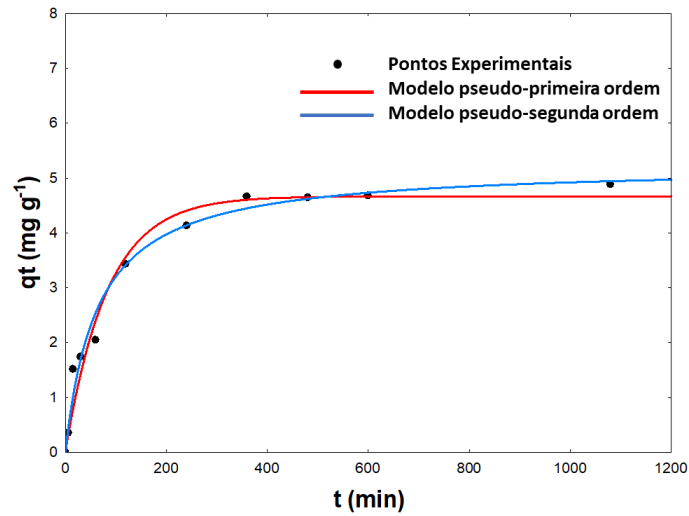
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da adsorção de verde malaquita no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Pseudo-Primeira Ordem</b>			<b>Pseudo-Segunda Ordem</b>		
	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> modelo (mg/g)</b>	<b>Erro médio Relativo (%)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> modelo (mg/g)</b>
<b>10</b>	0,9638	2,898	1,57	0,9868	3,131	3,20
<b>100</b>	0,9868	46,044	3,99	0,9711	55,823	16,51
<b>200</b>	0,9965	83,261	2,98	0,9801	100,179	12,73

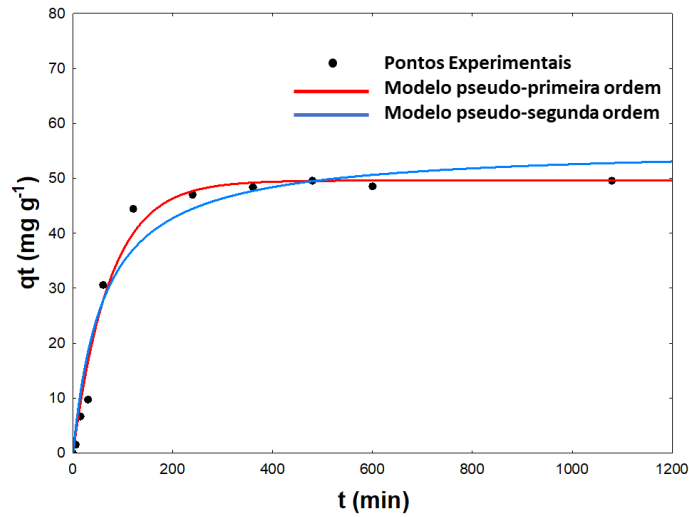
Fonte: Autor, 2021

Foram avaliados os valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), bem como o erro médio relativo, dos dois modelos nas concentrações de 10, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>. Para a concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, o coeficiente de correção foi de 0,9638, e o erro médio relativo de 1,57 %. Em 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, tem-se 0,9868 e 0,9964 como coeficiente de correlação e erro médio relativo de 3,99 e 2,98 %. Conclui-se, que o modelo de pseudo-primeira ordem é representativo e explica bem o mecanismo, indicando assim, que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios de adsorção disponíveis.

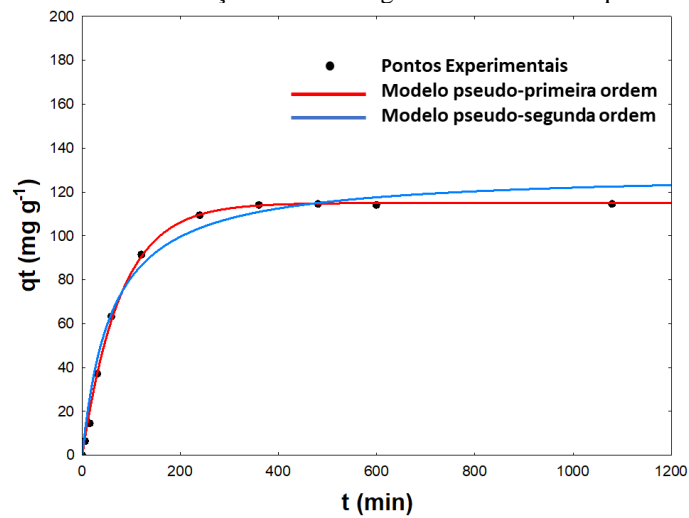
Nas Figura 18, Figura 19 e Figura 20, estão dispostos os gráficos da cinética de adsorção do HDL-MgAl, nas concentrações de 10, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>, além dos ajustes perante os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Figura 18 - Cinética de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 10 mg L<sup>-1</sup>

Fonte: Autor, 2021

Figura 19 - Cinética de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 100 mg L<sup>-1</sup>

Fonte: Autor, 2021

Figura 20 - Cinética de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 200 mg L<sup>-1</sup>

Fonte: Autor, 2021

Através dos gráficos, é possível observar que concentração do adsorvato no meio não sofre variação significativa a partir de 120 minutos para as concentrações de 10 e 100 mg L<sup>-1</sup> e 240 minutos para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>. Ademais, estão dispostos na Tabela 7 os valores dos coeficientes de correlação e erro médio relativo dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos da adsorção de verde malaquita no HDL-MgAl

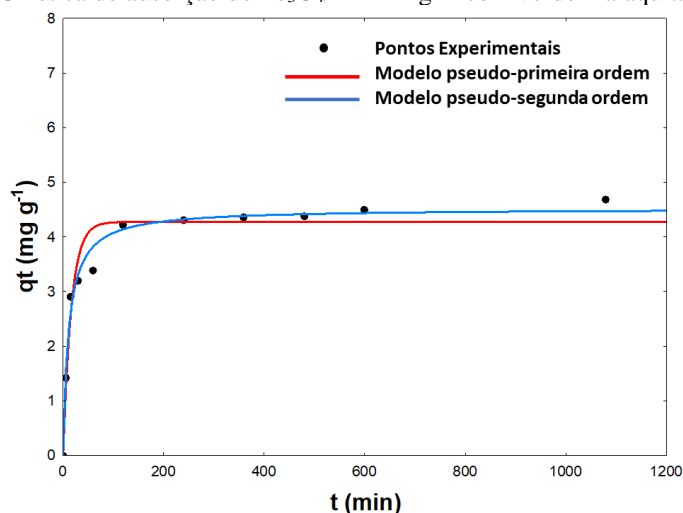
HDL-MgAl	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> modelo (mg/g)	Erro médio Relativo (%)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> modelo (mg/g)	Erro médio Relativo (%)
10	0,9716	4,665	7,15	0,9828	5,233	1,10
100	0,9807	49,597	21,51	0,9590	55,763	32,00
200	0,9984	114,961	4,35	0,9853	129,253	14,78

Fonte: Autor, 2021

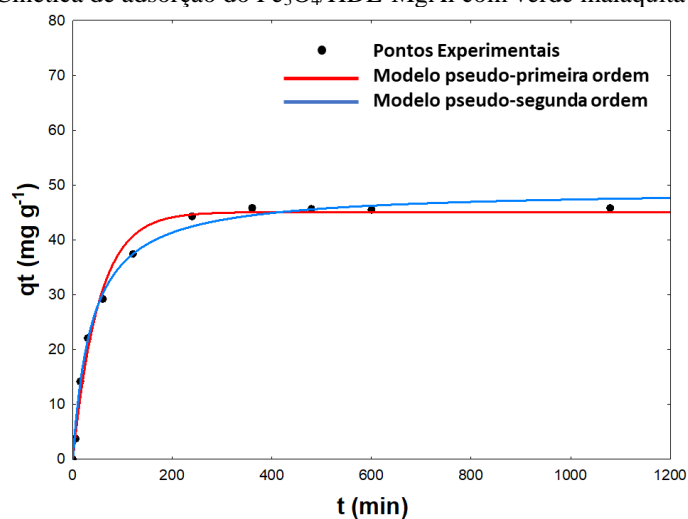
Assim, através dos valores dos coeficientes de correlação e erro médio relativo, infere-se que semelhante ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o processo de adsorção segue a cinética de pseudo-primeira ordem entre o verde malaquita e o HDL-MgAl. Para modelo de pseudo-primeira ordem, nas três concentrações estudadas obteve-se um menor erro médio relativo, além de maiores valores do coeficiente de correlação.

