

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
SISTEMA DE SEPARAÇÃO, ENERGIA E MEIO AMBIENTE

POLLYANNA VANESSA DOS SANTOS LINS

**Avaliação da influência dos parâmetros de síntese de hidróxidos duplo lamelares  
ZnAl para aplicação como adsorventes em tratamento de água.**

Maceió – AL

2022

POLLYANNA VANESSA DOS SANTOS LINS

**Avaliação da influência dos parâmetros de síntese de hidróxidos duplo lamelares ZnAl para aplicação como adsorventes em tratamento de água.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Maceió – AL

2022

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB4 - 661

L759a Lins, Pollyanna Vanessa dos Santos.  
Avaliação da influência dos parâmetros de síntese de hidróxidos duplo lamelares ZnAl para aplicação como adsorventes em tratamento de água / Pollyanna Vanessa dos Santos Lins. – 2022.  
91 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.  
Tese (doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química: Sistema de Separação, Energia e Meio Ambiente, Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 82-90.  
Apêndices: f. 91.

1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Adsorvente. 3. Planejamento experimental e corante. I. Título.

CDU: 661.8 23

**Pollyanna Vanessa dos Santos Lins**

**Avaliação da influência dos parâmetros de síntese de hidróxidos duplo lamelares ZnAl para aplicação como adsorventes em tratamento de água**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 15 de dezembro de 2022.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **LUCAS MEILI**  
Data: 15/12/2022 20:34:25-0300  
Verifique em <https://verificador.it.br>

---

**Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador – PPGEQ/UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **ANTONIO OSIMAR SOUSA DA SILVA**  
Data: 16/12/2022 15:34:04-0300  
Verifique em <https://verificador.it.br>

---

**Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGEQ/UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **JOAO BATISTA MAIA ROCHA NETO**  
Data: 16/12/2022 18:42:05-0300  
Verifique em <https://verificador.it.br>

---

**Prof. Dr. João Batista Maia Rocha Neto (PPGEQ/UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA**  
Data: 16/12/2022 11:33:44-0300  
Verifique em <https://verificador.it.br>

---

**Prof. Dr. Rusiene Monteiro de Almeida (PPGMaterials/UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA**  
Data: 16/12/2022 09:38:55-0300  
Verifique em <https://verificador.it.br>

---

**Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida (Unipampa)**

“Se está difícil para você, lembre-se que o ministério de Jesus começou com a tentação, os sonhos de José pelo ódio dos seus irmãos, a estrada para a terra prometida pelo deserto, a transformação na vida de Paulo por três dias de cegueira. Dúvidas, oposição, esforço, incapacidade de enxergar costumam nos alcançar, quando algo muito bom está por vir. Não desista!” (Roberto Amorim)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar em todos os momentos.

Aos meus pais, Ailton e Lucineia, em especial minha mãe, pelo amor, carinho e dedicação. Por me compreender em momentos difíceis e me dar uma palavra de encorajamento nos momentos que precisei.

A minha vó Francisca, pelo amor e calma que sempre me passou.

Ao meu companheiro Daniel, pela compreensão nos momentos de ausência e pelo incentivo.

Ao meu cunhado Clécio, que sempre incentivou meus estudos desde o ensino fundamental, pela paciência e compreensão que sempre teve comigo, e nessa fase tão importante pelas incansáveis caronas e horas esperando meus experimentos terminarem de rodar.

Aos meus irmãos e sobrinhos, pelo amor, atenção, dedicação e principalmente pela credibilidade que sempre me deram.

A toda minha família.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr, Lucas Meili, pela atenção, pelos ensinamentos, pela disponibilidade de ajudar e por toda a cobrança.

Aos amigos da turma do doutorado pelos conhecimentos compartilhados, pelo carinho e por partilhar os momentos de aflição.

À CAPES, pelo financiamento do projeto.

Ao pessoal do LEAP (IQB-UFAL), LASSOP (CTEC-UFAL), TECNANO (EENFAR-UFAL), LSCat (CTEC-UFAL), LAPRO (CTEC-UFAL) e LabMic (IF-UFG) pelo trabalho em equipe.

Por fim, a todos que de certa forma contribuíram com a minha caminhada e por esta conquista, muito obrigada!

## RESUMO

Estudos sobre a utilização de diversos materiais como agentes adsorventes vêm crescendo cada vez mais, principalmente no que se refere ao tratamento de efluentes. Os Hidróxidos Duplo Lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas, consistem no empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions tri e divalentes onde os ânions hidratados ocupam os espaços entre as lamelas. Estes materiais vêm se destacando como materiais adsorventes devido a infinidade de produtos que podem ser produzidos variando fatores como, composição química, parâmetros de reação, *layout* do reator, dentre outros. Neste trabalho foi realizado um planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central, para produção de HDLs compostos por ZnAl. Foram avaliados os fatores de reação: pH (8,10 e 12), tempo (6, 15 e 24 horas) e temperatura (20, 40 e 60°C). No total 11 materiais foram produzidos pelo método de co-precipitação a pH crescente, com o intuito de avaliar a influência dos fatores explorados no processo de adsorção do corante Verde Malaquita, uma vez que este oferece risco a saúde e pode ser muito utilizado, bem como nas mudanças químicas e físicas dos adsorventes, utilizando como resposta do planejamento o percentual de remoção do corante, a área superficial, o tamanho do cristalito e o potencial de carga zero. Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de PCZ, DRX, TG/DTG, MEV, FTIR e BET a fim de validar a produção de ZnAl e fornecer as principais diferenças nos produtos sintetizados. Estes HDLs foram utilizados em testes de adsorção realizados em banho finito com a finalidade de remover o Verde Malaquita de soluções aquosas. A análise do planejamento experimental mostra que o pH foi o fator mais significativo em seu nível superior para todas as respostas estudadas. O tempo no seu nível inferior foi significativo para quase todas respostas, com exceção da área superficial, onde a temperatura se mostrou mais significativa no seu nível superior, sendo a temperatura o parâmetro menos significativo para as demais repostas. O teste do modelo linear foi suficiente para gerar uma equação estatisticamente significativa, com exceção do tamanho do cristalito, onde o modelo quadrático também foi testado e ainda assim apresentou falta de ajuste. Dentre os materiais sintetizados nas 11 sínteses, o material S6-T60pH12t6 se destacou na adsorção do corante Verde Malaquita, apresentando uma capacidade de remoção superior a 87%. O estudo cinético sugere que o sistema entra em equilíbrio em 240 minutos e os dados experimentais são melhores ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas são melhores representadas pelo modelo de Sips, apresentando um valor de máxima capacidade de adsorção a 60°C de 572,84 mg g<sup>-1</sup>. O valor positivo de  $\Delta H^\circ$  sugere que a adsorção é de natureza endotérmica. O valor positivo de  $\Delta S^\circ$ , indica que pode ter ocorrido mudanças estruturais na superfície do material adsorvente. Os valores negativos  $\Delta G^\circ$  para todas as temperaturas estudadas indicam que o processo de adsorção do corante Verde Malaquita ocorre de forma espontânea e viável. Em suma, os HDLs sintetizados são mais influenciados de acordo com o pH da reação de síntese, o S6-T60pH12t6 se apresentou como excelente material adsorvente.

**Palavras chave:** Hidróxido duplo lamelar, adsorvente, planejamento experimental e corante

## ABSTRACT

Studies on the use of various materials as adsorbent agents have been growing more and more, especially about the treatment of effluents. Lamellar Double Hydroxides (HDLs), also known as anionic clays, consist of stacking layers of mixed hydroxides of tri and divalent cations where hydrated anions occupy the spaces between the lamellae. These materials have been highlighted as adsorbent materials due to the multitude of products that can be produced by varying factors such as chemical composition, reaction parameters, reactor layout, among others. In this work, a  $2^3$  factorial experimental design was carried out with triplicate at the central point, to produce HDLs composed of ZnAl. The reaction factors were evaluated: pH (8, 10 and 12), time (6, 15 and 24 hours) and temperature (20, 40 and 60°C). A total of 11 materials were produced by the co-precipitation method at increasing pH, with the aim of evaluating the influence of the factors explored in the Malachite Green dye adsorption process, since this poses a health risk and can be widely used, as well as as in the chemical and physical changes of the adsorbents, using the percentage of dye removal, the surface area, the crystallite size and the zero charge potential as planning response. The synthesized materials were characterized by PCZ, DRX, TG/DTG, SEM, FTIR and BET techniques to validate the ZnAl production and provide the main differences in the synthesized products. These HDLs were used in adsorption tests carried out in a finite bath to remove Malachite Green from aqueous solutions. Analysis of the experimental design shows that pH was the most significant factor at its upper level for all responses studied. The time at its lower level was significant for almost all responses, except for surface area, where temperature was more significant at its upper level, with temperature being the least significant parameter for the other responses. The linear model test was sufficient to generate a statistically significant equation, except for the crystallite size, where the quadratic model was also tested and still showed a lack of fit. Among the materials synthesized in the 11 syntheses, the material S6-T60pH12t6 stood out in the adsorption of the Malachite Green dye, presenting a removal capacity greater than 87%. The kinetic study suggests that the system reaches equilibrium in 240 minutes and the experimental data are better fitted by the pseudo-second order model. The isotherms are better represented by the Sips model, showing a value of maximum adsorption capacity at 60°C of 572.84 mg g<sup>-1</sup>. The positive value of  $\Delta H^\circ$  suggests that the adsorption is endothermic in nature. The positive value of  $\Delta S^\circ$  indicates that structural changes may have occurred on the surface of the adsorbent material. Negative  $\Delta G^\circ$  values for all temperatures studied indicate that the Malachite Green dye adsorption process occurs spontaneously and viable. In short, the synthesized HDLs are more influenced according to the pH of the synthesis reaction, the S6-T60pH12t6 presented itself as an excellent adsorptive material.

**Keywords:** Lamellar double hydroxide, adsorbent, experimental design and dye

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Estrutura dos HDLs. ....  | 19 |
| Figura 2: Tipos de isotermas. ....  | 31 |
| Figura 3: Classificação de Brunauer para isotermas. ....  | 31 |
| Figura 4: Estrutura molecular do corante Verde Malaquita. ....  | 37 |
| Figura 5: Material preparado para ser introduzido na estufa. ....   | 42 |
| Figura 6: HDL após a etapa de secagem. ....   | 43 |
| Figura 7: Difratoograma de Raios X dos 11 materiais sintetizados. ....  | 49 |
| Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S1-T20pH8t6. ....   | 52 |
| Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S2-T20pH12t6. ....  | 52 |
| Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S3-T20pH8t24. ....   | 53 |
| Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S4-T20pH12t24. ....  | 53 |
| Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S5-T60pH8t6. ....  | 53 |
| Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S6-T60pH12t6. ....   | 53 |
| Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S7-T60pH8t24. ....   | 54 |
| Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S8-T60pH12t24. ....  | 54 |
| Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura referente às amostras S9-T40pH10t15,<br>S10-T40pH10t15 e S11-T40pH10t15. ....  | 55 |
| Figura 17: Curva termogravimétrica dos 11 materiais sintetizados. ....  | 56 |
| Figura 18: Gráficos de FTIR para os 11 materiais sintetizados. ....   | 58 |
| Figura 19: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> dos materiais produzidos. ....   | 60 |
| Figura 20: Porcentagem de remoção dos materiais produzidos nas 11 sínteses, frente ao<br>corante Verde Malaquita em seu pH 6,3, bem como ajustado para 3 e 9. ....    | 61 |
| Figura 21: Superfície de resposta para porcentagem de remoção do corante em função do<br>pH e do tempo (variáveis codificadas entre -1 e 1). ....                     | 64 |
| Figura 22: Superfície de resposta para área superficial em função do pH e da temperatura<br>(variáveis codificadas entre -1 e 1). ....                                | 66 |
| Figura 23: Superfície de resposta para o tamanho do cristalito em função do pH e do tempo<br>(variáveis codificadas entre -1 e 1). ....                               | 68 |
| Figura 24: Superfície de resposta potencial de carga zero em função do pH e do tempo<br>(variáveis codificadas entre -1 e 1). ....                                    | 71 |
| Figura 25: Dados experimentais do material produzido na síntese S6-T60pH12t6 ajustados<br>aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. .... | 73 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 26: Isotermas de adsorção do Verde Malaquita pelo material produzido na síntese 6, ajustada pelo modelo de Sips.....</b> | <b>75</b> |
| <b>Figura 27: Curva de calibração do corante Verde Malaquita. ....</b>   | <b>91</b> |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Estudos utilizando os HDLs como agentes adsorventes.....  | 26 |
| Tabela 2: Favor de separação e tipo de isoterma. ....   | 33 |
| Tabela 3: Resumo de alguns trabalhos na área de adsorção, utilizando diversos materiais para adsorver o corante Verde Malaquita.....  | 38 |
| Tabela 4: Informação sobre o reagente utilizado para as soluções aquosas de poluente.   | 40 |
| Tabela 5: Informações sobre os reagentes utilizados na síntese dos HDLs.....  | 41 |
| Tabela 6: Parâmetros de síntese.....  | 42 |
| Tabela 7: Valores relativos ao potencial de carga zero para os 11 materiais sintetizados.   | 48 |
| Tabela 8: Valores obtidos pela difratometria de raios X, espaçamento basal, parâmetros de rede (a e c) e tamanho do cristalito para todos os materiais sintetizados. ....   | 51 |
| Tabela 9: Área pelo método BET ( $S_{BET}$ ), diâmetro dos poros na dessorção ( $D_{BJH}$ ) e volume dos poros na dessorção ( $V_{BJH}$ ) de todos os materiais sintetizados a partir de fisissorção de $N_2$ ..... | 59 |
| Tabela 10: pH das soluções do corante Verde Malaquita, no início e no final dos testes de afinidade.....  | 61 |
| Tabela 12: Variáveis resposta do planejamento experimental.....   | 62 |
| Tabela 13: Erros associados aos coeficientes, para o percentual de remoção do corante como resposta.....  | 63 |
| Tabela 14: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 29. ....   | 64 |
| Tabela 15: Erros associados aos coeficientes, para a área superficial como resposta.....  | 65 |
| Tabela 16: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 30. ....   | 66 |
| Tabela 17: Erros associados aos coeficientes, para o tamanho do cristalito como resposta do modelo linear. ....   | 67 |
| Tabela 18: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 31. ....   | 68 |
| Tabela 19: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 32. ....   | 69 |
| Tabela 20: Erros associados aos coeficientes, para o potencial de carga zero como resposta. ....  | 69 |
| Tabela 21: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 33. ....   | 70 |
| Tabela 22: Resumo dos fatores significativos para as respostas utilizadas no planejamento experimental. ....  | 71 |
| Tabela 23: Parâmetros cinéticos do material produzido na síntese 6.....   | 74 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 24: Parâmetros isotérmicos da síntese S6-T60pH12t6, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. ....</b> | <b>76</b> |
| <b>Tabela 25 - Parâmetros Termodinâmicos .....</b>  | <b>78</b> |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                          | 15 |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....                           | 17 |
| <b>2.1. Geral</b> .....                             | 17 |
| <b>2.2. Específicos</b> .....                       | 17 |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....               | 18 |
| <b>3.1. Hidróxidos duplo lamelares</b> .....        | 18 |
| <b>3.1.1. Estrutura e composição dos HDLs</b> ..... | 19 |
| <b>3.1.2. Propriedades dos HDLs</b> .....           | 21 |
| <b>3.1.3. Métodos de síntese do HDL</b> .....       | 22 |
| <b>3.1.4. Aplicações</b> .....                      | 25 |
| <b>3.2. Adsorção</b> .....                          | 26 |
| <b>3.3. Cinética de adsorção</b> .....              | 28 |
| <b>3.3.1. Modelo de pseudo-primeira ordem</b> ..... | 29 |
| <b>3.3.2. Modelo de pseudo-segunda ordem</b> .....  | 29 |
| <b>3.4. Isotermas de adsorção</b> .....             | 30 |
| <b>3.4.1. Langmuir</b> .....                        | 32 |
| <b>3.4.2. Freundlich</b> .....                      | 33 |
| <b>3.4.3. Redlich-Peterson</b> .....                | 34 |
| <b>3.4.4. Sips</b> .....                            | 34 |
| <b>3.5. Termodinâmica de adsorção</b> .....         | 35 |
| <b>3.6. Corantes</b> .....                          | 36 |
| <b>3.6.1. Verde Malaquita</b> .....                 | 36 |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                 | 40 |
| <b>4.1 Materiais</b> .....                          | 40 |
| <b>4.1.1 Adsorvatos</b> .....                       | 40 |
| <b>4.1.2. Adsorvente</b> .....                      | 40 |

|   |    |
|---|----|
| <b>4.2. MÉTODOS</b> .....                                     | 41 |
| <b>4.2.1. Síntese dos HDL's</b> .....                         | 41 |
| <b>4.2.2. Caracterização dos HDL's</b> .....                  | 43 |
| <b>4.2.3. Estudos de adsorção</b> .....                       | 45 |
| <b>4.2.4. Termodinâmica</b> .....                             | 46 |
| <b>4.2.5. Avaliação estatística dos ajustes</b> .....         | 47 |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                        | 48 |
| <b>5.1. Caracterização dos materiais</b> .....                | 48 |
| <b>5.1.1. Potencial de carga zero (PCZ)</b> .....             | 48 |
| <b>5.1.2. Difração de raios-X (DRX)</b> .....                 | 49 |
| <b>5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> ..... | 52 |
| <b>5.1.4. Análise termogravimétrica</b> .....                 | 55 |
| <b>5.1.5. FTIR</b> .....                                      | 57 |
| <b>5.1.6. BET</b> .....                                       | 58 |
| <b>5.2. Estudo de adsorção</b> .....                          | 61 |
| <b>5.2.1. Testes de afinidade</b> .....                       | 61 |
| <b>5.2.2. Planejamento Experimental</b> .....                 | 62 |
| <b>5.2.3. Cinética de adsorção</b> .....                      | 72 |
| <b>5.2.4. Isotermas de adsorção</b> .....                     | 75 |
| <b>5.2.5. Parâmetros termodinâmicos</b> .....                 | 77 |
| <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                          | 79 |
| <b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....                          | 81 |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                       | 82 |
| <b>APÊNDICE</b> .....   | 91 |

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e econômico mundial tem causado desordem ambiental devido ao aumento da poluição gerada. A demanda de água tem crescido junto dos setores agrícola, doméstico e industrial, resultando num grande volume de águas residuais contendo uma série de contaminantes (ELMOUBARKI et al., 2017). Com o aumento do uso de produtos industrializados, embora as indústrias sejam responsáveis por uma parte da economia de vários países, seus contaminantes vem ganhando destaque no cenário das preocupações ambientais (BERNABEU et al., 2012) (LI et al., 2020).

As indústrias no geral utilizam uma diversidade de componentes químicos durante o processo de produção. Desses produtos, uma parte acaba sendo despejada na natureza sem a devida atenção. Esses efluentes podem conter poluentes tóxicos, como os corantes sintéticos, pesticidas, fármacos, metais, entre outros. Dentre os poluentes mencionados acima, os corantes sintéticos possuem uma ampla aplicabilidade industrial. Sendo assim, podem estar presentes nas águas residuais de diversas empresas como as de couro, papel, plásticos, alimentícia, farmacêuticas, automobilística, cosmética, etc (ELMOUBARKI et al., 2017) (LI et al., 2020).

Muitas indústrias além de utilizarem corantes para colorir seus produtos, também acabam consumindo bastante água nessa produção. A água poluída por tinturas orgânicas desperta uma preocupação devido ao seu impacto na saúde pública. Os corantes normalmente são de origem sintética, possuem propriedades alcalinas, cor escura e estruturas aromáticas, que os tornam mais estáveis, conseqüentemente, dificulta a degradação (ELMOUBARKI et al., 2017). Dessa forma, em caso de acidentes e possíveis vazamentos, onde os efluentes sejam despejados no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio, ocasionando um grave problema de poluição, são necessárias alternativas que ajudem na solução, por este motivo o tratamento de águas residuais tem sido foco de pesquisa (FAN et al., 2017).

Estudos mostram que alguns corantes são considerados nocivos à vida aquática, além de serem cancerígenos e mutagênicos, causando problemas sérios aos seres humanos. Em geral, não estão inclusos em rotinas de monitoramento e neste cenário as pesquisas podem auxiliar no entendimento de seu destino e comportamento. Paralelamente a este controle, é necessário o desenvolvimento de técnicas eficientes, e com baixa geração de resíduos que possibilite o tratamento dos mesmos (GEISSEN et al., 2015) (MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010).

A remoção de corantes orgânicos do meio aquático sempre foi uma questão difícil do ponto de vista do controle da poluição. Várias abordagens vêm sendo estudadas ultimamente,

incluindo tratamento biológico, degradação fotocatalítica, eletrólise, e adsorção, com o intuito de eliminar esses poluentes de meios aquáticos. Dentre estes processos a adsorção se enquadra como alternativa de remoção de contaminantes, devido a sua simplicidade, viabilidade e alta eficiência (ELMOUBARKI et al., 2017) (ABBASI et al., 2021).

A adsorção é um processo de separação amplamente estudado baseado na transferência de massa, onde um adsorvato presente em um fluido se liga ao adsorvente sólido, através de interações físicas ou químicas (RUTHVEN, 1984). Neste contexto, os Hidroxidos duplo lamelares (HDLs) têm recebido atenção considerável no processo de adsorção, pois além de possuir elevada eficiência de remoção de diversos contaminantes, são fáceis de sintetizar, tanto em escala industrial, quanto laboratorial (YU; ZHU, 2018)(TU et al., 2019)(LI et al., 2020).

Os HDLs são semelhantes a argilas minerais, devido as suas propriedades químicas e físicas. Dentre elas, sua estrutura em camadas, espaço reativo entre as lamelas e troca iônica. Estudos mostraram que os HDLs podem adsorver poluentes orgânicos e inorgânicos através da troca com ânions interlamelares (ELMOUBARKI et al., 2017). Nos últimos anos esses materiais receberam muita atenção, pois além das características citadas, existem muitas composições possíveis para síntese dos HDLs, através das combinações de metais que podem ser feitas. Além disso, caso possua alumínio em sua composição pode ser sintetizado com o reuso de produtos antes desperdiçados por algumas indústrias (SILVA et al., 2022). O MgAl-HDL, consiste na composição mais estudada atualmente, desse modo, estudiosos propuseram uma pesquisa mais aprofundada sobre ZnAl e CuAl, visto suas excelentes características e principalmente pelo fato de serem poucos explorados (BUKHTIYAROVA, 2019).

O objetivo do trabalho foi sintetizar HDLs compostos de ZnAl variando os parâmetros de síntese como pH final de síntese, tempo de envelhecimento e temperatura da reação, com o intuito de escolher o material mais eficiente na adsorção do corante Verde Malaquita, de águas contaminadas, bem como, compreender a influência desses parâmetros de síntese na estrutura do material.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

O objetivo do trabalho foi sintetizar Hidróxidos Duplo Lamelares compostos por zinco e alumínio, avaliando pH, tempo e temperatura de síntese, para entender as mudanças morfológicas e estruturais, com a finalidade de estudar a influência na capacidade adsorptiva dos materiais produzidos.

### 2.2. Específicos

- Sintetizar os HDLs (ZnAl), pelo método de coprecipitação a pH crescente, utilizando as condições de operação determinadas pelo planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central;
- Caracterizar os HDLs produzidos quanto a sua cristalinidade e morfologia por meio das técnicas de difração de raios x (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção e dessorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial de carga zero, e por fim, avaliar sua decomposição térmica por meio da análise termogravimétrica (TG/DTG);
- Realizar testes preliminares de adsorção com o corante Verde Malaquita;
- Estudar o planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central tendo como resposta o percentual de remoção nos testes de afinidade, bem como a área superficial, tamanho do cristalito e o potencial de carga zero de todos os materiais sintetizados, a fim de correlacionar essas propriedades com as variáveis de síntese exploradas;
- Avaliar quais os parâmetros de síntese foram mais relevantes para produção de um adsorvente;
- Compreender o perfil cinético de adsorção
- Avaliar termodinamicamente a condição de equilíbrio.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Hidróxidos duplo lamelares

Os hidróxidos duplo lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas ou materiais do tipo hidrotalcita, são um grupo de materiais sintéticos ou naturais. Na natureza são raros, podem ser formados através do intemperismo de basaltos ou precipitação em fontes salinas em condições de baixa temperatura e pressão (ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). Esses materiais normalmente são fáceis de sintetizar (SANTAMARÍA et al., 2020a) (VIEIRA; PRETO, 2009).

As argilas aniônicas são descritas por mineralogistas desde o início do século XX. Os primeiros HDLs citados foram encontrados na Suécia, onde a hidrotalcita era um material branco, facilmente macerado, semelhante a um talco. Já a piroauita possuía forte semelhança com o ouro quando exposta a altas temperaturas (VIEIRA; PRETO, 2009) (REIS, 2009). Os HDLs sintéticos foram produzidos pela primeira vez por Feitknecht em 1933 pelo método de precipitação, que consiste na mistura de soluções de cátions metálicos na presença de alguma base. Dessa forma, estes materiais podem ser produzidos tanto em laboratórios, quanto em indústrias com facilidade por inúmeros métodos, podendo inclusive produzir uma grande variedade de compostos no que diz respeito à composição química (BOOKER et al., 1991) (PERGHER, 2007).

As nanopartículas de HDLs consistem em camadas de hidróxidos de dois cátions metálicos, possuindo uma carga positiva que é neutralizada por ânions trocáveis. Em geral são representados pela fórmula:  $[M^{+2}_{1-x} M^{+3}_x(OH)_2]^{+x} \cdot A^{-m} \cdot nH_2O$ , onde,  $M^{+2}$ , representa um cátion metálico divalente;  $M^{+3}$ , representa um cátion trivalente;  $A^{-m}$ , um ânion intercalado com carga m; X, a razão entre os cátions di e trivalentes e n o número de mols de água. A fase de hidrotalcita pura pode ser obtida quando  $0,2 < X < 0,33$ . No entanto existem algumas exceções que já foram citadas na literatura (SHAN et al., 2015; THEISS; AYOKO; FROST, 2016) (BUKHTIYAROVA, 2019).

Os HDLs têm muitas propriedades físicas e químicas que se assemelham as argilas minerais. Dentre elas, a estrutura em camadas, densidade de carga variável, capacidade de troca iônica, espaço interlamelar reativo e sua ampla possibilidade de composição química, devido a substituição isomorfa de vários cátions metálicos. Dependendo da sua composição química, eles possuem inúmeras características e aplicações, produzindo materiais diferentes. Além das características anteriormente citadas, os HDLs possuem o chamado efeito memória, ou seja,

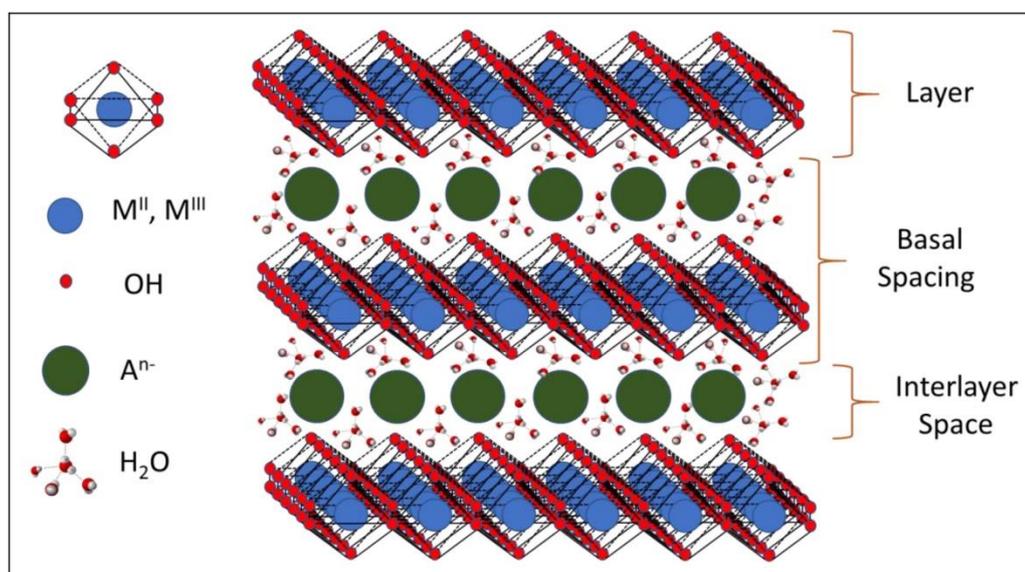
mesmo exposto a calcinação o HDL retorna a sua estrutura da hidrotalcita quando colocado em solução (SANTAMARÍA et al., 2020a) (SANTAMARÍA et al., 2020b).

### 3.1.1. Estrutura e composição dos HDLs

Para melhor compreender a estrutura dos HDLs, é prudente iniciar apresentando a estrutura da brucita, que consiste em um mineral de fórmula  $Mg(OH)_2$ , onde os cátions de magnésio estão localizados no centro de octaedros, contendo ânions hidroxilas em seus vértices. As arestas dos octaedros são compartilhadas formando camadas e são mantidas unidas através de ligações de hidrogênio (CHEN et al., 2009). Quando ocorre a substituição isomórfica dos cátions divalentes pelos trivalentes, a lamela apresenta uma carga residual positiva. Com a finalidade de manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânions entre as lamelas, promovendo juntamente com as moléculas de água o empilhamento das camadas de hidróxido. Consequentemente, as lamelas permanecem unidas não apenas por ligações de hidrogênio, mas também por atração eletrostática entre os ânions interlamelares e as lamelas positivamente carregadas (BENÍCIO, 2016).

De modo geral, quando os cátions divalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, ocorre a geração de uma carga residual positiva, que é neutralizada por moléculas de água e pelos ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-se umas sobre as outras, resultando na estrutura dos HDLs (CREPALDI; VALIM, 1998). O esquema da estrutura dos HDLs pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Estrutura dos HDLs.



Fonte: (DOS SANTOS et al., 2021)

A estrutura formada através do compartilhamento de camadas carregadas positivamente, com ânions na região intermolecular, é comum para todos os tipos de HDLs. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, e Ca e os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn e Fe. Dessa forma, várias combinações de cátions podem ser realizadas para que ocorra a síntese dos materiais (MILAGRES, 2015). Além disso é possível a síntese contendo mais de um cátion bivalente ou trivalente, ampliando ainda mais as opções quanto a composição (BENÍCIO, 2016). Vários contaminantes aniônicos, orgânicos e inorgânicos podem ocupar as regiões entre as lamelas, tornando os HDLs materiais interessantes no uso como agentes adsorventes (DOS SANTOS LINS et al., 2019).

Para que ocorra a formação da estrutura dos HDLs, os cátions metálicos devem apresentar preferencialmente coordenação octaédrica e raio iônico numa faixa entre 0,5-0,74Å (PERGHER, 2007). É importante que não haja uma diferença muito significativa entre os raios iônicos dos cátions utilizados, porém já existem casos na literatura em que ocorreu a formação dos hidróxidos fora dos padrões citados, como o cátion  $\text{Ca}^+$ , com raio iônico de 1 Å, assim como os cátions com coordenação tetraédrica que também podem ser utilizados, porém não são tão estáveis quanto aqueles que apresentam estrutura octaédrica (VIEIRA; PRETO, 2009).

A cristalinidade dos materiais sintetizados depende muito da razão entre os cátions di e trivalentes, que pode variar em um intervalo de 1 a 6, em correspondência com a fórmula geral dos HDLs o X deve estar entre 0,14 - 0,50. A razão entre os cátions determina a densidade de carga da camada do composto, influenciando a capacidade de troca iônica e a cristalinidade dos materiais. A redução da razão aumenta a densidade de carga das camadas e, conseqüentemente, a intercalação de mais ânions (PERGHER, 2007). Existem casos em que os valores podem ficar fora desses padrões, porém serão produzidos hidróxidos individuais ou sais dos metais que foram utilizados (VIEIRA; PRETO, 2009).

A orientação em que os ânions devem ser intercalados entre as lamelas é de grande importância e, dessa forma, para que ocorra esta intercalação, os ânions devem ser orientados de modo que a extremidade polar fique próximo a lamela e a apolar voltada para o domínio interlamelar. Estes ânions podem ser intercalados formando camadas duplas, aumentando assim o espaçamento basal, dependendo do tipo e intensidade das interações entre os ânions (LV et al., 2007)(VIEIRA; PRETO, 2009).

### 3.1.2. Propriedades dos HDLs

Devido a variedade em sua composição, bem como aos diferentes meios de síntese, os HDLs possuem propriedades importantes como a alta capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, porosidade e alta área superficial, dentre outras.

#### 1. Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica torna possível a síntese de muitos compostos, devido as combinações de íons que podem ser feitas. Esta propriedade depende da razão entre os cátions metálicos, da cristalinidade do material, da capacidade dos ânions em estabilizar a estrutura lamelar e por fim da massa molecular dos reagentes envolvidos. A troca aniônica ocorre quando as interações eletrostáticas entre os íons intercalados e lamela são fracas. O grau de troca depende do quanto o ânion interlamelar tem tendência a substituição dos ânions a serem trocados, sendo determinada pela densidade de carga de cada ânion (LV et al., 2007)(BARNABAS et al., 2016a) (BUKHTIYAROVA, 2019).

A remoção de ânions de uma solução por HDLs normalmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. Desse modo, a escolha do ânion deve ser feita de acordo com o objetivo desejado (MEILI et al., 2019a). Ânions inorgânicos simples seguem a sequência de interação seguinte:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ . Dessa forma quanto mais fraca for a interação do ânion com a lamela, mais fácil será o processo de troca iônica, ou seja, pela ordem, os HDLs contendo ânions carbonato não são tão eficientes para troca iônica, pois tornam as lamelas bastante estáveis, enquanto que os HDLs intercalados com nitratos, são mais adequados para esta finalidade (BENÍCIO, 2016) (BUKHTIYAROVA, 2019).

#### 2. Estabilidade térmica

Os ânions orgânicos intercalados se tornam mais estáveis se comparado a sua forma livre. Isto ocorre porque a estrutura lamelar oferece proteção aos mesmos, permitindo o uso dos HDLs em temperaturas mais altas. De modo geral, o aumento da cristalinidade, juntamente com o aumento da razão entre os cátions metálicos, tornam o material termicamente mais estável (REIS, 2009).

A estabilidade térmica de diversos materiais pode ser avaliada de acordo com o resultado da análise termogravimétrica (TGA) e pela análise térmica diferencial (DTA). No caso dos HDLs, normalmente a decomposição ocorre em três etapas, a primeira delas inicia numa temperatura que varia desde a ambiente, até 100°C, onde ocorre a desidratação, que inicia tirando a água extrínseca e por fim, na retirada da água intrínseca, que ocorre quando a temperatura varia entre 100-200°C. Na segunda etapa a temperatura pode variar entre 200-500°C, nessa fase ocorre a decomposição dos grupos hidroxilas. A terceira etapa ocorre numa temperatura que varia entre 500-700°C, onde ocorre a decomposição dos hidróxidos residuais, destruindo assim a estrutura lamelar dos HDLs (REIS, 2009).

### 3. Estabilidade química

A estabilidade química dos HDLs é um parâmetro importante na etapa da aplicação. A estabilidade do HDL aumenta na seguinte ordem:  $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} \sim Ni^{2+} < Zn^{2+}$ , e  $Al^{3+} < Fe^{3+}$ , para os cátions di e trivalentes, respectivamente. Essa tendência corresponde ao produto dos pKs dos hidróxidos metálicos (BENÍCIO, 2016) (BUKHTIYAROVA, 2019).

### 4. Porosidade e alta área superficial

Esta característica está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção dos materiais. Dessa forma, essas características são importantes não só para os hidróxidos, mas para qualquer material cujo objetivo seja utilizá-lo como agente adsorvente. De modo geral as partículas de HDLs possuem alta área superficial, em torno de 20-120 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Valores maiores podem ser obtidos quando submetidos a tratamentos térmicos, porem vale ressaltar que essas temperaturas não podem exceder 200 °C, onde se inicia a destruição da estrutura lamelar (REIS, 2009).

Outra característica interessante dos HDLs é a falta de reticulação existente entre as camadas de cátions, permitindo que o espaço entre as lamelas se comprima ou expanda para acomodar uma variedade de ânions entre as camadas (BUKHTIYAROVA, 2019).

#### 3.1.3. Métodos de síntese do HDL

Para a síntese de HDLs, alguns fatores devem ser controlados com o objetivo de se obter compostos com propriedades mais puras e cristalinas, como por exemplo, a natureza dos cátions, o grau de substituição entre di e trivalentes, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese, concentração de sais metálicos em solução, proporções dos reagentes, o controle de

atmosfera, temperatura de síntese e tempo de reação (REIS, 2009)(MILAGRES, 2015). Os métodos para síntese de HDLs podem ser divididos em métodos de síntese direta e métodos de síntese indireta (BENÍCIO, 2016).

- Métodos de síntese direta

A síntese direta tem sido amplamente utilizada, este método consiste na nucleação e crescimento da camada metálica através da mistura de soluções aquosas contendo os dois íons metálicos, o ânion desejado e uma base (VIEIRA; PRETO, 2009).

A síntese direta pode ser utilizada se o ânion interlamelar é mantido tão firme quanto o íon nos sais dos metais utilizados. Por este motivo os sulfatos metálicos devem ser evitados, enquanto os cloretos e nitratos são muito usados. Outra limitação importante é que o ânion a ser incorporado ao HDL não deve formar sais insolúveis com os cátions constituintes (CREPALDI; VALIM, 1998, DUTTA, 2004). Dentre os métodos de síntese direta mais utilizados, temos a coprecipitação e a síntese hidrotérmica. Também existem outros menos utilizados como a hidrólise induzida, o método sol-gel e a síntese eletroquímica (SILVA; DUARTE; MEILI, 2021)

### 1. Coprecipitação

O método de coprecipitação pode ser subdividido em método de coprecipitação a pH crescente, variável e constante. O método de coprecipitação a pH crescente consiste na precipitação simultânea adicionando uma solução alcalina numa mistura contendo os cátions. Dificilmente serão obtidos HDLs puros por este método pois os cátions trivalentes têm a tendência de precipitar primeiro que os cátions divalentes. Já o método de coprecipitação a pH decrescente consiste em adicionar à solução contendo os sais dos cátions sobre uma solução que contém tanto a base, quanto o ânion que será intercalado (BENÍCIO, 2016).