Estão dispostos nas Figura 21, Figura 22 e Figura 23 os gráficos da cinética de adsorção do compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl nas concentrações de 10, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>, evidenciando assim o efeito da concentração e o tempo em que o sistema atinge o equilíbrio.

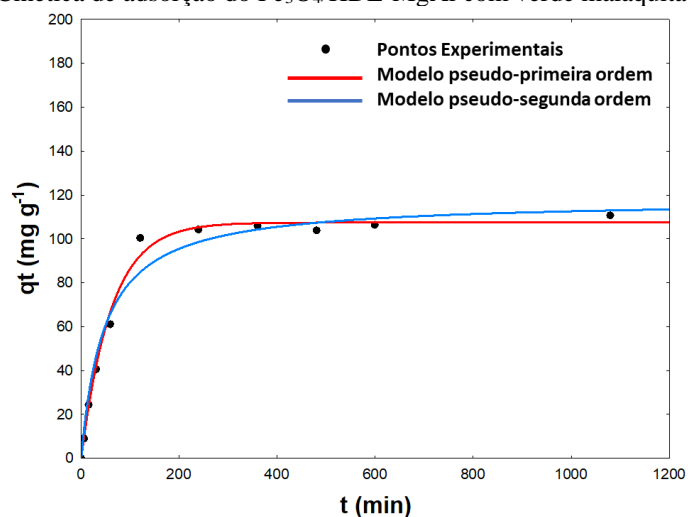
Figura 21 - Cinética de adsorção do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl com verde malaquita a 10 mg L<sup>-1</sup>



Fonte: Autor, 2021

Figura 22 - Cinética de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  com verde malaquita a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autor, 2021

Figura 23 - Cinética de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  com verde malaquita a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autor, 2021

Através do gráfico, conclui-se que o tempo de equilíbrio para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  é de 120 minutos, não sendo afetado pelo aumento da concentração do adsorvato nas concentrações estudadas. Além disso, tem-se uma redução no tempo necessário para atingir o equilíbrio, em relação ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o  $\text{HDL-MgAl}$ . Os valores dos parâmetros cinéticos do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos da adsorção de verde malaquita no  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ 

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ modelo (mg/g)	Erro médio Relativo (%)	$R^2$	$q_e$ modelo (mg/g)
10	0,9946	4,276	1,42	0,9938	4,517	2,02
100	0,9910	45,061	1,30	0,9760	49,148	4,77
200	0,9933	107,450	0,53	0,9799	117,847	4,72

Fonte: Autor, 2021

Semelhante ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e ao HDL-MgAl, o mecanismo de adsorção entre o verde malaquita e o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  segue cinética de pseudo-primeira ordem. É possível observar um aumento da capacidade adsorptiva do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  em comparação ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Isso ocorre devido às propriedades adsorptivas dos HDL preservadas quando em compósito com o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , onde o  $q_e$  foi de 80,05  $\text{mg g}^{-1}$  para 110,51  $\text{mg g}^{-1}$  nas concentrações de 200  $\text{mg L}^{-1}$ . Uma outra propriedade importante foi o tempo de equilíbrio do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  (120 min), o qual foi consideravelmente reduzido quando comparado ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (480 min).

Em todos os casos, o mecanismo segundo o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor representou, indicando assim que a adsorção não é regida pela quimissorção (CHILUKOTI; THANGAVEL, 2019). Primeiramente, tem-se uma maior velocidade de adsorção ao início do processo. Isso ocorre devido a maior quantidade de sítios ativos de adsorção, que diminuem com o passar do tempo, reduzindo então a velocidade de adsorção, além disso, forças repulsivas podem ocorrer entre as moléculas adsorvidas e não adsorvidas (NASCIMENTO et al., 2020).

Ademais, as capacidades de adsorção dos materiais aqui estudados, mostraram-se melhor, ou tão bom quanto, outros adsorventes relatados anteriormente, para remoção de verde malaquita em meio aquoso. Entretanto, mesmo materiais com maiores capacidades adsorptivas, a exemplo, o HDL revestido por carbono sintetizado por George e colaboradores (2018), o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  possui vantagem em relação a separação magnética, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Diferentes materiais utilizados para remoção de verde malaquita em meio aquoso

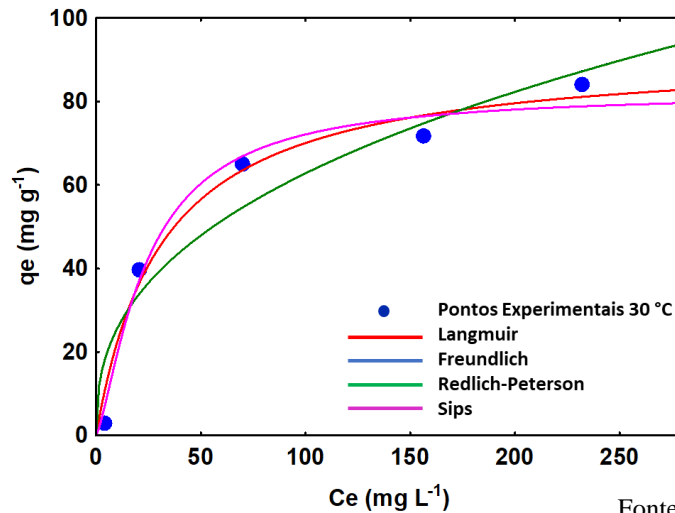
Adsorvente	Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Dosagem do adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )	Referências
HDL revestido por carbono	126,58	1,5	George e colaboradores (2018)
Poli (metacrilato de metila)/óxido de grafeno- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	3,2	2,5	Rajabi e colaboradores (2019)
Biochar/HDL-MgAl	70,92	10,0	Badri e colaboradores (2021)
HDL-NiAl	27,32	1,0	Palapa e colaboradores (2018)
HDL-CuAl	59,52	1,0	Palapa e colaboradores (2020)
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>	<b>80,05</b>	<b>2,0</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>HDL-MgAl</b>	<b>114,68</b>	<b>2,0</b>	<b>Este trabalho</b>
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}</math></b>	<b>110,51</b>	<b>2,0</b>	<b>Este trabalho</b>

### 5.3.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Através das isotermas de adsorção, é possível avaliar a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase líquida a uma determinada temperatura. O ajuste dos dados experimentais frente aos modelos de equações de isotermas podem fornecer informações importantes sobre a relação adsorvente e adsorvato. Dentre várias equações, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips são utilizadas em vários trabalhos da literatura (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2020; CHILUKOTI; THANGAVEL, 2019; SANTOS et al., 2019; SHIMIZU; MATUBAYASI, 2021).