Um dos métodos de síntese mais utilizados é o de coprecipitação a pH constante. Normalmente este método apresenta bons resultados, obtendo um material com pureza de fase e boa organização estrutural. Neste método a solução com os cátions metálicos é adicionada a uma solução contendo o ânion que será intercalado e durante a síntese o pH é mantido constante num valor considerado ótimo para que ocorra a precipitação (BENÍCIO, 2016).

## 2. Método do Sal Óxido

Neste método ocorre a reação de uma suspensão do óxido metálico divalente com uma solução salina, gerada pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. É necessário que o óxido do cátion divalente sofra hidrólise lenta. Dessa forma o pH deve ser mantido levemente ácido, e o ânion que será intercalado deve ser capaz de formar um sal solúvel com o cátion trivalente, bem como, manter a estabilidade em meio ácido (BENÍCIO, 2016).

## 3. Método de Síntese Hidrotérmica

Neste método a reação ocorre em condições elevadas de pressão e temperatura. A síntese consiste na mistura de uma suspensão formada pelos hidróxidos dos cátions di e trivalentes, com uma solução contendo o ácido ou o sal do ânion (BENÍCIO, 2016).

## 4. Método de Hidrólise Induzida

Neste método a suspensão aquosa do cátion metálico trivalente é adicionada a solução aquosa do cátion bivalente, mantendo o valor do pH fixo através da adição simultânea de uma solução básica. Vale ressaltar, que este método consiste na precipitação de um hidróxido do cátion trivalente num pH um pouco mais baixo do que aquele em que ocorre a precipitação do hidróxido do cátion metálico bivalente (BENÍCIO, 2016).

- Métodos de Síntese Indireta

No método de síntese indireta são utilizados os HDLs produzidos pelos métodos diretos como precursores, onde será substituído o ânion interlamelar, dando origem a um novo HDL. Esta substituição pode ser realizada de várias formas e envolve a capacidade do ânion intercalado em estabilizar a estrutura lamelar. Existe uma ordem da capacidade de estabilização de alguns ânions, que foi descrita por Miyata (1983), para os ânions monovalentes:  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  Para os ânions bivalentes:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  (CREPALDI; VALIM, 1998) (VIEIRA; PRETO, 2009) (BENÍCIO, 2016).

## 1. Método de Troca Iônica em Solução

Este método consiste em colocar um HDL que já possui um ânion interlamelar, em uma solução concentrada com o ânion de interesse. Este ânion deve apresentar uma maior capacidade em estabilizar a lamela da estrutura do HDL (CREPALDI; VALIM, 1998).

## 2. Método de Troca Iônica em Meio Ácido

Neste método o ânion interlamelar do HDL deve ser capaz de sofrer ataques ácidos e, dessa forma, o HDL é colocado numa solução que contém um ácido fraco. Esse mecanismo ocorre baseado no deslocamento de equilíbrio, onde o ânion do HDL precursor é protonado e deixa o espaço lamelar, que deverá ser ocupado pela base conjugada do ácido que foi utilizado (CREPALDI; VALIM, 1998).

## 3. Regeneração

Neste método, o HDL precursor é calcinado à uma temperatura capaz de decompor o ânion interlamelar numa forma volátil, e manter as hidroxilas das lamelas, formando um óxido misto. O material calcinado é colocado numa solução contendo o ânion que será intercalado, que por meio de hidrólise resulta na regeneração do HDL, com a intercalação do ânion de interesse. Este método é baseado em uma propriedade dos HDLs conhecida como efeito memória, onde o material volta a sua estrutura original, após ser submetido a técnicas de delaminação (SANTAMARÍA et al., 2020a) (SANTAMARÍA et al., 2020b).

De maneira geral o carbonato é um dos ânions que consegue permanecer mais fortemente ligado ao HDL e pode ser incorporado de forma simples e eficiente durante a formação inicial e preparação. O carbonato pode absorver o dióxido de carbono da atmosfera na solução, principalmente em condições básicas. Desse modo, é importante excluir o dióxido de carbono da atmosfera de dentro do reator, nos casos em que outro ânion deve ser intercalado. O recomendado é que a síntese seja realizada sob uma corrente de ar sem o dióxido de carbono e que a água utilizada tenha sido deionizada recentemente (DUTTA, 2004).

Avançando os anos de estudo, outras técnicas foram sendo estudadas e desenvolvidas com sucesso na produção dos HDLs, dentre eles, temos: os métodos de síntese eletroquímica (JIA et al., 2019) e micro-ondas (SILVA; DUARTE; MEILI, 2021). A depender do método de síntese utilizado para produção de cada HDL, além dos aspectos já citados, algumas condições devem ser controladas durante a produção do material, como pH da solução, tempo de síntese e a temperatura de cristalização, sendo estas alvo do presente trabalho.

### 3.1.4. Aplicações

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, a depender de suas propriedades. O artigo de revisão proposto por (BUKHTIYAROVA, 2019) trata da relevância do

uso do HDL devido a sua estrutura específica que permite diferentes aplicações. Dentre elas, como catalisadores, precursores de catalisadores óxido metálico misto, trocadores de ânions, retardadores de chama e como adsorventes. Como materiais bactericidas, pois muitos compostos bactericidas podem ser integrados aos HDLs como espécies intercaladas ou adsorvidos em suas superfícies para formar materiais híbridos. Esses materiais apresentam diversas vantagens sendo a mais importante o caráter básico, devido aos hidróxidos e a natureza dos cátions metálicos, onde  $Zn^{2+}$  é um dos mais ativos, devido a sua propriedade oligodinâmica (LOBO-SÁNCHEZ et al., 2018).

Os HDLs tem sido utilizados na adsorção de corantes através de resíduos agroindustriais (MEILI et al., 2019a), tem auxiliado no tratamento de soluções contaminadas com anti-inflamatórios (LINS et al., 2020), com corantes como o azul de metileno (MEILI et al., 2019b), bem como da cafeína (LINS et al., 2019). Sua aplicação na adsorção é promissora devido à sua estrutura em camadas, alta porosidade e alta área superficial. Na Tabela 1, é possível observar alguns estudos utilizando os HDLs como agentes adsorventes.

Tabela 1: Estudos utilizando os HDLs como agentes adsorventes.

| <b>HDL</b>     | <b>SINTESE</b>               | <b>pH</b> | <b>Tempo (h)</b> | <b>T (°C)</b> | <b>Poluente</b>      | <b>Q<sub>máx</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>REFERÊNCIA</b>        |
|----------------|------------------------------|-----------|------------------|---------------|----------------------|--|--------------------------|
| ZnAl           | Co-precipitação              | 9-10      | 18               | 80            | $In^{3+}$            | 199,7                                      | (BARNABAS et al., 2016b) |
| MgAl           | Co-precipitação              | 9         | 1-24             | 5-55          | Pb(II)               | 47,25                                      | (MURESEANU et al., 2022) |
| ZnAl calcinado | Co-precipitação              | 10        | 72               | 25            | Sulfametoxazol (SMX) | 4314                                       | (MOURID et al., 2019)    |
| MgAl           | Hidrolise                    | 9         | 24               | 150           | Metronidazol         | 62,8                                       | (SEPEHR et al., 2017)    |
| MgAl           | Co-precipitação/hidrotérmico | 12        | 48               | 120           | Tetraciclina         | 99,4%                                      | (PANPLADO et al., 2019)  |

Fonte: Autora, 2022.

### 3.2. Adsorção

A adsorção consiste na concentração ou acúmulo de substâncias em uma superfície ou interface, ou seja, é uma operação de transferência de massa, que estuda a capacidade de certos materiais em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos. Neste caso a substância que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou

adsorbato, e o material no qual o adsorbato se acumula é chamado de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984) (AMIR et al., 2020).

Sabendo-se que os fluidos adsorvidos se concentram sobre a superfície do material, quanto maior for esta área haverá um favorecimento do processo de adsorção e, desse modo, os materiais adsorventes, normalmente são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos; o mecanismo estérico, onde os poros do adsorvente possuem dimensão característica que permite a entrada de algumas moléculas em detrimento de outras, o mecanismo de equilíbrio, no qual existe a habilidade dos sólidos em acomodar certos adsorvatos, preferencialmente, quando comparado a outros compostos, e o mecanismo cinético, que está baseado nas diferentes difusividades das espécies nos poros adsorventes (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com a intensidade em dois tipos, adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, a ligação entre o adsorbato e a superfície do material adsorvente se dá por meio de interação fraca, normalmente atribuída às forças de Van der Waalls. A fisissorção pode ocorrer em toda a superfície do adsorvente, por isso é chamada de não localizada, diferentemente da química que só ocorre nos sítios ativos, sendo chamada de localizada (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química, o processo envolve troca ou partilha de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando numa reação química. Também conhecida como quimissorção, o processo de adsorção química é altamente específico, necessitando de sítios ativos na superfície do material, capazes de adsorver quimicamente o adsorbato, lembrando que nem todas as moléculas presentes no fluido são adsorvidas quimicamente, apenas aquelas que conseguem manter uma ligação com os sítios ativos.

O processo de adsorção é resultado de uma combinação entre quimissorção e fisissorção e, dessa forma, são vários os fatores que podem influenciar. Dentre eles os oriundos da natureza do adsorvente, onde podemos avaliar, área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Da natureza do adsorbato, que depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade, e da acidez ou basicidade. Por fim das condições operacionais, que incluem principalmente, temperatura, tempo, pH e natureza do solvente.

A eficiência do processo de adsorção é proporcional a área superficial específica. No caso de partículas maiores, a resistência à difusão é menor e parte da superfície interna do material fica indisponível para adsorção.

A natureza do material adsorvente é determinante para avaliar a capacidade adsortiva do material, uma vez que a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, da existência e tamanho de poro, volume específico de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície.

O tamanho do adsorvato é muito importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica importante se refere a polaridade, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, de acordo com a polaridade. Vários materiais podem ser utilizados como agentes adsorventes, incluindo materiais naturais, materiais naturais modificados, no caso dos carvões ativados, materiais sintéticos, como as zeólitas e os HDLs, resíduos agrícolas e industriais, bem como os adsorventes biológicos (AMIR et al., 2020).

### **3.3. Cinética de adsorção**

Os estudos cinéticos são essenciais pois descrevem a dinâmica do processo de adsorção. De modo geral, a cinética estuda as taxas do processo químico e conseqüentemente os fatores que a influenciam. O estudo da cinética de adsorção avalia as condições experimentais que influenciam o tempo requerido para o equilíbrio, bem como a velocidade com as quais as moléculas de adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, onde, a velocidade de adsorção depende das características físico-químicas do adsorbato, como peso molecular, natureza e solubilidade do adsorvente como a estrutura dos poros e natureza, e por fim da solução, como pH, temperatura e concentração. Dessa forma, o estudo cinético é de extrema importância para projetar sistemas de tratamento de efluentes, pois através do mesmo pode-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade na qual ocorre o processo de adsorção (SCHIMMEL, 2008).

De acordo com Ribas (2016), a cinética do processo de adsorção depende das características físicas e químicas do material e do adsorvato, tais como, as propriedades estruturais do adsorvente, dentre elas, porosidade, área específica e tamanho de partícula, propriedades dos poluentes, concentração dos poluentes em solução e as próprias interações entre adsorvato e adsorvente. Já para Bonetto (2016), as etapas que efetivamente controlam a cinética de adsorção são os mecanismos de difusão externa, de difusão intrapartícula ou ambos (RIBAS, 2016)(BONETTO, 2016).

Os estudos cinéticos ajudam a desenvolver modelos matemáticos que possam descrever e prever o comportamento do processo em estudo. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LARGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (BLANCHARD et al., 1984), estão

entre os mais utilizados para prever as etapas que controlam a velocidade de adsorção (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

### 3.3.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, conhecida como equação de Lagergren, provavelmente é o modelo mais antigo utilizado para descrever a taxa de sorção em sistemas de fase líquida e um dos mais utilizados até o momento. O modelo de pseudo-primeira ordem afirma que apenas uma etapa determina a velocidade de adsorção, sendo aplicado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido (ATKINS, 2003). A expressão deste modelo é descrita a partir da Equação 1 (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando a Equação 1 e utilizando as seguintes condições:  $q_t = 0$  à  $q_t = q_t$  e  $t = 0$  à  $t = t$ , torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2)$$

Expressando de forma não linear tem-se:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (3)$$

onde  $q_t$  e  $q_e$  são a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ); do tempo  $t$  e no tempo de equilíbrio respectivamente,  $k_1$  é a constante de taxa para o modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

O valor de  $k_1$  depende da concentração inicial do adsorbato, geralmente diminui com a concentração crescente do adsorvente inicial. Se a equação de pseudo-primeira ordem não couber bem em toda o tempo de interação, o processo de adsorção provavelmente estará seguindo um mecanismo mais complexo do que este com base na cinética de primeira ordem (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

### 3.3.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem afirma que ocorre o envolvimento de duas etapas no processo de adsorção, a difusão externa e a difusão entre os poros do sólido adsorvente (HO; MCKAY, 1998). A expressão desse modelo é descrita partindo da Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrando a equação acima, utilizando as seguintes condições:  $q_t = 0$ , para  $t=0$  e  $q_t = q_t$ , para  $t=t$ , torna-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

Expressando de forma não linear tem-se:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

onde  $q_t$  e  $q_e$  são a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ); do tempo  $t$  e no tempo de equilíbrio respectivamente,  $k_2$  é a constante de taxa para o modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min) (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

De acordo com LIMA, 2017 uma das vantagens da equação de pseudo-segunda ordem é a capacidade de estimar valores reais da capacidade adsorptiva do material ao atingir o equilíbrio.

### 3.4. Isotermas de adsorção

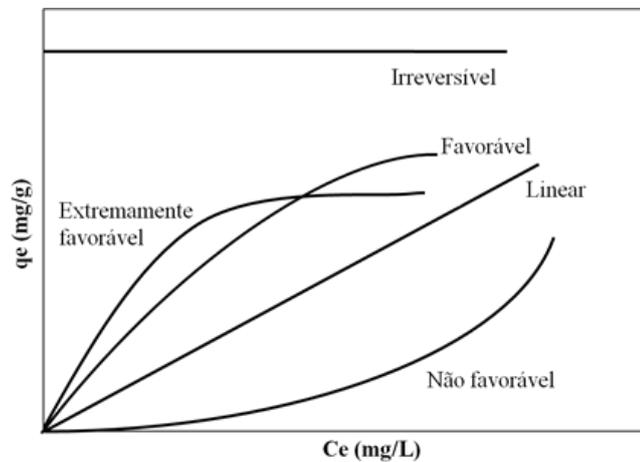
No processo de adsorção o sólido está em contato com a fase fluida, inicialmente uma parte das moléculas do soluto é adsorvida e outras retornam para o fluido, sendo esta última etapa conhecida como dessorção. No início a taxa de adsorção é maior pois os poros do adsorvente ainda estão vazios, porém com o preenchimento desses espaços a taxa de adsorção decai e a taxa de dessorção aumenta, até o equilíbrio ser alcançado. Normalmente este equilíbrio é representado por uma isoterma de adsorção em temperatura constante (BANSAL e GOYAL, 2005).

As isotermas de adsorção não só representam, mas também descrevem, através da utilização de modelos matemáticos, o comportamento adsorptivo de determinada substância fluida em fase sólida (LIMA, 2017). As isotermas são obtidas através da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração do mesmo na solução de equilíbrio e apresentam a distribuição de equilíbrio entre as duas fases do processo. Além dessas informações as isotermas

ajudam na determinação do volume e distribuição de poros do adsorvente, bem como, a magnitude da entalpia de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005; FALONE; VIEIRA, 2004).

As isotermas de equilíbrio podem possuir diferentes formas de acordo com o sistema em estudo. A Figura 2 apresenta os principais comportamentos possíveis (LIMA, 2017).

Figura 2: Tipos de isotermas.

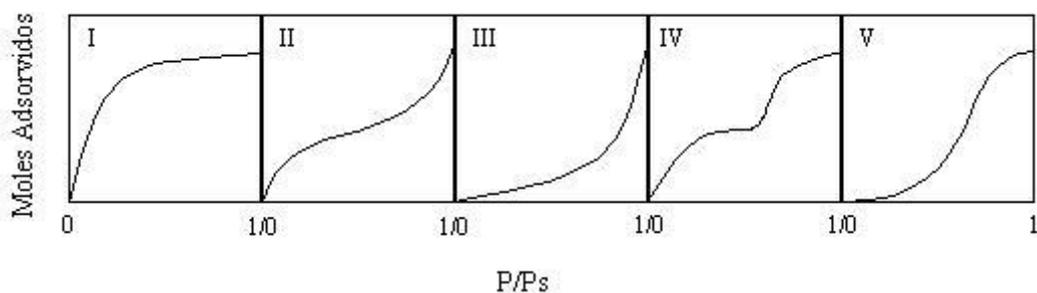


Fonte: McCabe et al., 1993.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 2, na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Nas isotermas favoráveis, as quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações e nas isotermas desfavoráveis, com altas temperaturas. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta a fase fluida, quando a isoterma é favorável (BEZERRA, 2017; McCABE et al. 1993).

Brunauer et al. (1938) propuseram classificações para as isotermas de adsorção, que podem ser vistas na Figura 3.

Figura 3: Classificação de Brunauer para isotermas.



Fonte: (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938)

As isotermas do tipo I indicam que a adsorção ocorre com o uso de adsorventes compostos por microporos, como, carvão ativado, zeólitas e alguns óxidos porosos, onde o diâmetro do poro não difere muito do tamanho da partícula do adsorbato, pois o limite da isoterma indica a saturação do adsorvente pelo preenchimento dos poros e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde a monocamada completa. A isoterma reversível do tipo II, ocorre em adsorventes que possuem uma variedade no tamanho e pode ser obtida em adsorventes não porosos ou macroporosos e não apresenta restrição quanto a adsorção em monocamadas. As isotermas do tipo III, ocorre em adsorventes que possuem uma variedade nos tamanhos dos poros. Dessa forma, ocorre uma transição da adsorção em monocamada, multicamada e compensação capilar. São raras, a adsorção inicial é lenta em razão da pouca intensidade das forças de adsorção. Nas isotermas do tipo IV, tem-se a formação de duas camadas superficiais, sendo estas mais extensas que o diâmetro molecular do soluto. Por fim a isoterma do tipo V apresenta um sistema de elevadas atrações intermoleculares (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Existem diversos modelos de isotermas disponíveis para analisar os dados experimentais, bem como descrever o equilíbrio de adsorção, dentre eles, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, BET, Tho Tekim entre outros.

### 3.4.1. Langmuir

O modelo de Langmuir assume que o mecanismo de adsorção ocorre em monocamada, dessa forma cada sítio pode agregar apenas uma molécula adsortiva. Todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente iguais e não há interações laterais entre as moléculas adsorvidas. Este modelo considera que a adsorção é localizada, todos os sítios de adsorção no sorvente possuem energias semelhantes, não há interação entre as moléculas adsorvidas e a etapa limitante da reação é a reação de superfície. A isoterma de Langmuir é usada para representar isotermas favoráveis e este modelo é representado pela Equação 7 (LANGMUIR, 1918) (SEFTEL et al., 2018).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

onde  $q_{m\acute{a}x}$  é a quantidade máxima de cobertura em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Uma característica muito importante para a isoterma pode ser expressa pela constante adimensional “ $R_L$ ”, conhecida como fator de separação ou fator de equilíbrio. Esta constante prediz a eficiência do processo de adsorção, indicando se é favorável ou desfavorável. Esse parâmetro corresponde a avaliação de um processo de adsorção entre adsorvato e adsorvente em termos qualitativos e pode ser expresso pela Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

onde  $R_L$  é a forma da isoterma, se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável,  $K_L$ , constante da isoterma de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Na Tabela 2 está indicada a relação entre o valor do fator de separação e a característica do processo adsorptivo, podendo este ser favorável ou desfavorável.

Tabela 2: Favor de separação e tipo de isoterma.

| <b>Fator de Separação (<math>R_L</math>)</b> | <b>Tipo de Isoterma</b> |
|--|-------------------------|
| <b><math>R_L &gt; 1</math></b>               | Desfavorável            |
| <b><math>R_L = 1</math></b>                  | Linear                  |
| <b><math>0 &lt; R_L &lt; 1</math></b>        | Favorável               |
| <b><math>R_L = 0</math></b>                  | Irreversível            |

Fonte: Adaptada de El Haddad et al., 2014.

### 3.4.2. Freundlich

A isoterma de Freundlich assume que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea envolvendo um mecanismo de adsorção em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor, onde a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração inicial do adsorvato, e pode ser representada pela Equação 9 (FREUNDLICH, 1907) (SEFTEL et al., 2018):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

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

As constantes de Freundlich  $K_F$  e  $1/n$  são características do sistema, indicando a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Valores de  $n$  entre 1 e 10 indicam que a adsorção é um processo favorável (RIMAR, 2013).

### 3.4.3. Redlich-Peterson

Redlich e Peterson propuseram um modelo empírico de isoterma com três parâmetros. Este modelo incorpora aspectos da isoterma de Langmuir e Freundlich em um único modelo e, pode ser aplicado em sistemas homogêneos e heterogêneos. Fornece um mecanismo híbrido que não inclui o conceito de adsorção em monocamada e representa o equilíbrio de adsorção numa elevada faixa de concentrações. A Equação 10 representa este modelo de isoterma (REDLICH e PETERSON, 1959) (HIJAB et al., 2021).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (10)$$

onde  $K_R$  é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson ( $L \text{ mg}^{-1}$ ),  $a_R$  é a constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) $^\beta$ ,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $\beta$  é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson, que deve estar entre 0 – 1, quando for igual a um, torna-se a equação de Langmuir, quando for igual a zero, se reduz à Lei de Henry.

### 3.4.4. Sips

O modelo de Sips, segundo Bonnetto (2016), representa uma combinação dos comportamentos dos modelos de Langmuir e Freundlich, incorporando um terceiro parâmetro em uma equação empírica, onde  $m_s$  é a constante exponencial de Sips, situada no intervalo de zero a um (SIPS, 1948). Quando ocorre baixa concentração de adsorvato retido no sólido, o modelo se aproxima das características existentes no modelo de Freundlich, já quando a quantidade adsorvida é alta, o modelo comporta-se como o de Langmuir (BONETTO, 2016). O modelo de Sips é representado pela Equação 11:

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{m_s}}{1 + K_s C_e^{m_s}} \quad (11)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração atingida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{ms}$  é a capacidade máxima teórica de adsorção de Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_s$  é a constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $m_s$  é a constante exponencial de Sips (LIMA, 2017)

### 3.5. Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica é amplamente utilizada com a finalidade de auxiliar na compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos no processo de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos revelam informações relevantes sobre o processo adsorptivo a partir do efeito de mudança da temperatura. Esta correlação pode ser representada pelos parâmetros de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) (MILONJIĆ, 2007)(TAN; AHMAD; HAMEED, 2008)(DOTTO et al., 2013).

Em um processo de adsorção, a variação da energia livre, normalmente está relacionada a uma constante de equilíbrio através da equação fundamental de Gibbs. A energia livre de Gibbs é capaz de avaliar a espontaneidade e, conseqüentemente, a viabilidade do processo adsorptivo, para valores negativos de ( $\Delta G^\circ$ ), tem-se a validação de um processo espontâneo, em contraponto, para valores positivos de ( $\Delta G^\circ$ ), tem-se um indicativo que o processo é não espontâneo (SILVA; DUARTE; MEILI, 2021). Utilizando a Equação 12 é possível calcular a variação de Gibbs.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_e \quad (12)$$

onde R é a constante de gás universal ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura (K) e  $K_e$  é a constante de equilíbrio termodinâmico.

A constante de equilíbrio termodinâmica ( $K_e$ ) pode ser descrita de acordo com a Equação 13. Esta constante está relacionada aos processos adsorptivos. Desse modo, sua determinação deverá ser obtida com a utilização dos resultados do melhor ajuste isotérmico obtido (MEILI et al., 2019b).

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

Os valores dos parâmetros relativos a entalpia do processo ( $\Delta H^\circ$ ) e a entropia ( $\Delta S^\circ$ ), podem ser calculados utilizando a equação de Van't Hoff (Equação 14), onde o gráfico de  $\ln(K_e)$  em função de  $1/T$ , fornecem os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  (MILONJIĆ, 2007)(TAN; AHMAD; HAMEED, 2008)(DOTTO et al., 2013).

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (14)$$

Quando positiva, a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) releva que o processo é endotérmico, ou seja, pode ser descrito como receptor de energia. Quando negativo, significa que o sistema perdeu energia, nesse caso, o processo é chamado de exotérmico (QUINTELA et al., 2020).

A desordem da interface sólido-líquido do sistema pode ser avaliada pela variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) juntamente com os demais parâmetros apresentados. O sinal positivo de  $\Delta S^\circ$  indica que algumas mudanças estruturais ou rearranjos no complexo adsorvente-adsorvato podem ocorrer devido a desordem na interface sólido-líquido, tendendo a aumentar o valor da entropia e sinais negativos indicam que após o processo de adsorção as mudanças ocorridas tendem à organização energética do sistema (QUINTELA et al., 2020) (DOS SANTOS et al., 2019).

### 3.6. Corantes

Alguns corantes são poluentes orgânicos perigosos para saúde humana, devido aos seus impactos mutagênicos e cancerígenos. Sua presença no meio aquático desperta grande preocupação, tanto pelo volume descartado, quanto pela composição desse material, que pertence à classe dos compostos aromáticos com estrutura complexa, dificultando a degradação (ZHANG et al., 2021) (ELTAWEL et al., 2020) (ABBASI et al., 2021).

As águas residuais contaminadas com corantes, normalmente são oriundas de indústrias têxteis, cosméticos, plásticos, tintas e vernizes e tem causado sérios problemas ambientais. Estima-se que 10.000 toneladas de tinta por ano foram consumidas na indústria têxtil e cerca de 10-15% desses corantes são descartados no meio ambiente sem o devido tratamento. O ideal seria que o tratamento ocorresse antes de os mesmos serem depositadas em ambiente (ABBASI et al., 2021) (ELTAWEL et al., 2020).

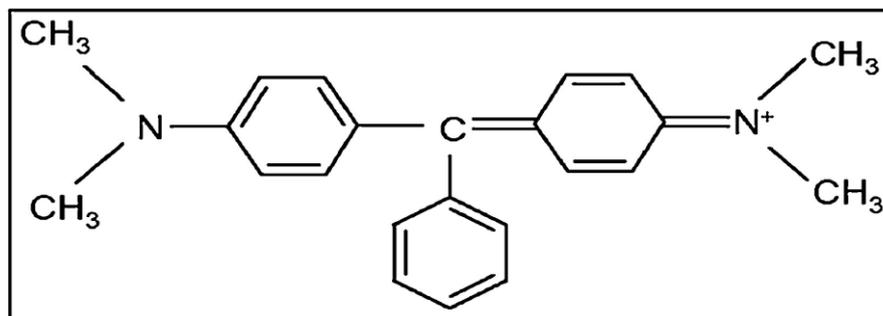
#### 3.6.1. Verde Malaquita

Verde Malaquita, também conhecido como verde básico 4, consiste num pó cristalino verde derivado do diamino pertencente a classe dos corantes triarilmetano. É um corante catiônico originalmente utilizado para o tingimento de seda, lã, couro, algodão, papel, bem como, anti-helmíntico e aditivo alimentar. Devido as suas propriedades antibacteriana e antifúngica, foi introduzido na agricultura, incubação comercial de peixes e na criação de animais como ectoparasiticida, fungicida e antisséptico (PÉREZ-ESTRADA et al., 2008) (OTURAN et al., 2008) (QUINTELA et al., 2020).

Devido a este vasto uso, muitas vezes é descartado em efluentes não tratados corretamente, e entra em cadeias alimentares por acumulação em organismos vivos, levando a sérios problemas de saúde. O verde Malaquita é reconhecido por seu potencial cancerígeno, pode causar danos ao fígado, rins, coração e ainda lesões para a pele, atinge principalmente os sistemas imunológicos e reprodutivo (ABBASI et al., 2021) (EL ALOUANI et al., 2021). Tem uma influência negativa sobre animais e plantas, tóxico para humanos por atingir os pulmões e respiração, além de poder torna-los inférteis (HIJAB et al., 2021) (ELTAWAIL et al., 2020).

O corante se apresenta em estado sólido, na forma de cristais, cuja estrutura molecular está apresentada na Figura 4. A fórmula molecular é  $C_{23}H_{25}CN_2$ , massa molecular de 364,9 g  $mol^{-1}$  e um comprimento de onda de absorbância máximo de 617 nm, em solução aquosa. A toxicidade do produto aumenta com a concentração, temperatura e tempo de exposição (ELTAWAIL et al., 2020). O corante Verde Malaquita é considerado um poluente recalcitrante, pois é resistente e estável aos agentes oxidantes e a degradação através da luz (HIJAB et al., 2021).

Figura 4: Estrutura molecular do corante Verde Malaquita.



Fonte: (HIJAB et al., 2021)

Na Tabela 3 pode-se observar alguns trabalhos desenvolvidos por pesquisadores na área de adsorção, utilizando diversos materiais como adsorventes, dentre eles materiais naturais,

biocarvões modificados, compósitos com base de hidróxidos duplo lamelares e os próprios HDLs abordado neste estudo, com o intuito de remover o corante Verde Malaquita em solução aquosa.

Tabela 3: Resumo de alguns trabalhos na área de adsorção, utilizando diversos materiais para adsorver o corante Verde Malaquita.

| <b>Adsorvente</b>                       | <b>Modelo cinético</b> | <b>Modelo isotérmico</b> | <b>T (°C)</b> | <b>Q<sub>máx</sub> (mg. g<sup>-1</sup>)</b> | <b>REFERÊNCIA</b>             |
|---|------------------------|--------------------------|---------------|---|-------------------------------|
| Conchas Mytella falcata                 | PSO                    | SIPS                     | 60            | 539,24                                      | (QUINTELA et al., 2020)       |
| Compósito magnético-palha de milho      | PSO                    | Langmuir                 | -             | 515,77                                      | (ELTAWEL et al., 2020)        |
| NiFe                                    | PSO                    | Langmuir                 | 50            | 59,20                                       | (ELMOUBARKI et al., 2017)     |
| MgFe                                    | PSO                    | Langmuir                 | 50            | 84,32                                       | (ELMOUBARKI et al., 2017)     |
| Membrana MnFe/PES                       | PSO                    | Langmuir                 | -             | 13,49                                       | (ABBASI et al., 2021)         |
| ZnAl                                    | PSO                    | Langmuir                 | -             | 126,58                                      | (GEORGE; SARAVANAKUMAR, 2018) |
| Palha de milho                          | Elovich                | Freundlich               | 55            | 200   | (LIMA, 2017)                  |
| Palha de milho/ultrassom                | Elovich                | Freundlich               | 55            | 210   | (LIMA, 2017)                  |
| Biocarvão carços de Tâmaras/térmico     | 24 horas               | Langmuir - Freundlich    | 20            | 58  | (HIJAB et al., 2021)          |
| Biocarvão carços de Tâmaras/micro-ondas | 24 horas               | Redlich Peterson         | 20            | 98  | (HIJAB et al., 2021)          |

Fonte: Autora, 2022

De acordo com os estudos dispostos na Tabela 3, é possível observar que a remoção do corante Verde Malaquita é alvo de pesquisadores ao longo dos anos, devido as suas características já mencionadas. E dentro da área de adsorção existe uma infinidade de materiais que podem ser utilizados como agentes adsorventes, dentre eles os HDLs apresentam um bom desempenho, tendo em vista a quantidade adsorvida do material.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Adsorvatos

O adsorvato utilizado nesse trabalho foi o corante Verde Malaquita. Foram feitas soluções em diversas concentrações para a realização do estudo adsorptivo, utilizando água deionizada (18,2 MΩ). Foi preparada uma solução numa concentração de 1 g.L<sup>-1</sup> e a partir desta por meio de diluição em água deionizada as demais foram feitas. Algumas informações sobre o reagente podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4: Informação sobre o reagente utilizado para as soluções aquosas de poluente.

| Reagentes       | Fórmula molecular                                | Marca | Pureza |
|-----------------|--|-------|--------|
| Verde Malaquita | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> | Synth | P.A.   |

Fonte: Autora, 2022

Os comprimentos de onda foram determinados onde ocorre o pico máximo de absorvância, 617 nm, através da varredura realizada em uma solução aquosa do corante Verde Malaquita. Estes valores de absorvância foram determinados pelo espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1800. Os valores lidos para diferentes concentrações dos poluentes foram utilizados na construção da curva analítica do corante e, posteriormente, foi possível determinar as concentrações, quantidade adsorvida e porcentagem de remoção para cada ensaio (LIMA, 2017).

#### 4.1.2. Adsorvente

Para produzir os Hidróxidos duplo lamelares (HDL's), foram utilizados nitrato de zinco hexa hidratado, nitrato de alumínio nona hidratado, carbonato de sódio e hidróxido de sódio. As soluções foram preparadas utilizando água deionizada e os reagentes em sua forma sólida conforme recebido. Na Tabela 5 tem-se outras informações referentes aos reagentes utilizados.

Tabela 5: Informações sobre os reagentes utilizados na síntese dos HDLs.

| Reagentes                   | Fórmula molecular        | Marca | Pureza |
|-----------------------------|--------------------------|-------|--------|
| Nitrato de zinco            | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Synth | P.A.   |
| Nitrato de Alumínio         | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Synth | P.A.   |
| Carbonato de Sódio          | $Na_2CO_3$               | Synth | P.A.   |
| Hidróxido de Sódio lentilha | NaOH                     | Neon  | P.A.   |

Fonte: Autora, 2022

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Síntese dos HDL's

As sínteses foram realizadas utilizando o método de coprecipitação a pH crescente, numa razão molar 3:1 de ZnAl (RODRIGUEZ-RIVAS et al., 2020). Em folhas de alumínio foram pesadas as massas de nitrato de zinco e nitrato de alumínio. Essas massas foram transferidas para um béquer, onde foi adicionado 200 mL de água deionizada. Feito isso a solução ficou sob agitação constante durante 20 minutos, utilizando um agitador mecânico, até completa dissolução das massas, originando a solução 1.

Em um béquer de 500 mL foi colocado 2,12 gramas de carbonato de sódio, onde foi adicionado 200 mL de água deionizada. Feito isso a solução ficou sob agitação vigorosa durante 5 minutos, resultando na solução 2. A solução 1 foi lentamente adicionada na solução 2. Esses reagentes ficaram sob agitação e com o auxílio de uma bureta foi gotejada uma solução de hidróxido de sódio (2M), até a mesma atingir o pH de interesse (8, 10 ou 12).

Algumas condições de síntese foram avaliadas nesse trabalho, sendo elas, tempo, temperatura e pH da reação. Para isso, foi feito um planejamento experimental fatorial  $2^3$ , com triplicata no ponto central, gerando um total de 11 sínteses. Os parâmetros de cada síntese, podem ser observados na Tabela 6. As condições de síntese escolhidas para avaliação neste trabalho, bem como a faixa de variação de cada uma delas foi feita como base numa pesquisa na literatura, respeitando também os limites dos equipamentos disponíveis em laboratório. Na pesquisa ficou evidenciada uma variação em alguns parâmetros de síntese, dentre estes, os mais repetidos nos artigos lidos, são alvos de estudo neste trabalho, sendo, pH, tempo e temperatura de síntese (BARNABAS et al., 2016b) (ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2016)(RODRIGUEZ-RIVAS et al., 2020).

Após atender as condições operacionais, as soluções de cada síntese foram distribuídas em tubos de plástico e seguiram para centrífuga da marca PETROTEST, modelo PETROCEN 6-15H, onde permaneceram por cinco minutos à 2000 rotações por minuto. Esse procedimento

foi repetido por seis vezes e em cada uma delas a fase sólida foi lavada com água deionizada. Ao término das lavagens os materiais são colocados em placas de Petri e seguiram para estufa da marca FANEM, modelo ORION 515, onde permaneceram por 24 horas a 80°C. Uma das sínteses preparadas para ser introduzida na estufa pode ser vista na Figura 5, na forma de uma pasta branca.

Tabela 6: Parâmetros de síntese.

| Síntese | Nomenclatura   | pH     | Tempo(h) | Temperatura(°C) |
|---------|----------------|--------|----------|-----------------|
| 1       | S1-T20pH8t6    | 8 (-)  | 6 (-)    | 20 (-)          |
| 2       | S2-T20pH12t6   | 12 (+) | 6 (-)    | 20 (-)          |
| 3       | S3-T20pH8t24   | 8 (-)  | 24 (+)   | 20 (-)          |
| 4       | S4-T20pH12t24  | 12 (+) | 24 (+)   | 20 (-)          |
| 5       | S5-T60pH8t6    | 8 (-)  | 6 (-)    | 60 (+)          |
| 6       | S6-T60pH12t6   | 12 (+) | 6 (-)    | 60 (+)          |
| 7       | S7-T60pH8t24   | 8 (-)  | 24 (+)   | 60 (+)          |
| 8       | S8-T60pH12t24  | 12 (+) | 24 (+)   | 60 (+)          |
| 9       | S9-T40pH10t15  | 10 (0) | 15 (0)   | 40 (0)          |
| 10      | S10-T40pH10t15 | 10 (0) | 15 (0)   | 40 (0)          |
| 11      | S11-T40pH10t15 | 10 (0) | 15 (0)   | 40 (0)          |

Fonte: Autora, 2022.

**Figura 5:** Material preparado para ser introduzido na estufa.



Fonte: Autora, 2022

Ao sair da estufa (Figura 6) os materiais foram macerados utilizando o almofariz e pistilo e peneirados até atingir diâmetro médio inferior a 35 mesh.

Figura 6: HDL após a etapa de secagem.



Fonte: Autora, 2022

#### 4.2.2. Caracterização dos HDL's

Os materiais produzidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), de modo a determinar as ligações químicas existentes nas amostras, difração de raios - X (DRX) para avaliar a cristalinidade dos materiais, análise termogravimétrica (TG/DTG) que indica a temperatura de degradação dos materiais, análise morfológica através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) com a finalidade de quantificar as características de permeabilidade dos materiais sintetizados, como volume, tamanho e área superficial dos poros, por fim, a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) dos materiais, com a finalidade de conhecer qual valor do pH em solução a superfície dos materiais adsorventes se encontram sem carga.