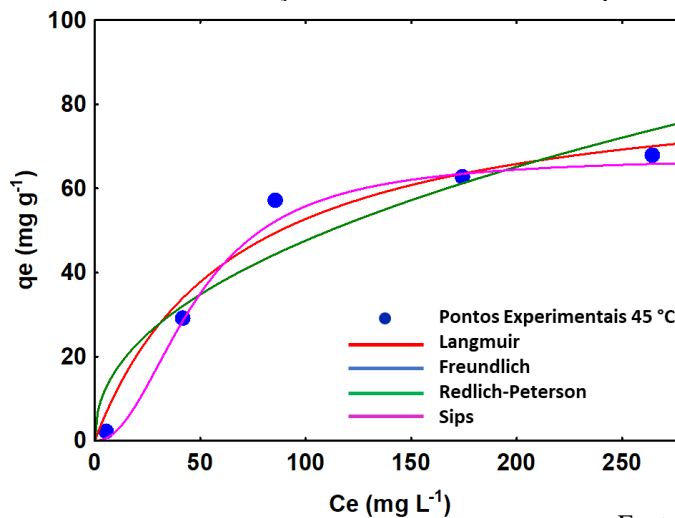
Os gráficos das isotermas de adsorção do verde malaquita com o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estão dispostos nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26.

Figura 24 - Isoterma de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com verde malaquita a 30 °C



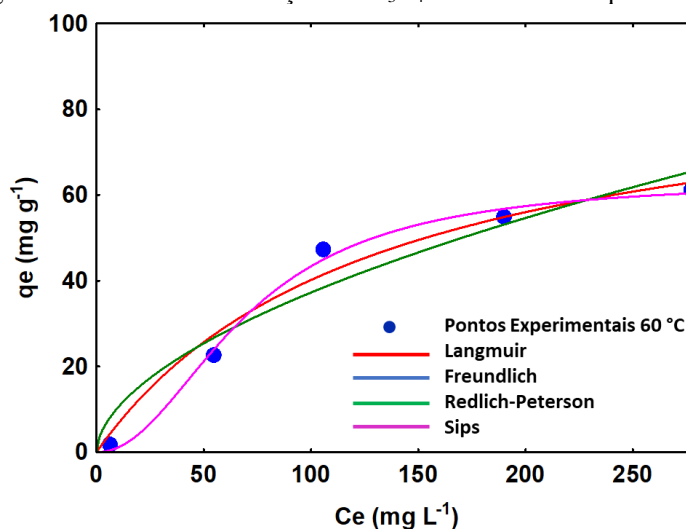
Fonte: Autor, 2021

Figura 25 - Isoterma de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com verde malaquita a 45 °C



Fonte: Autor, 2021



Figura 26 - Isoterma de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com verde malaquita a 60 °C

Fonte: Autor, 2021

Através dos gráficos das isotermas de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , observou-se que o aumento da temperatura desfavorece a adsorção de verde malaquita, atingindo um valor máximo de  $q_e = 84,00 \text{ mg g}^{-1}$  à temperatura de 30 °C. Sugerindo assim, que o sistema possui características exotérmicas. Demonstrando ainda, ocorrer uma diminuição da atividade na superfície do material, enfraquecendo as forças de atração entre o adsorvente e o adsorvato. (JIANG et al., 2018; TIRTOM et al., 2012). Na Tabela 10 estão dispostos os valores referentes aos ajustes dos modelos isotérmicos.

Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	92,09	87,50	92,38
	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,0318	0,0152	0,0077
	$R^2$	0,9757	0,9662	0,9734
	Erro médio relativo (%)	47,92	38,80	27,96
Freundlich	n	2,5611	2,2085	1,8078
	$K_F$ [ $(\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$ ]	10,3988	5,9152	2,9156
	$R^2$	0,9071	0,8966	0,9370
	Erro médio relativo (%)	94,62	88,82	67,05
Redlich-Peterson	$K_R$	116511,6	115707,9	112492,1
	$a_R$ ( $\text{L mg}^{-1}$ ) $^\beta$	11203,78	19560,45	38582,43
	$\beta$	0,6095	0,5472	0,4468
	$R^2$	0,9071	0,8966	0,9370
	Erro médio relativo (%)	94,62	88,82	67,05

	$q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	82,45	67,56	63,72
	$K_s(\text{L mg}^{-1})$	0,0136	0,0002	0,0001
Sips	$m_s$	1,3557	2,1376	2,0958
	$R^2$	0,9824	0,9896	0,9944
	Erro médio relativo (%)	24,20	17,29	15,02

Conforme os dados obtidos, o modelo que melhor se ajustou aos experimentos foi o de Sips, onde os valores de  $R^2$  foram 0,9824; 0,9896 e 0,9944, bem como menores valores de erro médio relativo, quando comparados aos outros modelos, atingindo patamares de 24,20; 17,29 e 15,02 %, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, respectivamente. Além disso, os valores de  $q_{\text{máx}}$  do modelo de Sips foram mais semelhantes aos dados experimentais, o que evidencia um melhor ajuste do modelo.

Os gráficos das isotermas de adsorção do verde malaquita com o HDL-MgAl estão dispostos nas Figura 27, Figura 28 e Figura 29.

Figura 27 - Isoterma de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 30 °C

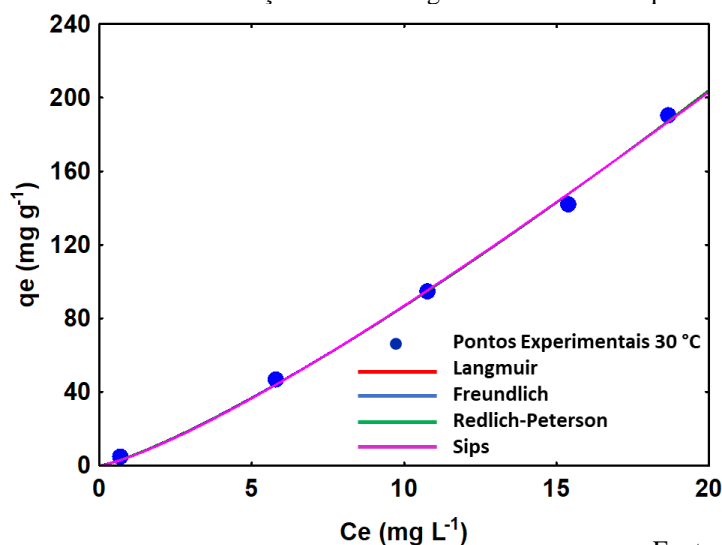
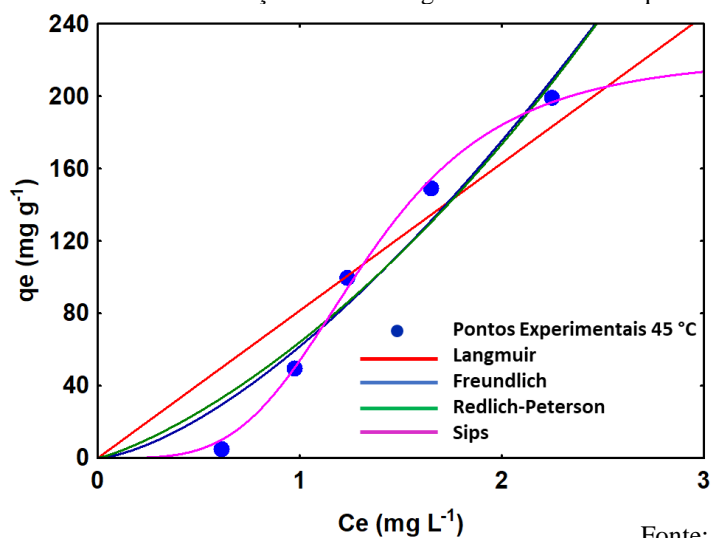
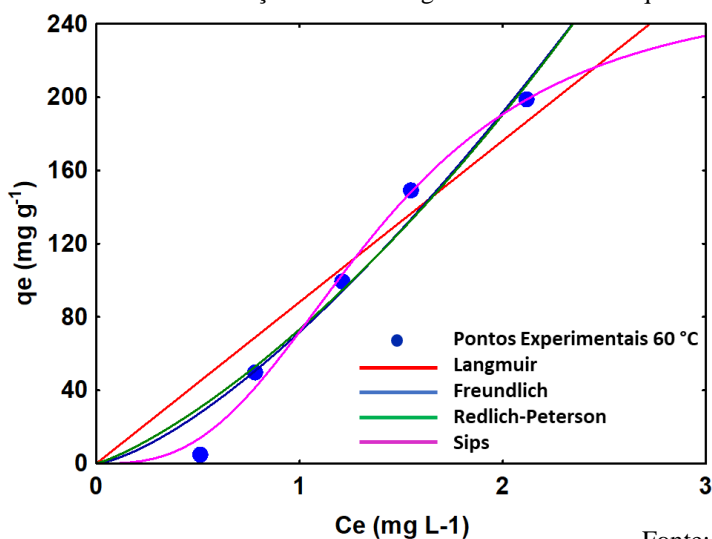


Figura 28 - Isoterma de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 45 °C



Fonte: Autor, 2021

Figura 29 - Isoterma de adsorção do HDL-MgAl com verde malaquita a 60 °C



Fonte: Autor, 2021

Diferente do observado no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , no HDL-MgAl percebe-se um aumento da capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura, sendo esse comportamento característico de processo endotérmico, também encontrado no trabalho de Drici-Setti, Lelli e Jouini (2020). A máxima capacidade adsorptiva foi observada na temperatura de 60 °C, com  $q_e=198,94 \text{ mg g}^{-1}$ . Este efeito pode ser atribuído a um aumento das energias vibracionais das moléculas do sistema, facilitando a penetração do verde malaquita na estrutura interna do HDL-MgAl. Os parâmetros dos ajustes dos modelos isotérmicos estão expressos na Tabela 11.

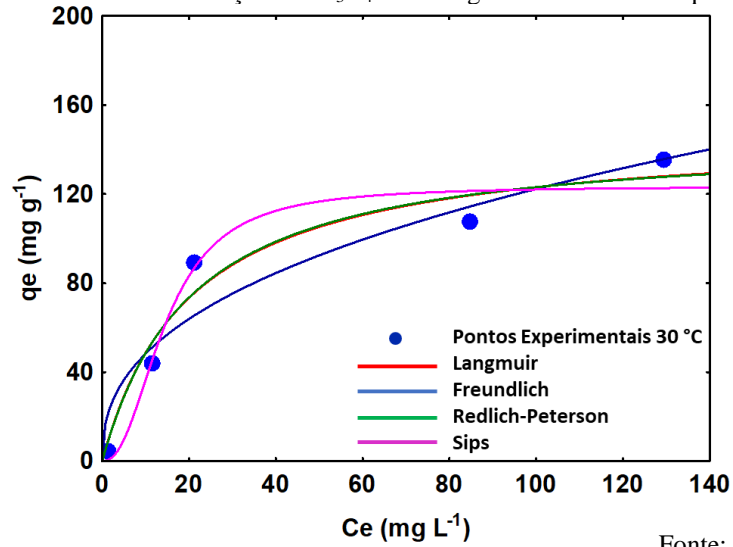
Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de adsorção do HDL-MgAl

MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	22952,22	303185,21	287259,43
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0004	0,0003	0,0003
	$R^2$	0,9851	0,8568	0,9014
	Erro médio relativo (%)	12,92	201,83	175,79
Freundlich	n	0,8110	0,6633	0,7050
	$K_F [(mg L^{-1})(L g^{-1})^{1/n}]$	5,0749	61,7043	71,7494
	$R^2$	0,9978	0,9434	0,9628
	Erro médio relativo (%)	7,33	105,56	94,19
Redlich-Peterson	$K_R$	114196,7	0,9326	0,9378
	$a_R (L mg^{-1})^\beta$	22778,41	-0,9854	-0,9872
	$\beta$	-0,2374	0,0055	0,0043
	$R^2$	0,9977	0,9342	0,9566
	Erro médio relativo (%)	7,62	122,14	107,42
Sips	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3859,19	222,77	260,75
	$K_s(L mg^{-1})$	0,0012	0,3198	0,3809
	$m_s$	1,2684	3,8996	2,8375
	$R^2$	0,9974	0,9962	0,9931
	Erro médio relativo (%)	1,14	22,74	35,71

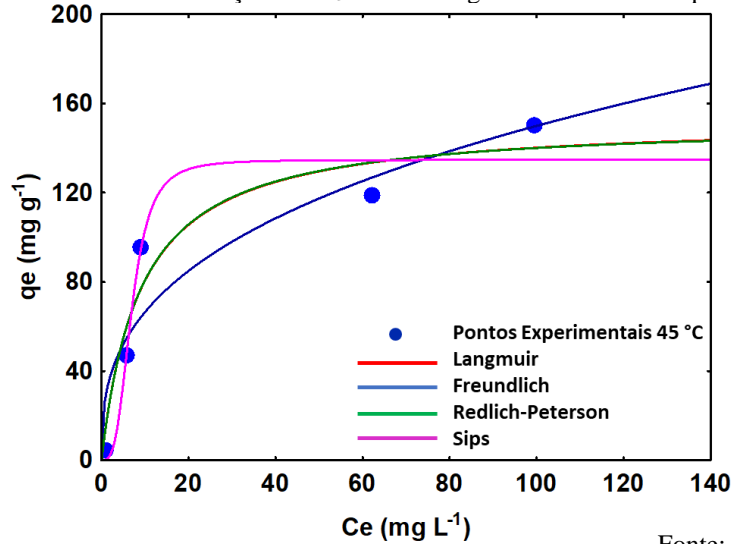
Fonte: Autor, 2021

Para o HDL-MgAl, o modelo de Sips apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com valores de  $R^2$  de 0,9974; 0,9962 e 0,9931. Ademais, os erros médios relativos foram de 1,14; 22,74 e 35,71 %, seguindo a ordem de 30, 45 e 60 °C, para as temperaturas. Apesar de um melhor ajuste, os valores de  $q_{\max}$  do modelo de Sips, sugerem que a capacidade máxima adsortiva ainda não foi atingida.

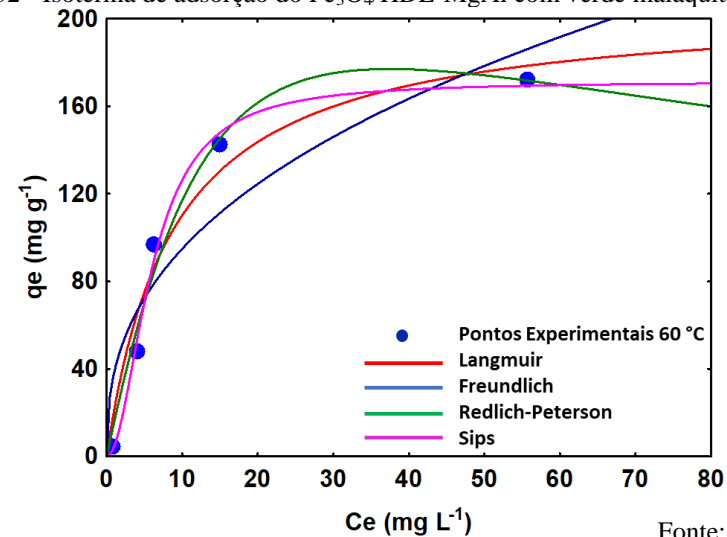
Os gráficos das isotermas de adsorção do verde malaquita com o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HDL-MgAl estão dispostos nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32.