Para a determinação do potencial de carga zero foi utilizado o método descrito por Miyah et al (MIYAH et al., 2018). Para o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  foi preparada inicialmente uma solução de NaCl 0,01M. Foram reservados 11 Erlenmeyers contendo 50mL da solução preparada, que teve seu pH ajustado para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, através da adição de gotas de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M. Foram adicionados 0,05 gramas do material adsorvente às soluções com os pHs devidamente ajustados. Esta mistura foi mantida sob agitação por 24 horas a 150 rpm numa temperatura de 30°C e por fim teve o pH final lido com a utilização de um pHmetro. Este

procedimento foi repetido para os 11 materiais sintetizados. O valor do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  foi obtido a partir do gráfico de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_f - \text{pH}_0$ ) em função de  $\text{pH}_0$ , sendo o valor relacionado ao potencial de carga zero, o ponto onde a curva intercepta o eixo x. (MIYAH et al., 2018)(ROUAHNA et al., 2020).

O DRX utilizado foi o equipamento da marca Shimadzu 7000, com voltagem de 30 kv, corrente de 30 mA e 2 graus por minuto de velocidade de varredura. Utilizando Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) como fonte de radiação.

Os valores dos parâmetros de rede das células unitárias dos HDLs foram obtidos a partir da análise dos picos e calculado através da lei de Bragg (Equação 15):

$$n_r \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (15)$$

onde:  $n_r$  é a ordem de reflexão do pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X utilizado,  $d$  é o espaçamento basal para o pico correspondente às posições cristalográficas dos índices de Miller e  $\theta$  é o ângulo de Bragg determinado pelo pico da amostra.

A célula de parâmetro “a” corresponde a distância entre os cátions metálicos na camada lamelar ( $a=2 \cdot d_{(110)}$ ). Ela permanece sem variação de acordo com os limites de erro experimental. O parâmetro “c”, está relacionado ao empilhamento lamelar e ao espaçamento basal, cuja distancia adjacente á camada de hidróxido é dada por  $c=3/2(d_{003} + 2 \cdot d_{006})$  (NETO, 2020)(SILVA; DUARTE; MEILI, 2021).

O tamanho de cristalito foi obtido a partir dos dados do DRX e calculado através da equação de Debye-Scherrer (Equação 16):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (16)$$

onde  $D$  é o tamanho médio do grão,  $K$  é um fator de forma (0,9),  $\lambda$  é comprimento de onda Cu K $\alpha$  (0,15428 nm),  $\beta$  é a largura total na metade da intensidade máxima (FWHM) da reflexão em radianos e  $\theta$  representa o ângulo de difração de Bragg (LOBO-SÁNCHEZ et al., 2018) (CIOCARLAN et al., 2018).

No MEV as amostras foram polvilhadas em cima de uma fita dupla face condutora de carbono. Feito isto, elas foram recobertas com material condutor usando o sistema para deposição de filmes de ouro, Desk V, Denton Vacuum LLC, Moorestown, New Jersey, USA. Equipado com o acessório de carbono. As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JSM – 6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging.

Os espectros foram coletados em um espectrômetro FTIR IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Eles foram obtidos usando 60 varreduras na faixa de absorvância de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando uma termobalança da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina com aproximadamente 10 mg de cada amostra. A variação de temperatura foi desde a ambiente, até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>.

As análises de BET foram realizadas usando um analisador automatizado de sorção de gás, Quantachrome instruments, NOVA 4200e, EUA. Cada amostra foi submetida a 300 ° C por 12 horas. Então, um fluxo de gás nitrogênio foi aplicado a -196 ° C. A área superficial específica foi obtida pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET) e a distribuição de tamanhos de polos pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

#### 4.2.3. Estudos de adsorção

De modo a avaliar a capacidade adsorviva dos materiais sintetizados frente o corante avaliado, foram realizados experimentos em banho finito na incubadora Shaker Shel Lab.

Inicialmente foram realizados testes de afinidade, misturando 0,04 g de adsorvente em 20 mL da solução do corante em pH natural, numa concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. Por fim esta mistura seguiu para o shaker ficando sob agitação por 16 horas a 150 rpm, numa temperatura de 30°C. Este procedimento foi realizado para cada material sintetizado (11 materiais).

O teste de afinidade foi repetido a fim de avaliar o efeito do pH da solução aquosa do poluente na adsorção. O teste foi realizado misturando 0,04 g do adsorvente em 20 mL da solução. Os ensaios foram realizados a 30°C e foram testados os valores 3 e 9 de pH. As misturas foram levadas para a incubadora e agitadas a 150 rpm durante 16 h. Por fim, as amostras foram centrifugadas e realizada a leitura da absorvância via espectrofotômetro.

A capacidade de adsorção dos materiais ( $q_t$ ) em mg g<sup>-1</sup> foi determinada por meio da Equação 17, onde  $C_0$ ,  $C_e$  e  $C_t$  são as concentrações em mg L<sup>-1</sup> da solução no início, no equilíbrio e no tempo t, respectivamente. A massa em gramas de adsorvente utilizado é representada por  $m$  e  $V$  é o volume da solução em litros.

A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) foi calculada pela Equação 18 (WEBER; FOLETTO; MEILI, 2013), enquanto que a porcentagem da eficiência de remoção foi calculada com base na Equação 19.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (17)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (18)$$

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (19)$$

A cinética de adsorção do material que apresenta um melhor desempenho nos testes de afinidade foi examinada misturando 0,04 g de massa do agente adsovente em 20 mL de solução aquosa do corante. Com o pH já escolhido através dos testes realizados anteriormente, a mistura foi colocada na incubadora a 150 rpm e foram retiradas as amostras referentes aos tempos: 5, 15, 30, 45, 60, 120, 240 e 360 minutos. As amostras foram centrifugadas para garantir a ausência de material sólido e tiveram suas absorvâncias lidas. Este procedimento foi realizado para as concentrações de 10, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> do corante utilizado.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998, 1999, 2000), expressos nas Equações 3 e 6 respectivamente, foram utilizados para ajustar os dados experimentais de adsorção.

As isotermas de adsorção foram determinadas de maneira semelhante as cinéticas. Foram misturados 0,04 g do adsorvente em 20 mL de solução do corante, nas concentrações de 10, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 600 e 800 mg L<sup>-1</sup>. Foram testadas quatro temperaturas (30, 40, 50 e 60°C), numa agitação de 150 rpm, por 4 horas. Por fim, as amostras foram centrifugadas e tiveram sua absorvância determinada via espectrofotômetro.

Os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959) e Sips, representados nas Equações 7, 9, 10 e 11 respectivamente, foram utilizados para isotermas de adsorção do corante.

#### 4.2.4. Termodinâmica

Os parâmetros termodinâmicos, como a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a variações de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), foram obtidos por meio da equação da energia livre de Gibb (Equação 12 ) e da equação de Van't Hoff (Equação 14 ). O gráfico  $\ln(K_e)$  em função de  $(1/T)$  fornece os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . Os valores das constantes de equilíbrio ( $K_e$ ) foram aqueles obtidos pelo modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio (QUINTELA et al., 2020).

#### 4.2.5. Avaliação estatística dos ajustes

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), normalmente é utilizado para indicar o modelo que melhor representa os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos experimentalmente, sendo um parâmetro muito aplicado nos estudos de adsorção. Os dados experimentais podem ser analisados por outros parâmetros estatísticos, e assim determinar com maior precisão o modelo que descreve o sistema. A qualidade dos ajustes foi verificada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (Equação 20), erro médio relativo (ARE) (Equação 21) e critério de (AIC) (Equação 22), utilizando o software STATISTICA<sup>®</sup> para obter os dados necessários para os cálculos citados (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017) (TRUJILLO-BARRETO, 2015).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - \overline{y_{i,\text{mod}}})^2} \quad (20)$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}}}{y_{i,\text{mod}}} \right| \quad (21)$$

$$\text{AIC} = n \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{n} \right) + 2np + \frac{2np(np+1)}{n-(np+1)} \quad (22)$$

Onde:

$y_{i,\text{exp}}$  = valor obtido experimentalmente

$y_{i,\text{mod}}$  = valor previsto pelo modelo

$\overline{y_{i,\text{mod}}}$  = média dos valores preditos pelo modelo,

$n$  = o número de pontos experimentais e

$np$  = número de parâmetros de cada modelo avaliado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos materiais

Para o estudo das características físicas e químicas dos materiais sintetizados, existem técnicas analíticas já consolidadas neste ramo de pesquisa. No presente trabalho foi possível realizar a caracterização dos HDLs através das técnicas de potencial de carga zero (PCZ), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção e dessorção de nitrogênio (BET).

#### 5.1.1. Potencial de carga zero (PCZ)

O potencial de carga zero, como o próprio nome sugere, é definido como o valor de pH no qual a carga superficial do material adsorvente é zero. O resultado do  $pH_{pcz}$  para os 11 materiais adsorventes sintetizados pode ser observado na Tabela 7 (ROUAHNA et al., 2020).

O  $pH_{pcz}$  desempenha um importante papel no estudo das propriedades da superfície do material, bem como, na compreensão do mecanismo de adsorção. Dessa forma, quando o pH da solução é maior do que o determinado através do experimento para cada material sintetizado, o adsorvente terá uma maior afinidade de reagir com superfícies positivas, visto que o material adsorvente apresenta uma predominância de cargas negativas em sua superfície e quando o pH for menor, terá mais afinidade com uma superfície negativa, visto que o material adsorvente possui uma predominância de cargas positivas em sua superfície (ROUAHNA et al., 2020).

Tabela 7: Valores relativos ao potencial de carga zero para os 11 materiais sintetizados.

| Nomenclatura   | $pH_{pcz}$ |
|----------------|------------|
| S1-T20pH8t6    | 6,5        |
| S2-T20pH12t6   | 7,3        |
| S3-T20pH8t24   | 6,3        |
| S4-T20pH12t24  | 7          |
| S5-T60pH8t6    | 6          |
| S6-T60pH12t6   | 7,3        |
| S7-T60pH8t24   | 6,5        |
| S8-T60pH12t24  | 7          |
| S9-T40pH10t15  | 6,8        |
| S10-T40pH10t15 | 6,7        |
| S11-T40pH10t15 | 6,7        |

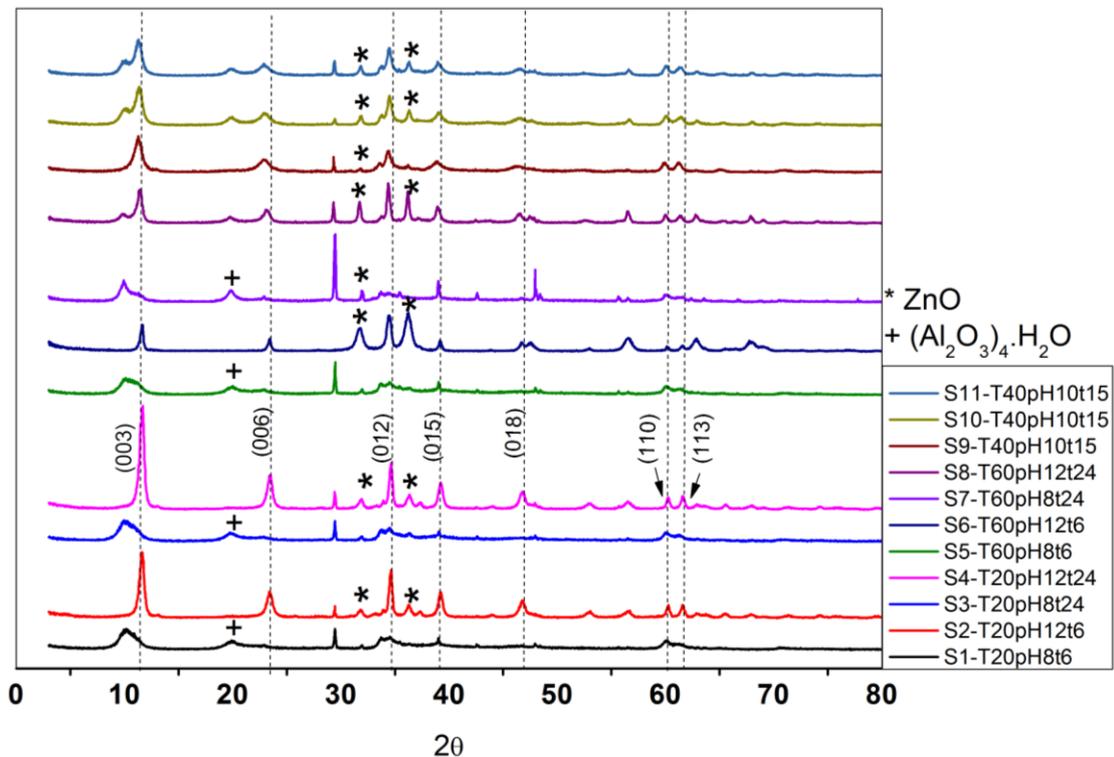
Fonte: Autora, 2022

Tomando como exemplo o material S6-T60pH12t6, o  $pH_{PCZ} = 7,3$  indica uma predominância de cargas positivas na superfície do material quando em um meio com menor valor de pH e uma predominância de cargas negativas na superfície do material quando em um meio com maior valor de pH. De acordo com os resultados apresentados, é possível perceber que quanto maior o valor do pH utilizado na síntese dos materiais, maior é o  $pH_{PCZ}$ , sugerindo, que esses fatores estão correlacionados.

### 5.1.2. Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de DRX dos hidróxidos duplos lamelares que foram sintetizados são apresentados na Figura 7. Em todas as sínteses, os padrões indicam a formação de estruturas cristalinas e exibem as reflexões características de hidróxidos duplo lamelares em camadas, compostos por zinco e alumínio corroborando com os dados obtidos por (SEFTEL et al., 2008).

Figura 7: Difratoograma de Raios X dos 11 materiais sintetizados.



Fonte: Autora, 2022

De modo geral, os difratogramas dos HDLs apresentam picos basais com Índices de Miller  $(00l)$ , que são característicos da estrutura lamelar do material e indicam o grau de crescimento dos cristais e picos não basais com Índices de Miller  $(01l)$ ,  $(10l)$  e  $(11l)$ ,

relacionado a sequência de empilhamento e estrutura em camadas (RADHA; KAMATH; SHIVAKUMARA, 2007).

As amostras correspondentes às sínteses S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24, S6-T60pH12t6, S8-T60pH12t24, S9-T40pH10t15, S10-T40pH10t15 e S11-T40pH10t15 possuem um pico bem definido em aproximadamente  $11,8^\circ$ ;  $23,4^\circ$ ;  $34,4^\circ$  e  $39,2^\circ$  que corresponde as reflexões (003), (006), (012) e (015) respectivamente. As amostras S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24, S6-T60pH12t6 e S8-T60pH12t24, possuem um pico em  $46,7^\circ$  que corresponde à reflexão (018). Já os picos em aproximadamente  $60^\circ$  e  $61,7^\circ$  correspondentes às reflexões (110) e (113) estão presentes em todas as amostras. Estes resultados estão de acordo com o trabalho apresentado por (RODRIGUEZ-RIVAS et al., 2020), que foi utilizado como base para a produção dos materiais sintetizados (SANTAMARÍA et al., 2020b).

A amostra S4-T20pH12t24 exibe maior intensidade de reflexão (003), indicando um melhor empilhamento das camadas de HDL. As amostras S2-T20pH12t6, S6-T60pH12t6 e S8-T60pH12t24, possuem essa reflexão bem definida, porém menos intensa, esse resultado foi apresentado para as sínteses no qual o pH final foi 12. Confirmando que o pH da síntese tem um grande impacto na formação da estrutura em camadas dos HDLs (LOBcO-SÁNCHEZ et al., 2018) (ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2017).

Reflexões de baixa intensidade são atribuídas a uma fase secundária (ZnO), observada para as sínteses preparadas com pH maior ou igual a 10, foram observadas quando  $2\theta \sim 32^\circ$  e  $37^\circ$ , este resultado está semelhante ao apresentado por (ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2017), o ZnO cristalino é normalmente obtido com a camada semelhante a brucita. A fase secundária ZnO é observada com amostras preparadas em pH maior ou igual a 10, já para as sínteses realizadas em pH igual a 8, os materiais são uma mistura de fases de ZnAl e  $(Al_2O_3)_4H_2O$  (ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2017)(SEFTEL et al., 2008) (WEI; CHEN, 2006).

De acordo com Seltel (2008) a fase de ZnO pode ser indicada pela presença dos picos a  $2\theta = 31,9^\circ$ ,  $34,5^\circ$ ,  $36,3^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,8^\circ$ ,  $62,9^\circ$ ,  $68,2^\circ$  correspondendo às reflexões de planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112) planos, respectivamente, corroborando com os dados encontrados no presente trabalho. De acordo com a literatura, a síntese de HDLs de ZnAl é altamente dependente do pH de co-precipitação, que deve ser inferior a 9 para obtenção de hidróxidos quase puros. Dessa forma com valores de pH mais levados tem-se a formação de ZnO (LOBO-SÁNCHEZ et al., 2018).

O espaçamento basal  $d(003)$  representa a formação da camada lamelar constituída pelos cátions di e trivalente, contendo o ânion na camada interlamelar, neutralizando as cargas,

promovendo assim um empilhamento de camadas de hidróxidos. O espaçamento basal d(006) refere-se a camada lamelar constituída dos cátions metálicos e do oxigênio. O espaçamento basal correspondente a reflexão d003 e d006 relativo as 11 sínteses realizadas, os parâmetros de rede a e c, bem como o tamanho médio do cristalito, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores obtidos pela difratometria de raios X, espaçamento basal, parâmetros de rede (a e c) e tamanho do cristalito para todos os materiais sintetizados.

| Nomenclatura   | Espaçamento Basal (Å) |                  | Parâmetros de Rede (Å) |      | D (nm) |
|----------------|-----------------------|------------------|------------------------|------|--------|
|                | d <sub>003</sub>      | d <sub>006</sub> | a                      | c    |        |
| S1-T20pH8t6    | 8,7                   | 4,1              | 3,1                    | 25,2 | 53     |
| S2-T20pH12t6   | 7,6                   | 3,8              | 3,1                    | 22,8 | 178    |
| S3-T20pH8t24   | 8,5                   | 3,8              | 3,1                    | 24,3 | 49,3   |
| S4-T20pH12t24  | 7,5                   | 3,8              | 3,1                    | 22,7 | 181    |
| S5-T60pH8t6    | 8,5                   | 3,8              | 3,1                    | 24,1 | 44,8   |
| S6-T60pH12t6   | 7,6                   | 3,8              | 3,1                    | 22,8 | 267    |
| S7-T60pH8t24   | 8,9                   | 3,8              | 3,1                    | 24,6 | 59,1   |
| S8-T60pH12t24  | 7,7                   | 3,8              | 3,1                    | 23   | 145,1  |
| S9-T40pH10t15  | 7,8                   | 3,9              | 3,1                    | 23,3 | 101,4  |
| S10-T40pH10t15 | 7,8                   | 3,9              | 3,1                    | 23,3 | 102,1  |
| S11-T40pH10t15 | 7,8                   | 3,9              | 3,1                    | 23,4 | 101,6  |

Fonte: Autora, 2022

Os valores para o espaçamento basal calculado de d(003), exposto na Tabela 8, indicam que o carbonato é a espécie intercalada (LI et al., 2020).