Figura 30 - Isoterma de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  com verde malaquita a 30 °C

Fonte: Autor, 2021

Figura 31 - Isoterma de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  com verde malaquita a 45 °C

Fonte: Autor, 2021

Figura 32 - Isoterma de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  com verde malaquita a 60 °C

Fonte: Autor, 2021

Como observado no HDL-MgAl, o aumento da temperatura favorece o processo adsorptivo, característico de processo endotérmico. Além disso, obteve-se um maior valor de  $q_e$  para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , quando comparado ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , atingindo o valor de  $q_e=172,13 \text{ mg g}^{-1}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Encontram-se dispostos os parâmetros dos ajustes dos modelos isotérmicos na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$

MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1})$	148,18	152,71	206,66
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0490	0,1119	0,1141
	$R^2$	0,9547	0,9325	0,9592
	Erro médio relativo (%)	22,33	43,06	55,19
Freundlich	n	2,4788	2,8295	2,5469
	$K_F [(\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}]$	19,0798	29,4549	38,4079
	$R^2$	0,9126	0,8765	0,8524
	Erro médio relativo (%)	75,68	101,77	130,24
Redlich-Peterson	$K_R$	7,0908	16,9551	15,9501
	$a_R (\text{L mg}^{-1})^\beta$	0,0442	0,1089	0,0138
	$\beta$	1,0158	1,0043	1,4208
	$R^2$	0,9547	0,9325	0,9809
	Erro médio relativo (%)	21,59	42,76	33,99
Sips	$q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	123,52	134,71	171,33
	$K_s(\text{L mg}^{-1})$	0,0021	0,0018	0,0273
	$m_s$	2,2994	3,2523	2,0111
	$R^2$	0,9657	0,9620	0,9925
	Erro médio relativo (%)	17,03	18,66	7,19

Fonte: Autor, 2021

Conforme observado no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e no HDL-MgAl, o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  também segue preferencialmente o modelo descrito por Sips. Sendo obtidos os valores de  $R^2$  de 0,9657; 0,9620 e 0,9925, e erros médios relativos de 17,03; 18,66 e 7,19 nas temperaturas de 30, 45 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , na devida ordem.

Uma vez que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os três materiais aqui estudados, sugere-se que os sítios ativos de adsorção na superfície dos materiais são heterogêneos, ou seja, possuem diferentes energias. Além disso, descreve melhor a adsorção em monocamada (WANG; GUO, 2020)¶.

## 6 CONCLUSÕES

Nas sínteses do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HDL-MgAl e do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  foram obtidos os rendimentos de 47,04; 44,01 e 66,38 %, respectivamente. Em seguida, os materiais foram caracterizados, a fim de entender sua estrutura, composição e comprovar as suas formações. Os testes adsorptivos com o verde malaquita, mostraram que a mudança no valor de pH do meio não compromete, de forma significativa, sua remoção em meio aquoso, ao utilizar o HDL-MgAl e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ . Ao contrário do observado com o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , em que o aumento no valor de pH do meio desfavorece a adsorção.

Através das cinéticas de adsorção, foi observado no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  um menor tempo de equilíbrio, quando comparado com os seus precursores. Em relação ao mecanismo de adsorção, para os três materiais, segue preferencialmente o modelo de pseudo-primeira ordem, em que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional a quantidade de sítios desocupados. Já nos modelos de isotermas de adsorção estudados, os valores indicaram um melhor ajuste ao modelo de Sips, em que a adsorção ocorre em monocamada e em superfície heterogênea. Além disso, foi observado características exotérmicas no processo adsorptivo do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , diferente do HDL-MgAl e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , onde processo de adsorção possui aspectos endotérmicos.

Do ponto de vista da formação do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , foi possível observar a junção das propriedades magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  associada à capacidade adsorptiva do HDL-MgAl. De modo que os valores da quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, para o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$ , apresentaram uma melhora, quando comparados ao seu precursor ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), além de apresentar uma capacidade adsorptiva muito próxima ao HDL-MgAl. Todavia, a semelhança da eficiência do processo adsorptivo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  e HDL-MgAl, é suprida pela facilidade e eficiência do processo de separação, a qual é realizada através da aplicação de campo magnético externo (ímã), o que facilita o processo adsorptivo/separação e possivelmente a reutilização do material adsorptivo.

Por fim, este estudo expôs que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL-MgAl}$  é um potencial adsorvente a ser utilizado no tratamento de efluentes, como uma alternativa aos tratamentos convencionais de poluentes emergentes.

## 7 PERSPECTIVAS

- Determinar os parâmetros termodinâmicos que envolve o processo adsorativo;
- Avaliar a possibilidade de reuso do compósito, através de ciclos de adsorção/dessorção/adsorção ou adsorção/fotoregeneração/adsorção;
- Realizar estudos utilizando matrizes aquosas reais;
- Avaliar a toxicidade do efluente tratado.



## REFERÊNCIAS

ABASI, C. Y.; DIAGBOYA, P. N. E.; DIKIO, E. D. Layered double hydroxide of cobalt-zinc-aluminium intercalated with carbonate ion: preparation and Pb(II) ion removal capacity. **International Journal of Environmental Studies**, v. 76, n. 2, p. 251–265, 4 mar. 2019.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H. et al. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nano-sorbent for the solid phase extraction of selenium, and its determination by continuous flow HG-AAS. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 7–8, p. 619–626, 3 jun. 2013.

AHGHARI, M. R.; SOLTANINEJAD, V.; MALEKI, A. Synthesis of nickel nanoparticles by a green and convenient method as a magnetic mirror with antibacterial activities. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 12627, 1 dez. 2020.

AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 9–14, 15 mar. 2012.

ALDERMAN, D. J. Malachite green: a review. **Journal of Fish Diseases**, v. 8, n. 3, p. 289–298, maio 1985.

ALEXANDRICA, M. C. et al. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS ADSORBENTS FOR ANIONIC DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 14, n. 2, p. 381–388, 2015.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. LDH of NiZnFe and its composites with carbon nanotubes and date-palm biochar with efficient adsorption capacity for RB5 dye from aqueous solutions: Isotherm, kinetic, and thermodynamics studies. **Current Applied Physics**, 31 jul. 2020.

ANDRADE, R. C. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS, 2014.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215–225, 2015.

ANSARI, A. A. et al. (EDS.). **Phytoremediation**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

BADRI, A. F. et al. Mg-Al/Biochar Composite with Stable Structure for Malachite

Green Adsorption from Aqueous Solutions. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 16, n. 1, p. 149–160, 31 mar. 2021.

BALASUBRAMANYAN, S. et al. Selective liquid phase oxidation of cyclohexene over magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 211, p. 23–33, 1 jun. 2018.

BAO, W. et al. Layered double hydroxide nanotransporter for molecule delivery to intact plant cells. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1–9, 25 maio 2016.

BARNABAS, M. J. et al. Highly efficient and selective adsorption of In<sup>3+</sup> on pristine Zn/Al layered double hydroxide (Zn/Al-LDH) from aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 233, p. 133–142, 1 jan. 2016.

BAUTIN, V. A. et al. Magnetic properties of polycrystalline cobalt nanoparticles. **AIP Advances**, v. 7, n. 4, p. 045103, 1 abr. 2017.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. [s.l.: s.n.]. v. Carbon

BHARALI, D.; DEKA, R. C. Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 2056–2067, 1 abr. 2017.

BIATA, N. R. et al. Recovery of gold(III) and iridium(IV) using magnetic layered double hydroxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al-LDH) nanocomposite: Equilibrium studies and application to real samples. **Hydrometallurgy**, v. 197, p. 105447, 1 nov. 2020.

BOCLAIR, J. W.; BRATERMAN, P. S. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 2, p. 298–302, 1999.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. Adsorption in Water Treatment. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2019.

BORGES, G. A. et al. Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 575, p. 194–205, 1 set. 2020.

BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F. Layered Materials Handbook. In: **Handbook of Layered Materials**. [s.l.] Marcel Dekker, 2004. p. 373–474.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in

Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.

CALPA, L. D. R. S. **Estudo Preliminar da Sintetização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.

CALVO-FLORES, F. G.; ISAC-GARCÍA, J. A.; DOBADO, J. A. **Emerging Pollutants: Origin, Structure and Properties**. 1° ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2018.

CARDOSO, L. P. Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas. **Ribeirão Preto, SP - Tese (Doutorado) - Departamento de química, Faculdade de filosofia, ciências e letras de Ribeirão Preto.**, p. 162, 2006.

CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 15 abr. 2018.

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

CHATTOPADHYAYA, M. C.; GAUTAM, R. K. **Advanced nanomaterials for wastewater remediation**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2017.

CHAUKURA, N.; MAMBA, B. B.; MISHRA, S. B. Porous materials for the sorption of emerging organic pollutants from aqueous systems: The case for conjugated microporous polymers. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 223–232, 1 abr. 2017.

CHEN, C.; GUNAWAN, P.; XU, R. Self-assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-layered double hydroxide colloidal nanohybrids with excellent performance for treatment of organic dyes in water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 1218–1225, 28 jan. 2011.

CHEN, D. et al. Dual-active-site hierarchical architecture containing NiFe-LDH and ZIF-derived carbon-based framework composite as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for durable rechargeable Zn-air batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, p. 125718, 1 nov. 2020a.

CHEN, H. et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 7, p. 934–942, 19 fev. 2014.

CHEN, T. et al. Synthesis and characterization of a novel magnetic calcium-rich nanocomposite and its remediation behaviour for As(III) and Pb(II) co-contamination in

aqueous systems. **Science of the Total Environment**, v. 706, p. 135122, 1 mar. 2020b.

CHHETRI, S. et al. Rheological, Mechanical, and Thermal Properties of Silane Grafted Layered Double Hydroxide/Epoxy Composites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 26, p. 8729–8739, 5 jul. 2018.

CHILUKOTI, S.; THANGAVEL, T. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 100, n. November 2018, p. 107–117, fev. 2019.

CHUBAR, N. New inorganic (an)ion exchangers based on Mg-Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol-gel synthesis and characterisation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 198–209, 1 maio 2011.

CHUBAR, N. et al. Applications versus properties of Mg-Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods: Alkoxide and alkoxide-free sol-gel syntheses and hydrothermal precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 234, p. 284–299, 1 dez. 2013.

COCHECI, L. et al. Sequential use of ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide as adsorbent and photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117104, 1 nov. 2020.

COSTANTINO, U. et al. Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 30, p. 11587–11596, 14 ago. 2014.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações** *Química Nova* Sociedade Brasileira de Química, , 1998.

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

CUI, H.; LIU, Y.; REN, W. Structure switch between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 93–97, 1 jan. 2013.

DA CONCEIÇÃO, L. et al. Magnetic composites based on hydrotalcites for removal of anionic contaminants in water. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.

DARTON, N. J.; IONESCU, A.; LLANDRO, J. **Magnetic Nanoparticles in Biosensing and Medicine**. 1° ed. Cambridge, RK: Cambridge University Press, 2019.

DAUD, M. et al. **Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review**

of recent progress in synthesis and applications Carbon Elsevier Ltd, , 1 ago. 2016.

DAUD, M. et al. **A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)– Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal** *Journal of Molecular Liquids* Elsevier B.V., , 15 ago. 2019.

DE OLIVEIRA, F. F. et al. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- And Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: PH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, v. 5, n. 7, p. 3346–3357, 25 fev. 2020.

DE ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Layered Double Hydroxides: Present and Future. In: RIVES, V. (Ed.). . 1. ed. Clermont-Fd: Nova Science Publishers, 2006. p. 1–39.

DENG, L. et al. Sodium dodecyl sulfate intercalated and acrylamide anchored layered double hydroxides: A multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo red. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 521, p. 172–182, 1 jul. 2018.

DO, D. D. Fundamentals of Diffusion and Adsorption in Porous Media. In: [s.l: s.n.]. v. 2p. 337–414.

DOU, L.; ZHANG, H. Facile assembly of nanosheet array-like CuMgAl-layered double hydroxide/rGO nanohybrids for highly efficient reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 48, p. 18990–19002, 6 dez. 2016.

DRENKOVA-TUHTAN, A. et al. Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> particles with magnetic harvesting. **Water Research**, v. 109, p. 77–87, 1 fev. 2017.

DRICI-SETTI, N.; LELLI, P.; JOUINI, N. LDH-Co-Fe-Acetate: A New Efficient Sorbent for Azoic Dye Removal and Elaboration by Hydrolysis in Polyol, Characterization, Adsorption, and Anionic Exchange of Direct Red 2 as a Model Anionic Dye. **Materials 2020, Vol. 13, Page 3183**, v. 13, n. 14, p. 3183, 16 jul. 2020.

DUTT, M. A. et al. A review of advances in engineered composite materials popular for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104073, 2020.

EFSA. Malachite green in food. **EFSA Journal**, v. 14, n. 7, jul. 2016.

EL-DIB, F. I. et al. Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 1–7, 1 mar. 2020.

EVANS, D. G.; DUAN, X. **Preparation of layered double hydroxides and their**

**applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine***Chemical Communications*Royal Society of Chemistry, , 24 jan. 2006.

Disponível em: <www.rsc.org/chemcomm>. Acesso em: 25 jun. 2021

EVERAERT, M. et al. Agronomic Effectiveness of Granulated and Powdered P-Exchanged Mg–Al LDH Relative to Struvite and MAP. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 32, p. 6736–6744, 16 ago. 2017.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERRER, D. I. **Supported Layered Double Hydroxides as CO<sub>2</sub> Adsorbents for Sorption-enhanced H<sub>2</sub> Production**. London, UK: Springer International Publishing, 2016.

FORANO, C. et al. **Layered double hydroxides (LDH)**. [s.l: s.n.]. v. 5

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FROST, R. L. et al. Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H - Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 187–191, 24 jan. 2014.

GAINES, G. L.; THOMAS, H. C. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 4, p. 714–718, 20 dez. 1953.

GEORGE, G.; SARAVANAKUMAR, M. P. Facile synthesis of carbon-coated layered double hydroxide and its comparative characterisation with Zn–Al LDH: application on crystal violet and malachite green dye adsorption—isortherm, kinetics and Box-Behnken design. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 30, p. 30236–30254, 1 out. 2018.

GÉRAUD, E. et al. Macroscopically ordered hydrotalcite-type materials using self-assembled colloidal crystal template. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 2, p. 238–240, 24 jan. 2006.