Para as amostras S9-T40pH10t15, S10-T40pH10t15 e S11-T40pH10t15 que foram sintetizadas em pH 10, o espaçamento basal calculado d(003) é de aproximadamente 7,8 Å, este resultado está de acordo com o exposto por ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2017, sugerindo que esses materiais foram sintetizados de forma satisfatória, visto que se assemelham aos expostos pela literatura.

O trabalho publicado por (SEFTEL et al., 2008), apresenta um tamanho de cristalito equivalente a 163,0, para o HDL feito nas mesmas condições dos sintetizados neste trabalho, diferindo apenas no pH final da reação de síntese, que foi de 7,5. Dessa forma, tem-se que as sínteses S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24 e S6-T60pH12t6 superam esse valor.

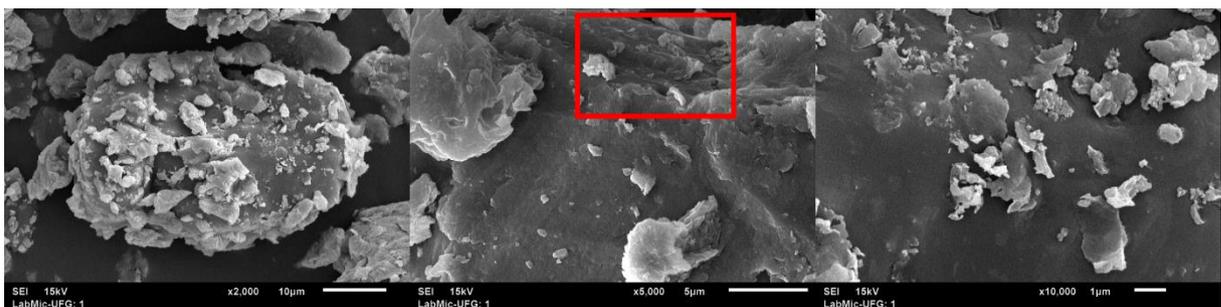
### 5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16. As nanofolhas de ZnAl exibem uma morfologia plaquetária hexagonal regular, (LI et al., 2020)(RODRIGUEZ-RIVAS et al., 2020). As plaquetas hexagonais podem ser atribuídas às folhas semelhantes a brucita carbonatada. Os nanobastões podem ser atribuídos à fase secundária ZnO, que está presente em quase todas as amostras, com exceção das sínteses S1-T20pH8t6 e S3-T20pH8t24 de acordo com o DRX já apresentado.

No entanto, nas amostras S1-T20pH8t6 e S3-T20pH8t24, a fase ZnO pode estar presente, mas não é observada nos difratogramas, pois para que seja possível observar um composto por DRX, ele deve estar presente em mais de 3% e o tamanho do cristalito deve ser superior a 25 Å (ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2017).

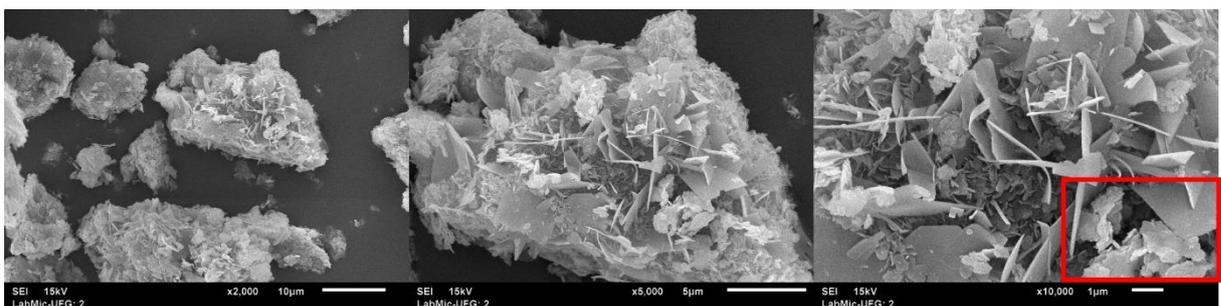
As imagens do MEV confirmaram a estrutura lamelar, mas em algumas sínteses foi possível observar partículas mais irregulares, que parecem formar aglomerados.

Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S1-T20pH8t6.



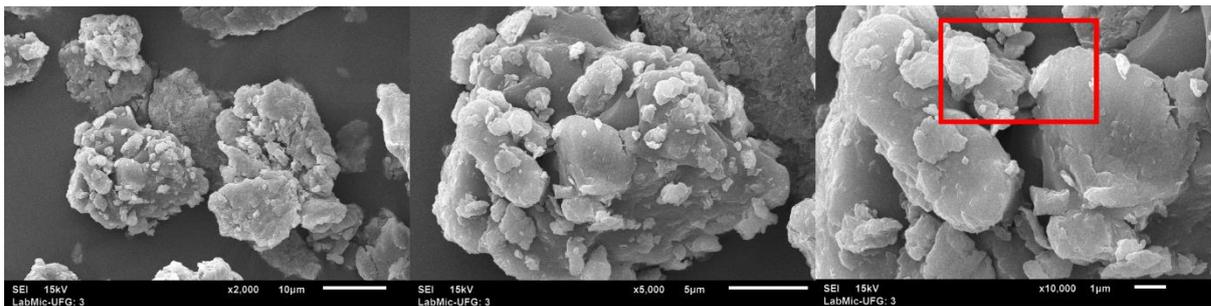
Fonte: Autora, 2022

Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S2-T20pH12t6.



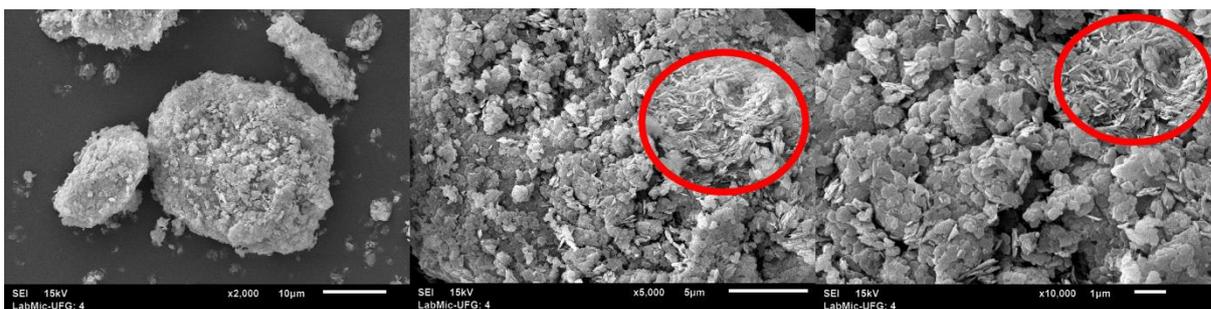
Fonte: Autora, 2022

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S3-T20pH8t24.



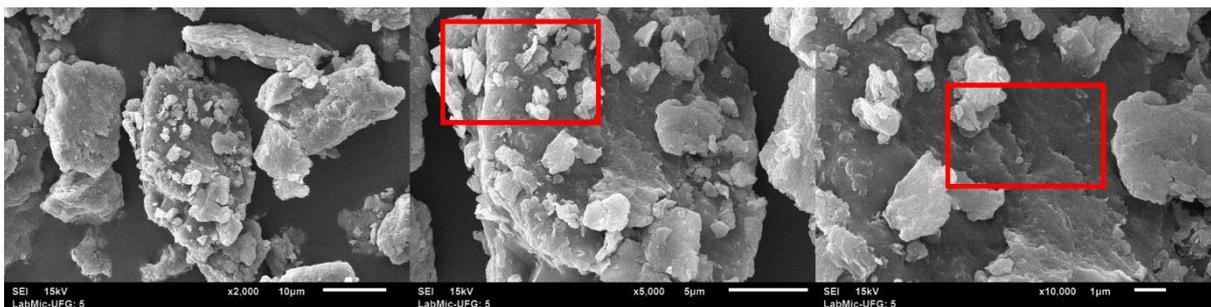
Fonte: Autora, 2022

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S4-T20pH12t24.



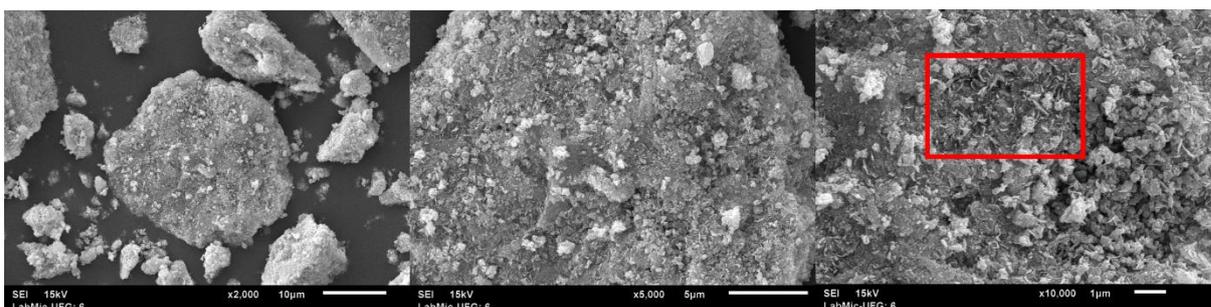
Fonte: Autora, 2022

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S5-T60pH8t6.



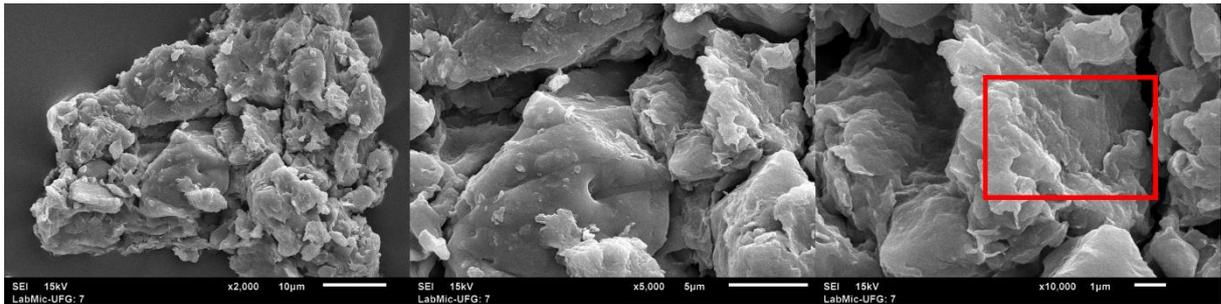
Fonte: Autora, 2022

Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S6-T60pH12t6.



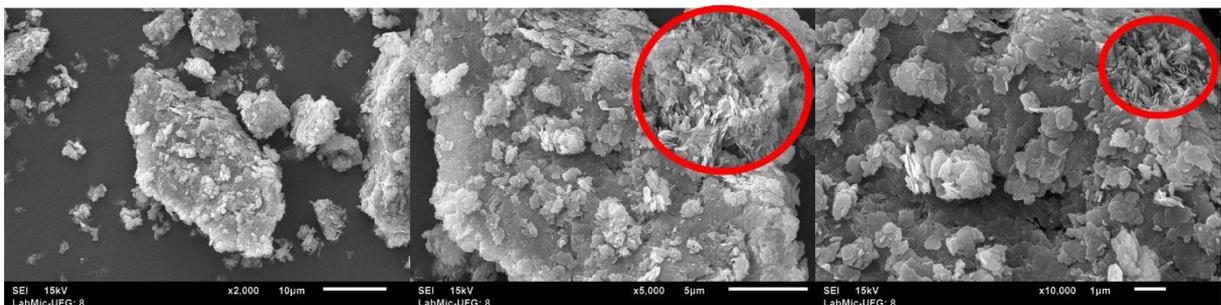
Fonte: Autora, 2022

Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S7-T60pH8t24.



Fonte: Autora, 2022

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura referente à amostra S8-T60pH12t24.

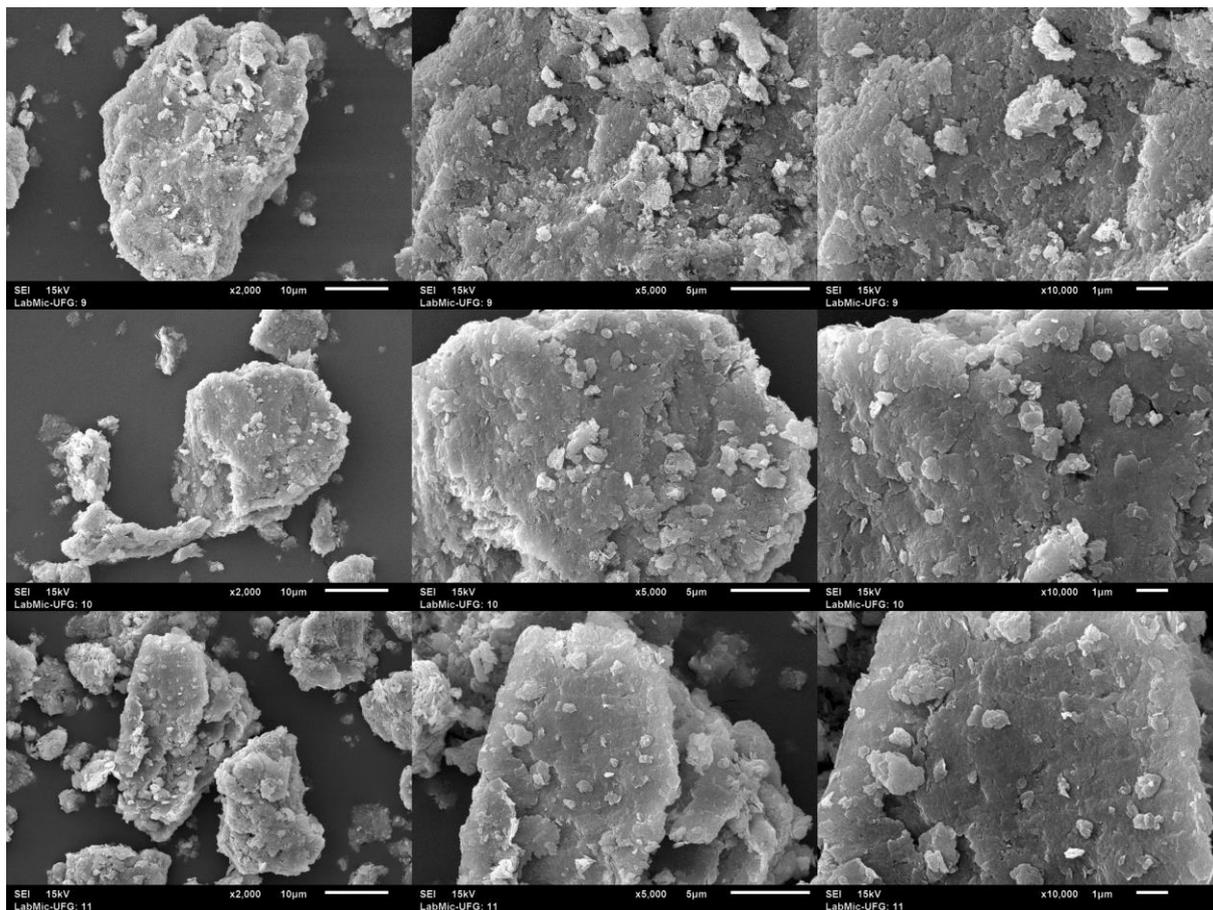


Fonte: Autora, 2022

A morfologia de todas as amostras apresentam características atribuídas aos HDLs, ou seja, um material denso com uma morfologia aparentemente em camadas, com uma superfície aparentemente rugosa, além disso, para a amostra sintetizadas em pH 10, pequenas partículas com forma estendida estão localizadas sobre os aglomerados maiores; eles podem ser atribuídos aos compostos de zincita (LOBO-SÁNCHEZ et al., 2018).

A morfologia das S1-T20pH8t6, S3-T20pH8t24, S5-T60pH8t6 e S7-T60pH8t24, são muito semelhantes entre si, onde é possível observar a presença de poros, uma estrutura em camadas, aparentando possuir formato hexagonal, porém não regular. Já as amostras S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24, S6-T60pH12t6 e S8-T60pH12t24, além de possuir as características mencionadas, elas apresentam estruturas possivelmente cristalinas como folhas, como sugere as marcações em vermelho das Figuras 9, 11, 13 e 15.

Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura referente às amostras S9-T40pH10t15, S10-T40pH10t15 e S11-T40pH10t15.



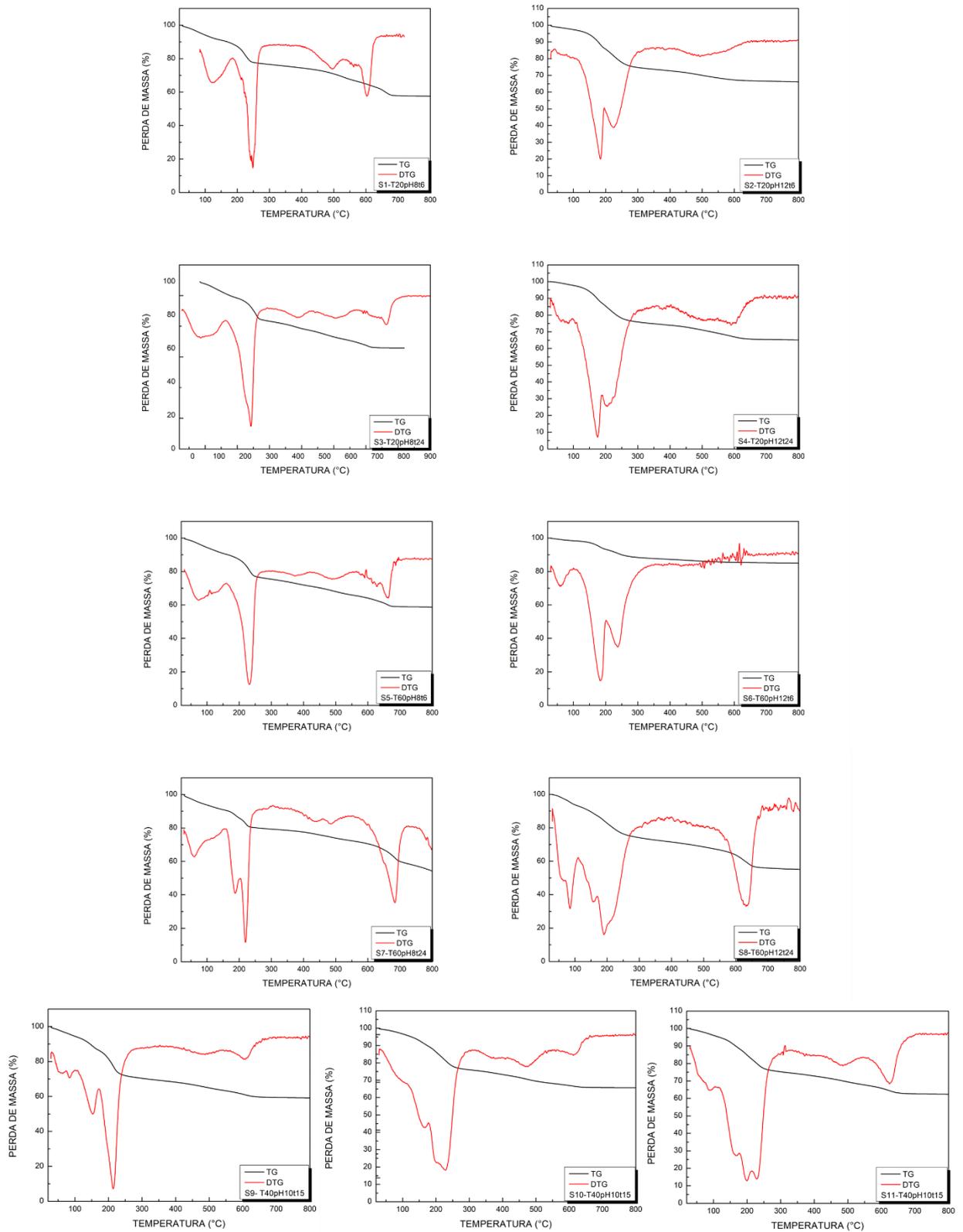
Fonte: Autora, 2022

É possível observar que a semelhança apresentada entre as amostras, quanto a morfologia, possuem o mesmo pH de síntese, tendo em vista que no processo de síntese, ao iniciar o crescimento do grão e a aglomeração das partículas, essa etapa passa por um ponto crítico, e é neste momento que a morfologia, tamanho do cristal e as propriedades dos materiais são afetadas pelas condições de síntese, pode-se sugerir que quanto maior for o pH de síntese, são formadas estruturas com um melhor empilhamento das camadas, mais cristalinas e maiores tamanhos de cristalito, esses dados estão de acordo com os apresentados na análise de DRX.

#### 5.1.4. Análise termogravimétrica

As curvas referentes à análise termogravimétrica, bem como suas diferenciais para os 11 materiais sintetizados estão expostas na Figura 17.

Figura 17: Curva termogravimétrica dos 11 materiais sintetizados.



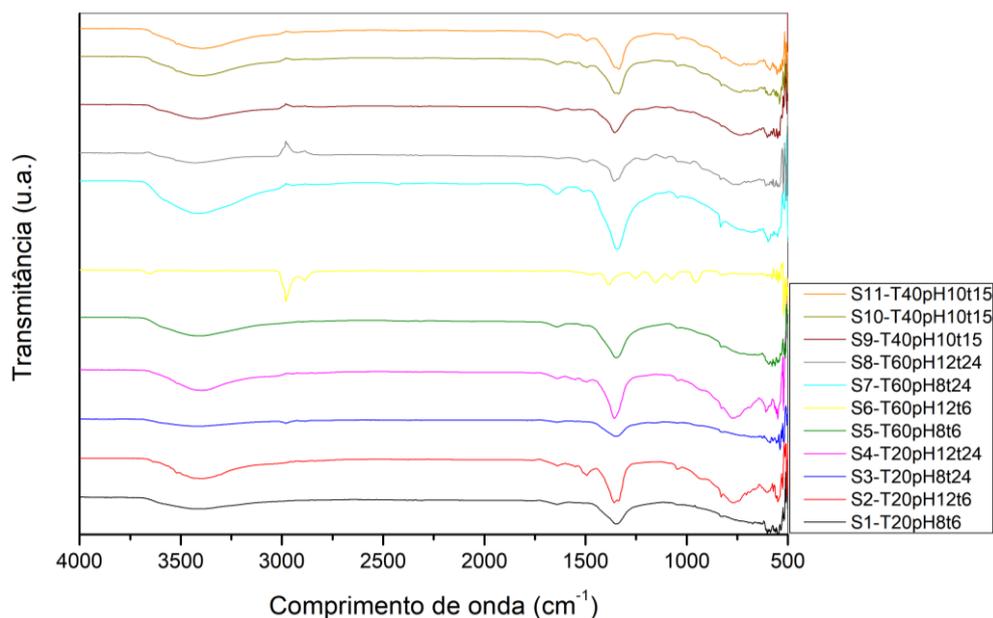
De um modo geral, conforme relatado na literatura os resultados mostram duas regiões de grande perda de massa, a primeira localizada abaixo de 300°C, que está dividida em duas etapas. De acordo com as curvas apresentadas, essa perda de massa é resultado primeiramente da remoção da água que se encontra no espaço interlamelar, ocorrendo aproximadamente entre 135-200°C e por uma segunda etapa na faixa de temperatura de 200-300°C, normalmente é atribuída a desidroxilação completa da estrutura e decomposição dos ânions de nitrato, essas duas etapas podem estar sobrepostas nas curvas. A diferença de perda de massa entre as amostras pode ser justificada pela quantidade de água intercalada (ELMOUBARKI et al., 2017). A segunda perda de massa ocorrendo na faixa de temperatura entre 400-700°C corresponde à quantidade de CO<sub>2</sub> liberado da decomposição de carbonatos e acima de 700°C ocorre também um pequena perda de massa que provavelmente está relacionada à remoção dos carbonatos que estão fortemente ligados (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001) (ABDERRAZEK; SRASRA; SRASRA, 2017) (SEFTEL et al., 2018).

#### 5.1.5. FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 18), fornece evidências quanto à presença de grupos funcionais na amostra. Dessa forma, foi utilizada na identificação de diferentes grupos em um mesmo composto, além disso, podem ser observadas bandas de absorção características de HDL. Assim, foram observados sinais analíticos similares para os diferentes materiais. Os sinais largos observados em 3400 cm<sup>-1</sup>, são atribuídos às hidroxilas (-OH) presentes nas lamelas (YASAEI et al., 2019). A região próxima à 1600 cm<sup>-1</sup>, é atribuída às vibrações de -OH das moléculas de H<sub>2</sub>O contidas na região interlamelar (SENAPATI et al., 2016; YASAEI et al., 2019). Próximo a esta banda, na região entre 1350 e 1067 cm<sup>-1</sup> encontra-se o alongamento assimétrico do íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, sinal esse esperado, uma vez que foi utilizado carbonato na síntese dos materiais. O aparecimento de uma banda adicional em torno de 1050 cm<sup>-1</sup> também confirma a perda de simetria (BUKHTIYAROVA, 2019) (THOMAS; DANIEL, 2019).

Por fim, os sinais observados em 550 cm<sup>-1</sup>, são relacionados às vibrações da ligação metal-oxigênio/metal-oxigênio-metal (M-O e M-O-M) presentes nas lamelas, como observado em outros trabalhos (IWASAKI et al., 2012; SENAPATI et al., 2016; YASAEI et al., 2019; SHABANIAN; HAJIBEYGI; RAEISI, 2020). De modo geral os resultados apresentados são semelhantes aos obtidos por RODRIGUEZ-RIVAS et al., 2020 e LI et al., 2020, sugerindo que os HDLs foram formados de maneira satisfatória.

Figura 18: Gráficos de FTIR para os 11 materiais sintetizados.



Fonte: Autora, 2022.

De modo particular no material produzido pela síntese S6-T60pH12t6, a imagem mostra os picos localizados em torno de 825, 1060 e 1385  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos à vibração de alongamento de  $\text{NO}_3$  na camada intermediária do HDL (BUKHTIYAROVA, 2019). Vários picos que aparecem na região de baixo número de onda de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a vibração de alongamento e flexão de M-O e O-M-O (M pode representar Zn ou Al) na rede do HDL (LI et al., 2020).

### 5.1.6. BET

Os resultados obtidos através da análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  por meio da metodologia BET estão dispostos na Tabela 9. É possível observar os valores relativos à área superficial, diâmetro dos poros das partículas e volume dos poros relacionados aos materiais sintetizados. De acordo com a IUPAC, sólidos que contêm diâmetros porosos entre 2 e 50 nm são consideradas partículas com mesoporoso, desse modo, temos que todos os materiais produzidos são mesoporoso, além disso, sólidos no qual o diâmetro de poro está entre 3,5 a 6,6 nm sugerem a presença de partículas do tipo placa devido à agregação das partículas dos HDLs, confirmado pelas imagens de MEV (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999)(THOMMES et al., 2015).

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  dos materiais produzidos podem ser observadas na Figura 19. De acordo com a IUPAC, as isotermas para todos os materiais correspondem ao tipo IVa. As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporoso, onde o comportamento de

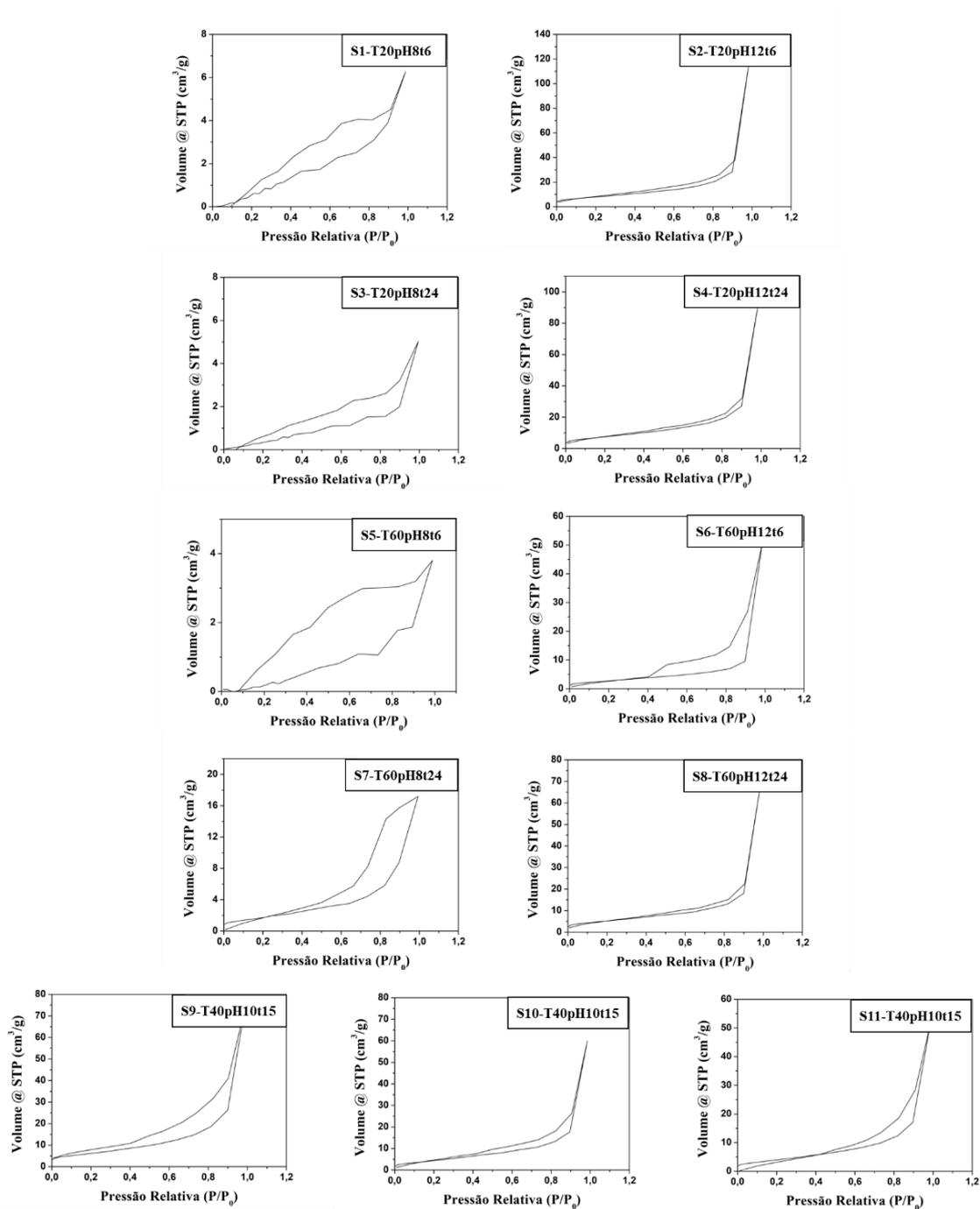
adsorção é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato, bem como, pelas interações entre as moléculas no estado condensado, como é do tipo "a", a condensação capilar é acompanhada de uma histerese (THOMMES et al., 2015). Os materiais produzidos nas sínteses S1-T20pH8t6, S3-T20pH8t24, S5-T60pH8t6 e S7-T60pH8t24 possuem os *loops* de histerese do tipo H2b, podendo ser atribuído ao bloqueio ou percolação de poros. Já os materiais produzidos pelas sínteses S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24, S6-T60pH12t6, S8-T60pH12t24, S9-T40pH10t15, S10-T40pH10t15 e S11-T40pH10t15, possuem os *loops* de histerese do tipo H3, que normalmente são atribuídos a agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas, a histerese apresenta uma curva acentuada indicando a presença de mesoporos em sua morfologia (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999)(THOMMES et al., 2015). Os resultados apresentados corroboram com os discutidos por (BARNABAS et al., 2016b) (HUANG et al., 2017) (GIL et al., 2020) (RODRIGUEZ-RIVAS et al., 2020).

Os materiais no qual o pH de síntese foi 10 ou 12, além do mesmo tipo de isoterma e histerese, também tiveram os maiores valores de área superficial e volume de poro (Tabela 9), sendo considerados parâmetros importantes, uma vez que, a área superficial está diretamente relacionada com o processo de adsorção, podendo ser usada para avaliação da eficiência dos materiais obtidos (VIEIRA; PRETO, 2009), sugerindo que a síntese realizada em pH 10 ou 12 favorece o processo de adsorção.

Tabela 9: Área pelo método BET ( $S_{BET}$ ), diâmetro dos poros na dessorção ( $D_{BJH}$ ) e volume dos poros na dessorção ( $V_{BJH}$ ) de todos os materiais sintetizados a partir de fisissorção de  $N_2$ .

| <b>Nomenclatura</b> | <b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>)</b> | <b><math>D_{BJH}</math> (nm)</b> | <b><math>V_{BJH}</math> (<math>cc \cdot g^{-1}</math>)</b> |
|---------------------|---|----------------------------------|--|
| S1-T20pH8t6         | 8,3   | 3,7                              | 0,0  |
| S2-T20pH12t6        | 28,8  | 3,7                              | 0,2  |
| S3-T20pH8t24        | 3,6   | 5,6                              | 0,0  |
| S4-T20pH12t24       | 27,4  | 3,7                              | 0,1  |
| S5-T60pH8t6         | 0,0   | 3,7                              | 0,01   |
| S6-T60pH12t6        | 10,3  | 3,7                              | 0,08   |
| S7-T60pH8t24        | 6,7   | 10,2                             | 0,03   |
| S8-T60pH12t24       | 18,9  | 3,6                              | 0,1  |
| S9-T40pH10t15       | 22,9  | 3,7                              | 0,1  |
| S10-T40pH10t15      | 17,6  | 3,7                              | 0,1  |
| S11-T40pH10t15      | 15,4  | 3,7                              | 0,1  |

Fonte: Autora, 2022.

Figura 19: Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  dos materiais produzidos.

Fonte: Autora, 2022.

## 5.2. Estudo de adsorção

### 5.2.1. Testes de afinidade

O estudo adsorativo foi iniciado com o teste de afinidade, com a finalidade de avaliar a eficiência de remoção do corante Verde Malaquita de soluções aquosas. Os testes foram realizados inicialmente com o pH 6,3, misturando apenas água destilada com o corante em soluções. O teste de afinidade foi repetido ajustando o valor do pH inicial das soluções para 3 e 9.

Foi verificado o pH em que ficou as soluções sem fazer o ajuste inicial, bem como ao término dos testes de afinidade, os dados podem ser observados na Tabela 10.

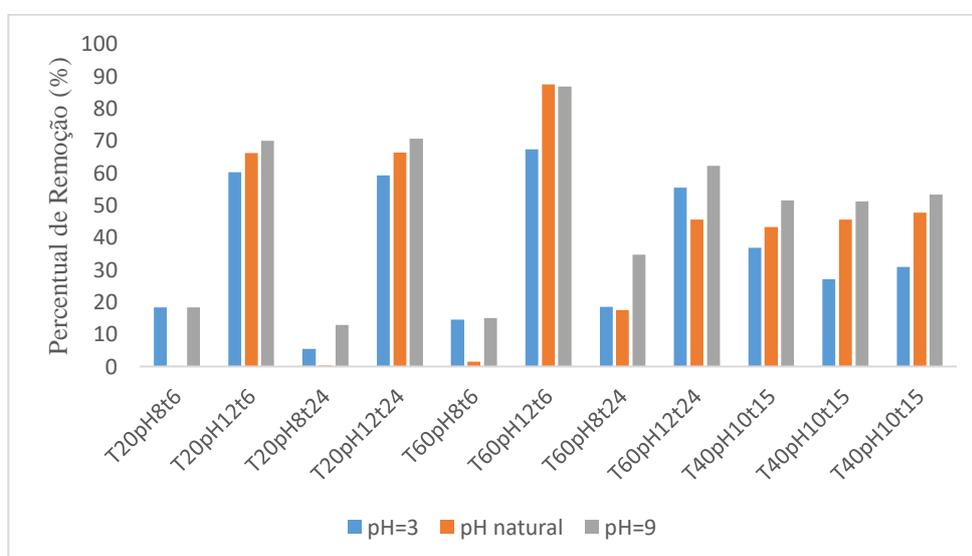
Tabela 10: pH das soluções do corante Verde Malaquita, no início e no final dos testes de afinidade.

| Corante   | pH <sub>o</sub> | pH <sub>final</sub> |
|-----------|-----------------|---------------------|
| Verde     | 3               | 6,4 - 6,87          |
| Malaquita | 6,39            | 6,7 - 7,4           |

Fonte: Autora, 2022

Para facilitar a visibilidade dos resultados relativos aos testes de afinidade realizados para o corante Verde Malaquita, foi feito um gráfico comparativo que está exposto na Figura 20.

Figura 20: Porcentagem de remoção dos materiais produzidos nas 11 sínteses, frente ao corante Verde Malaquita em seu pH 6,3, bem como ajustado para 3 e 9.



Fonte: Autora, 2022

Os materiais produzidos nas sínteses S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24, S6-T60pH12t6 e S8-T60pH12t24 apresentaram um bom percentual de remoção para o corante Verde Malaquita, em destaque para síntese S6-T60pH12t6, que no caso do teste realizado em pH 6,3, apresenta o maior percentual de remoção, sendo de 87,48%. Resultado este muito promissor, pois permite uma diminuição no custo do processo, visto que não se faz necessário o ajuste do pH antes do processo de adsorção.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho até este momento, foi decidido prosseguir o estudo adsorativo apenas para o material S6-T60pH12t6 e utilizando o corante Verde Malaquita em solução aquosa como adsorvato.

### 5.2.2. Planejamento Experimental

Foi utilizada a técnica de planejamento experimental fatorial para avaliar a influência de algumas variáveis da reação de síntese dos hidróxidos duplo lamelares, no processo de adsorção do corante estudado, bem como nas características estruturais dos materiais produzidos. As variáveis de síntese analisadas foram: pH, tempo e temperatura de reação.