GHIASI MOASER, A.; KHOSHNAVAZI, R. Facile synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl-LDH@STPOM nanocomposites for highly enhanced and selective degradation of methylene blue. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 17, p. 9472–9481, 21 ago. 2017.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review***Water Research*Elsevier Ltd, , 1 mar. 2008.

GONZÁLEZ, M. A. et al. Removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 605–611, 2014.

GU, Z.; ATHERTON, J. J.; XU, Z. P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. **Chem. Commun**, v. 51, p. 3024, 2015.

GUO, X.; YIN, P.; YANG, H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)<sub>3</sub> nanosheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 123–133, 15 mar. 2018.

HALAJNIA, A. et al. The adsorption characteristics of nitrate on Mg-Fe and Mg-Al layered double hydroxides in a simulated soil solution. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 28–36, 1 dez. 2012.

HE, L. et al. 3D flower-like NiCo-LDH composites for a high-performance NO<sub>2</sub> gas sensor at room temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, p. 125142, 20 out. 2020.

HEDAYATNASAB, Z.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. **Materials and Design**, v. 123, p. 174–196, 5 jun. 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1 jul. 1999.

HUANG, G. et al. Water–n-BuOH solvothermal synthesis of ZnAl-LDHs with different morphologies and its calcined product in efficient dyes removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 215–222, 15 maio 2017.

JEYAGOWRI, B.; YAMUNA, R. T. Potential efficacy of a mesoporous biosorbent *Simarouba glauca* seed shell powder for the removal of malachite green from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 24, p. 11326–11336, 20 maio 2016.

JIANG, L. et al. The Effect of Temperatures on the Synergistic Effect between a Magnetic Field and Functionalized Graphene Oxide-Carbon Nanotube Composite for Pb<sup>2+</sup> and Phenol Adsorption. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, p. 1–13, 30 jul. 2018.

KOILRAJ, P.; SASAKI, K. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 984–991, 2016.

KUANG, Y. et al. **Morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro-/nanostructures** *Materials* (Basel), , 2010. Disponível em:

<<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28883378/>>. Acesso em: 25 jun. 2021

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LI, D. et al. Cancer therapy and fluorescence imaging using the active release of doxorubicin from MSPs/Ni-LDH folate targeting nanoparticles. **Biomaterials**, v. 34, n. 32, p. 7913–7922, out. 2013.

LI, Y. et al. DNA-conjugated layered double hydroxides penetrating into a plasma membrane: Layer size, thickness and DNA grafting density matter. **NanoImpact**, v. 18, 1 abr. 2020.

LI, Z. et al. Interfacial engineering of layered double hydroxide toward epoxy resin with improved fire safety and mechanical property. **Composites Part B: Engineering**, v. 152, p. 336–346, 1 nov. 2018.

LINGHU, W. et al. One-Pot Synthesis of LDH/GO Composites as Highly Effective Adsorbents for Decontamination of U(VI). **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5608–5616, 5 jun. 2017.

LINO, A. V. P. **HIDROTALCITAS MULTIMETÁLICAS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO BIOGÁS**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2015.

LINS, P. V. S. et al. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124217, 5 fev. 2020.

LIU, E. et al. Tat-functionalized Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composites as tissue-penetrating vehicles for tumor magnetic targeting and drug delivery. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 8, n. 6, p. 956–968, 1 out. 2018a.

LIU, X. et al. Enhanced water dissociation performance of graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> assembled with ZnCr-layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 560–566, 1 abr. 2018b.

LIU, Y. et al. Super hydrophilic composite membrane with photocatalytic degradation and self-cleaning ability based on LDH and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Journal of Membrane Science**, v. 617, p. 118504, 1 jan. 2021.

LU, C. et al. Stability of magnetic LDH composites used for phosphate recovery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 580, p. 660–668, 15 nov. 2020.



LU, L. et al. Synthesis of novel hierarchically porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 315–323, 25 fev. 2017.

LYU, F. et al. Efficient and fast removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 184–193, 15 mar. 2019.

MALLAKPOUR, S.; HATAMI, M. An effective, low-cost and recyclable bio-adsorbent having amino acid intercalated LDH@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA magnetic nanocomposites for removal of methyl orange from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 174, p. 127–137, 15 jun. 2019.

MANSOUR, S. F. et al. Microstructural, morphological behavior and removal of Cr(VI) and Se(IV) from aqueous solutions by magnetite nanoparticles/PVA and cellulose acetate nanofibers. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 126, n. 3, p. 204, 1 mar. 2020.

MARDANI, H. R. (Cu/Ni)-Al layered double hydroxides@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as efficient magnetic nanocomposite photocatalyst for visible-light degradation of methylene blue. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 10, p. 5795–5810, 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations in Chemical Engineering**. 5. ed. [s.l: s.n.].

MEILI, L. et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 11–20, 1 fev. 2019.

MENG, Z. et al. Removing anionic dyes from wastewater based on in-situ formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Zn-Al layered double hydroxides by self-assembly. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 41–45, 15 mar. 2019.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.

MORIMOTO, K. et al. Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 9, p. 1037–1045, 1 set. 2011.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Equilíbrio de adsorção**. Fortaleza-CE: Universidade Federal do Ceará, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza-CE: Imprensa Universitária-UFC, 2020.

NETO, L. D. S. **SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR : EFEITOS DO**

**PROCESSO DE SECAGEM.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO, 2020.

NIKIĆ, J. et al. Synthesis, characterization and application of magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide for enhanced removal of As(III) and As(V). **Environmental Technology**, p. 1–13, 24 dez. 2019.

OTERO, R. et al. Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. **Applied Clay Science**, v. 65–66, p. 72–79, 1 set. 2012.

PALAPA, N. R. et al. **Synthesis of Ni/Al layered double hydroxides (LDHs) for adsorption of malachite green and direct yellow dyes from solutions: Kinetic and thermodynamic.** 2018Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5064993>>

PALAPA, N. R. et al. Adsorption Study of Malachite Green Removal from Aqueous Solution Using Cu/M<sup>3+</sup> (M<sup>3+</sup>=Al, Cr) Layered Double Hydroxide. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 33–45, 27 jan. 2020.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 821–830, 1 jan. 2001.

PERVEEN, S. et al. Graphene oxide and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite synthesis, characterization and adsorption efficiency evaluation for NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions in aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, p. 116746, 1 jun. 2021.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.** Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 266.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo Ucides Cordatus.** [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2009.

PRASAD, C.; TANG, H.; LIU, W. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based layered double hydroxides (LDHs) nanocomposites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LDHs): recent review of progress in synthesis, properties and applications. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 393–412, 2018.

QURESHI, U. A.; HAMEED, B. H.; AHMED, M. J. Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101380, 1 dez. 2020.

RAHIMI, Z. et al. Hydrothermal synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs nanocomposites for U and Pb removal from aqueous solutions. **Journal**

of **Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 317, n. 1, p. 431–442, 2018.

RAJABI, M.; MAHANPOOR, K.; MORADI, O. Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. **Composites Part B: Engineering**, v. 167, p. 544–555, 15 jun. 2019.

RAKSHAE, R.; KHOSRAVI, M.; GANJI, M. T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 120–129, 30 jun. 2006.

RASHEED, T. et al. **Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment** *Environment International* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2019.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1 jun. 1959.

REIS, M. J. DOS. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas**. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 30 abr. 2009.

RESHADI, M. A. M.; BAZARGAN, A.; MCKAY, G. A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 138863, 2020.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 1 out. 2013.

RIZAL, C. et al. Magnetic properties of nanostructured Fe-Co alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 11, p. 113905, 21 mar. 2013.

ROCHA, O. R. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. **Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review** *Chemical Engineering Journal* Elsevier B.V., , 1 set. 2017.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. 2° ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.

SANTOS, G. E. DE S. DOS. **SÍNTESE DE COMPÓSITOS MgAl/HDL-BIOCARVÃO DE OURICURI PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2019.

SANTOS, K. J. L. DOS et al. Wodyetia bifurcata biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. **Bioresource Technology**, v. 293, 1 dez. 2019.

SANTOS, G. E. DE S. et al. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar. **Powder Technology**, v. 364, p. 229–240, 15 mar. 2020.

SARFRAZ, M.; SHAKIR, I. **Recent advances in layered double hydroxides as electrode materials for high-performance electrochemical energy storage devices** *Journal of Energy Storage* Elsevier Ltd, , 1 out. 2017.

SARKAR, S. et al. Sorptive removal of malachite green from aqueous solution by magnetite/coir pith supported sodium alginate beads: Kinetics, isotherms, thermodynamics and parametric optimization. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101818, 1 nov. 2021.

SHAN, R. RAN et al. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 561–568, 25 jan. 2015.

SHARIFNIA, S. et al. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S342–S351, 1 set. 2016.

SHEN, J. et al. Hydrogel-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of phenol. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 15, p. 10684–10694, 15 ago. 2019.

SHIMIZU, S.; MATUBAYASI, N. Sorption: A Statistical Thermodynamic Fluctuation Theory. **American Chemical Society**, v. 37, n. 24, p. 7380–7391, 22 jun. 2021.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74–81, 15 mar. 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 22 dez. 1948.

SONG, S. et al. Interaction of U(VI) with ternary layered double hydroxides by combined batch experiments and spectroscopy study. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 579–590, 15 abr. 2018.

SONG, S. et al. Immobilization of U(VI) on Hierarchical NiSiO@MgAl and NiSiO@NiAl Nanocomposites from Wastewater. **ACS Sustainable Chemistry and**

**Engineering**, v. 7, n. 3, p. 3475–3486, 4 fev. 2019.

STOIA, M.; ISTRATIE, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 3, p. 1185–1198, 1 set. 2016.

SUHARYADI, E.; HERMAWAN, A.; PUSPITARUM, D. L. Crystal Structure and Magnetic Properties of Magnesium Ferrite ( $MgFe_2O_4$ ) Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1091, n. 1, p. 012003, set. 2018.

SUN, L. et al. Malachite green adsorption onto  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ : isotherms, kinetic and process optimization. **RSC Advances**, v. 5, n. 16, p. 11837–11844, 23 jan. 2015.

SWAN, N. B.; ZAINI, M. A. A. Adsorption of Malachite Green and Congo Red Dyes from Water: Recent Progress and Future Outlook. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 26, n. 1, p. 119–132, 1 mar. 2019.

TANG, S. et al. Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review. . 22 mar. 2020, p. 32–48.

THOMAS, S.; DANIEL, S. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**. 1. ed. [s.l.] Matthew Deans, 2019.

TICHIT, D.; LAYRAC, G.; GÉRARDIN, C. **Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow processes: A review** *Chemical Engineering Journal* Elsevier B.V., , 1 ago. 2019.

TIRTOM, V. N. et al. Removal of lead (II) ions from aqueous solution by using crosslinked chitosan-clay beads. **Desalination and Water Treatment**, v. 39, n. 1–3, p. 76–82, fev. 2012.

TOVBIN, Y. K. **The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids**. 1. ed. New York: CRC Press, 2017.

TRAN, H. N. et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: A systematic in-depth review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, p. 258–270, 5 jul. 2019.

TU, J. et al. Effective capture of aqueous uranium from saline lake with magnesium-based binary and ternary layered double hydroxides. **Science of the Total Environment**, v. 677, p. 556–563, 10 ago. 2019.

VAHEDI, A. et al. Application of polymer-sepiolite composites for adsorption of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. **E-Polymers**, v. 18, n. 3, p.

217–228, 24 maio 2018.

VALENTE, J. S. et al. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of Catalysis**, v. 189, n. 2, p. 370–381, 25 jan. 2000.

VARGAS, V. H. et al. Sisal fiber as an alternative and cost-effective adsorbent for the removal of methylene blue and reactive black 5 dyes from aqueous solutions. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1605362>, v. 207, n. 4, p. 523–536, 2 abr. 2019.

VAZ, S. **Analytical chemistry applied to emerging pollutants**. [s.l.: s.n.].

VITHANAGE, M. et al. Implications of layered double hydroxides assembled biochar composite in adsorptive removal of contaminants: Current status and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 737, 1 out. 2020.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 1 nov. 2020.

WANG, Q. et al. Synthesis of flame-retardant polypropylene/LDH-borate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 46, n. 15, p. 6145–6150, 13 ago. 2013.

WANG, X. et al. Study on novel flame retarded LDH-TDI-HEA-VTES-acrylate composites and their flame retardant mechanism. **Reactive and Functional Polymers**, v. 147, p. 104371, 1 fev. 2020.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. [s.l.: s.n.].

XIE, Y. et al. Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 440–455, 15 fev. 2019.

XING, Y. et al. Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au Nanocomposites for Oxidation Degradation of Methylene Blue in Near Neutral Solution. **Nano**, v. 14, n. 10, p. 1950122, 31 out. 2019.

XIONG, T. et al. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 83–91, 15 jun. 2019.

XU, H. et al. Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core-shell CS@PANI@LDH composite: Experimental and adsorption mechanism study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, 15 jan. 2021.

XU, S. et al. Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame

retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, 15 abr. 2020.

YAN, L. et al. **Layered double hydroxide nanostructures and nanocomposites for biomedical applications**. **Journal of Materials Chemistry B** Royal Society of Chemistry, , 25 set. 2019. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/tb/c9tb01312a>>. Acesso em: 25 jun. 2021

YAN, L. GUO et al. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDHs composites with easy magnetic separation assistance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 508–516, 5 jun. 2015.

YANG, F. et al. Controlled drug release and hydrolysis mechanism of polymer-magnetic nanoparticle composite. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 18, p. 9410–9419, 13 maio 2015.

YANG, Q. et al. Layered double hydroxides as high-performance anode material for potassium ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 882, p. 160711, 15 nov. 2021.

YANG, W. et al. Solvothermal one-step synthesis of Ni-Al layered double hydroxide/carbon nanotube/reduced graphene oxide sheet ternary nanocomposite with ultrahigh capacitance for supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 12, p. 5443–5454, 26 jun. 2013.

YUAN, M. L. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Fe–Ni Alloy Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Reaction. **Advanced Materials Research**, v. 239–242, p. 748–753, maio 2011.

YUE, X. et al. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg–Al–Cl layered double hydroxide and mechanism insight. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, p. 16–26, 1 mar. 2017.

ZHANG, L. H. et al. Cu-Zn-(Mn)-(Fe)-Al layered double hydroxides and their mixed metal oxides: Physicochemical and catalytic properties in wet hydrogen peroxide oxidation of phenol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 13, p. 5959–5968, 7 jul. 2010.

ZHANG, X. et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Mg-Al layered double hydroxide intercalated with citrate: Kinetic and thermodynamic investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 414, p. 220–227, 20 nov. 2012.

ZHANG, X. et al. Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered

double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system. **Water Research**, v. 96, p. 280–291, 1 jun. 2016.

ZHANG, Y. X. et al. Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 505–512, 15 out. 2013.

ZUBAIR, M. et al. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 279–292, 2017.