Os valores obtidos de remoção do corante verde Malaquita através do teste de afinidade com o pH da solução 6,3, a área superficial determinada pelo BET, o tamanho do cristalito obtido através do DRX e os valores de pH nos quais os materiais apresentaram carga zero foram utilizados como resposta para o planejamento experimental, essas variáveis podem ser observadas na Tabela 11.

Tabela 11: Variáveis resposta do planejamento experimental.

| <b>Nomenclatura</b> | <b>% de remoção</b> | <b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b> | <b>D (nm)</b> | <b>PCZ</b> |
|---------------------|---------------------|--|---------------|------------|
| S1-T20pH8t6         | 0,1                 | 8,3  | 53            | 6,5        |
| S2-T20pH12t6        | 66                  | 28,8   | 178           | 7,3        |
| S3-T20pH8t24        | 0,3                 | 3,6  | 49,3          | 6,3        |
| S4-T20pH12t24       | 66                  | 27,4   | 181           | 7          |
| S5-T60pH8t6         | 1,6                 | 0,0  | 44,8          | 6          |
| S6-T60pH12t6        | 87,5                | 10,3   | 267           | 7,3        |
| S7-T60pH8t24        | 17,5                | 6,7  | 59,1          | 6,5        |
| S8-T60pH12t24       | 45,6                | 18,9   | 145,1         | 7          |
| S9-T40pH10t15       | 43,1                | 22,9   | 101,4         | 6,8        |
| S10-T40pH10t15      | 45,5                | 17,6   | 102,1         | 6,7        |
| S11-T40pH10t15      | 47,7                | 15,4   | 101,6         | 6,7        |

Fonte: Autora, 2022

### • Porcentagem de remoção do corante Verde Malaquita

Para a porcentagem de remoção do corante Verde Malaquita, foi testado o modelo linear com interações para o planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central. Após o ajuste usando mínimos quadrados e avaliando os erros associados aos coeficientes desse modelo (Tabela 12), foi verificado que os efeitos principais 1 (pH), 2 (tempo) e 3 (Temperatura) foram significativos, além disso todos os efeitos de interação de segunda ordem e o de terceira ordem foram significativos. O modelo estatístico para esse caso é dado pela Equação 23.

Tabela 12: Erros associados aos coeficientes, para o percentual de remoção do corante como resposta.

|           | <b>Coefficientes</b> | <b>Erro</b> |
|-----------|----------------------|-------------|
| $b_0$     | 38,30                | 0,683       |
| $b_1$     | 30,75                | 0,800       |
| $b_2$     | -3,20                | 0,800       |
| $b_3$     | 2,42                 | 0,800       |
| $b_{12}$  | -7,22                | 0,800       |
| $b_{13}$  | -2,25                | 0,800       |
| $b_{23}$  | -3,30                | 0,800       |
| $b_{123}$ | -7,23                | 0,800       |

Fonte: Autora, 2022

$$\widehat{\%R} = 38,30 + 30,75 \text{ pH} - 3,2 t + 2,42 T - 7,22 \text{ pH} \cdot t - 2,25 \text{ pH} \cdot T - 3,30 t \cdot T - 7,23 \text{ pH} \cdot t \cdot T \quad (23)$$

Nota-se a maior influência do pH nas respostas observadas no seu nível superior (pH = +1), ou seja, quando o pH é 12, influências menores para o tempo de reação no seu nível inferior ( $t = -1$ ), quando o tempo de duração equivale a 6 horas e influências ainda menores para a temperatura no seu nível superior ( $T=+1$ ), ou seja, quando a temperatura foi de 60°C. Pode-se verificar também a influência significativa do efeito de interação entre pH e tempo.

Com base na Equação 23, foi feita a Análise de Variância (ANOVA) para verificar a significância estatística do modelo empírico obtido. A Tabela 13 mostra o resultado da ANOVA para a resposta do percentual de remoção.

Tabela 13: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 23.

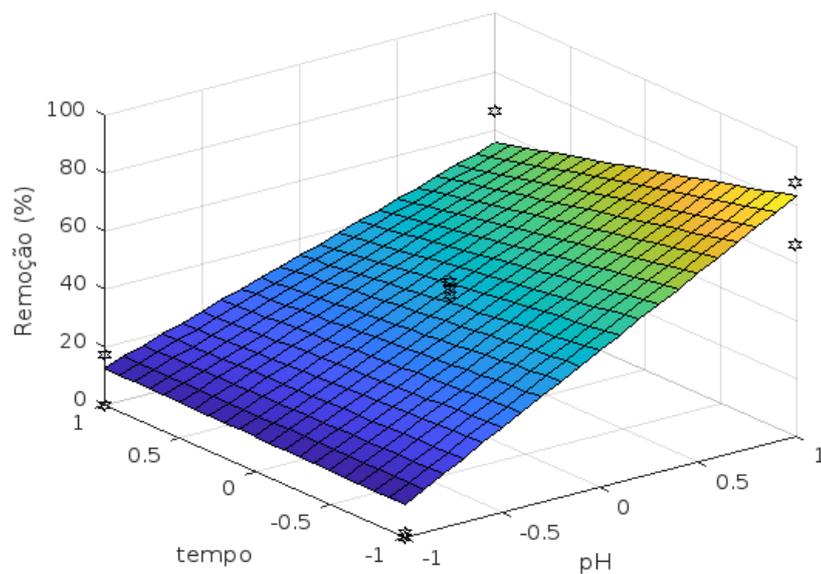
|  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática |
|--|-----------------|--------------------|------------------|
| <b>Regressão</b>                                   | 8656,47         | 5                  | 1731,29          |
| <b>Resíduos</b>                                    | 221,49          | 5                  | 44,30            |
| <b>Falta de Ajuste</b>                             | 211,24          | 3                  | 70,410           |
| <b>Erro Puro</b>                                   | 10,25           | 2                  | 5,12             |
| Porcentagem de Variação Explicada = 97,51%         |                 |                    |                  |
| Porcentagem Máxima de Variação Explicável = 99,88% |                 |                    |                  |

Fonte: Autora, 2022

Fazendo o teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, verificou-se que o seu valor calculado (39,08) é superior ao valor tabelado de F ( $F_{5,5} = 5,05$ ), indicando uma possível regressão significativa para o modelo linear.

Também foi realizado o teste F para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro. Observou-se que o valor dessa razão (13,74) foi inferior ao valor tabelado de F ( $F_{3,2} = 19,16$ ), indicando que o modelo não apresenta sinais de falta de ajuste (com 95% de confiança) e que a superfície de resposta do modelo linear descreve de forma satisfatória os dados experimentais, como pode ser visto na Figura 21.

Figura 21: Superfície de resposta para porcentagem de remoção do corante em função do pH e do tempo (variáveis codificadas entre -1 e 1).



Fonte: Autora, 2022

A Figura 21 mostra a superfície de resposta obtida fixando o efeito principal temperatura no seu nível superior, ou seja,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar que as maiores percentagens de remoção se encontram na região próxima aos níveis superiores do pH, ou seja  $\text{pH}=12$ , também é possível observar que os dados experimentais estão bem representados pela superfície gerada, uma vez que a superfície se encontra entre os dados obtidos experimentalmente.

#### • Area superficial

Avaliando como variável resposta a área superficial determinada através do BET, foi testado o modelo linear com interações para o planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central. Após o ajuste usando mínimos quadrados e avaliando os erros associados aos coeficientes desse modelo (Tabela 14), foi verificado que os efeitos principais 1 (pH) e 3 (Temperatura) foram significativos, além disso os efeitos de interação de segunda ordem entre pH/temperatura e tempo/temperatura foram significativos. O modelo estatístico para esse caso é dado pela Equação 24.

Tabela 14: Erros associados aos coeficientes, para a área superficial como resposta.

|           | <b>Coefficientes</b> | <b>Erro</b> |
|-----------|----------------------|-------------|
| $b_0$     | 14,54                | 1,171       |
| $b_1$     | 8,37                 | 1,374       |
| $b_2$     | <b>1,16</b>          | 1,374       |
| $b_3$     | -4,00                | 1,374       |
| $b_{12}$  | <b>0,65</b>          | 1,374       |
| $b_{13}$  | -2,74                | 1,374       |
| $b_{23}$  | 2,68                 | 1,374       |
| $b_{123}$ | <b>-0,19</b>         | 1,374       |

Fonte: Autora, 2022.

$$\widehat{S}_{BET} = 14,54 + 8,37 \text{ pH} - 4 T - 2,74 \text{ pH} \cdot T + 2,68 t \cdot T \quad (24)$$

Nota-se a maior influência do pH nas respostas observadas no seu nível superior ( $\text{pH} = 12$ ) e influências menores para a temperatura de envelhecimento da reação no seu nível inferior ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ). Pode-se verificar também a influência significativa do efeito de interação entre pH/temperatura e tempo/temperatura. Com base na Equação 24, foi feita a Análise de Variância

(ANOVA) para verificar a significância estatística do modelo empírico obtido. A Tabela 15 mostra o resultado da ANOVA para a resposta relativa à área superficial.

Tabela 15: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 24.

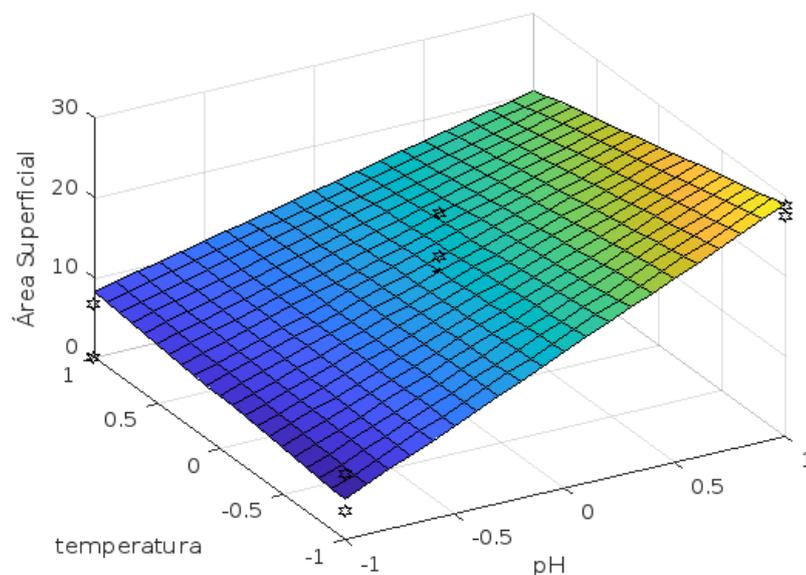
|  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática |
|--|-----------------|--------------------|------------------|
| <b>Regressão</b>                                   | 820,34          | 4                  | 205,09           |
| <b>Resíduos</b>                                    | 99,54           | 6                  | 16,59            |
| <b>Falta de Ajuste</b>                             | 69,35           | 4                  | 17,34            |
| <b>Erro Puro</b>                                   | 30,19           | 2                  | 15,09            |
| Porcentagem de Variação Explicada = 89,18%         |                 |                    |                  |
| Porcentagem Máxima de Variação Explicável = 96,72% |                 |                    |                  |

Fonte: Autora, 2022

Fazendo o teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, verificou-se que o seu valor calculado (12,36) é superior ao valor tabelado de F ( $F_{4,6} = 4,53$ ), indicando uma possível regressão significativa para o modelo linear.

Também foi realizado o teste F para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro. Observou-se que o valor dessa razão (1,15) foi inferior ao valor tabelado de F ( $F_{4,2} = 19,25$ ), indicando que o modelo não apresenta sinais de falta de ajuste (com 95% de confiança) e que a superfície de resposta do modelo linear descreve de forma satisfatória os dados experimentais, como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22: Superfície de resposta para área superficial em função do pH e da temperatura (variáveis codificadas entre -1 e 1).



Fonte: Autora, 2022

### • Tamanho do cristalito

Para o tamanho do cristalito como resposta do planejamento experimental, foi testado o modelo linear com interações para o planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central. Após o ajuste usando mínimos quadrados e avaliando os erros associados aos coeficientes desse modelo (Tabela 16), foi verificado que os efeitos principais 1 (pH), 2 (tempo) e 3 (Temperatura) foram significativos. Além disso todos os efeitos de interação de segunda ordem e o de terceira ordem foram significativos. O modelo estatístico para esse caso é dado pela Equação 25.

Tabela 16: Erros associados aos coeficientes, para o tamanho do cristalito como resposta do modelo linear.

|           | <b>Coefficientes</b> | <b>Erro</b> |
|-----------|----------------------|-------------|
| $b_0$     | 116,56               | 0,118       |
| $b_1$     | 70,62                | 0,139       |
| $b_2$     | -13,52               | 0,139       |
| $b_3$     | 6,81                 | 0,139       |
| $b_{12}$  | -16,18               | 0,139       |
| $b_{13}$  | 6,40                 | 0,139       |
| $b_{23}$  | -13,38               | 0,139       |
| $b_{123}$ | -17,87               | 0,139       |

Fonte: Autora, 2022.

$$\hat{D} = 116,56 + 70,62 \text{ pH} - 13,52 t + 6,81 T - 16,18 \text{ pH} \cdot t + 6,40 \text{ pH} \cdot T - 13,38 t \cdot T - 17,87 \text{ pH} \cdot t \cdot T \quad (25)$$

Nota-se a maior influência do pH nas respostas observadas no seu nível superior (pH = 12), influências menores para o tempo de reação no seu nível inferior ( $t = 6$  horas) e influências ainda menores para a temperatura no seu nível superior ( $T = 60^\circ\text{C}$ ). Pode-se verificar também a influência significativa do efeito de interação entre os fatores nos níveis já indicados.

Com base na Equação 25, foi feita a Análise de Variância (ANOVA) para verificar a significância estatística do modelo empírico obtido. A Tabela 17 mostra o resultado da ANOVA para a resposta relativa ao tamanho do cristalito.

Fazendo o teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, verificou-se que o seu valor calculado (35,19) é superior ao valor tabelado de F ( $F_{6,4} = 6,16$ ), indicando uma possível regressão significativa para o modelo linear.

Também foi realizado o teste F para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro. Observou-se que o valor dessa razão (2961,39) foi muito superior ao valor tabelado de F ( $F_{2,2} = 19$ ), indicando que há falta de ajuste, nesse caso a

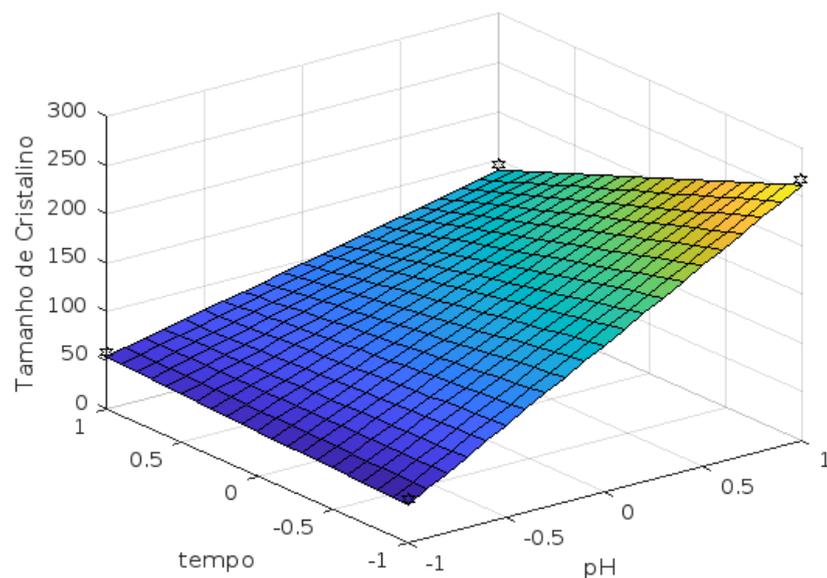
superfície de resposta do modelo linear (Figura 23) não descreve de forma satisfatória os dados experimentais, necessitando de um outro modelo para representar os resultados obtidos.

Tabela 17: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 25.

|  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática |
|--|-----------------|--------------------|------------------|
| <b>Regressão</b>                                 | 48133,13        | 6                  | 8022,19          |
| <b>Resíduos</b>                                  | 911,92          | 4                  | 227,98           |
| <b>Falta de Ajuste</b>                           | 911,61          | 2                  | 455,81           |
| <b>Erro Puro</b>                                 | 0,31            | 2                  | 0,15             |
| Porcentagem de Variação Explicada = 98,14%       |                 |                    |                  |
| Porcentagem Máxima de Variação Explicável = 100% |                 |                    |                  |

Fonte: Autora, 2022

Figura 23: Superfície de resposta para o tamanho do cristalito em função do pH e do tempo (variáveis codificadas entre -1 e 1).



Fonte: Autora, 2022.

Foi testado o modelo quadrático e o modelo obtido é dado por:

$$\widehat{D}^2 = 101,7 - 70,61pH - 13,52t + 6,806T + 6,812pH^2 + 6,812t^2 + 6,812T^2 \quad (26)$$

Com base na Equação 26, foi feita a Análise de Variância (ANOVA) para verificar a significância estatística do modelo empírico obtido. A Tabela 18 mostra o resultado da ANOVA para a resposta referente ao tamanho do cristalito.

Tabela 18: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 26.

|  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática |
|--|-----------------|--------------------|------------------|
| <b>Regressão</b>                                 | 45064,83        | 6                  | 7510,81          |
| <b>Resíduos</b>                                  | 6408,8          | 4                  | 1602,2           |
| <b>Falta de Ajuste</b>                           | 6408,49         | 2                  | 3204,24          |
| <b>Erro Puro</b>                                 | 0,31            | 2                  | 0,15             |
| Porcentagem de Variação Explicada = 87,55%       |                 |                    |                  |
| Porcentagem Máxima de Variação Explicável = 100% |                 |                    |                  |

Fonte: Autora, 2022.

Fazendo o teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, verificou-se que o seu valor calculado (4,69) foi inferior ao valor tabelado de F ( $F_{6,4} = 6,16$ ), indicando que a Equação 32 pode ser não significativa. Também foi realizado o teste F para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro. Observou-se que o valor dessa razão (20818,09) foi superior ao valor tabelado de F ( $F_{2,2} = 19$ ), indicando que há falta de ajuste.

#### • Potencial de carga zero

Para os valores obtidos com a análise de potencial de carga zero como resposta do planejamento experimental, foi testado o modelo linear com interações para o planejamento experimental fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central. Após o ajuste usando mínimos quadrados e avaliando os erros associados aos coeficientes desse modelo (Tabela 19), foi verificado que os efeitos principais 1 (pH) e 2 (tempo) foram significativos, além disso todos os efeitos de interação de segunda ordem e o de terceira ordem foram significativos. O modelo estatístico para esse caso é dado pela Equação 33.

Tabela 19: Erros associados aos coeficientes, para o potencial de carga zero como resposta.

|           | Coeficientes | Erro  |
|-----------|--------------|-------|
| $b_0$     | 6,71         | 0,017 |
| $b_1$     | 0,40         | 0,020 |
| $b_2$     | -0,05        | 0,020 |
| $b_3$     | -0,01        | 0,020 |
| $b_{12}$  | -0,09        | 0,020 |
| $b_{13}$  | 0,03         | 0,020 |
| $b_{23}$  | 0,08         | 0,020 |
| $b_{123}$ | -0,05        | 0,020 |

Fonte: Autora, 2022.

$$\widehat{pH}_{PCZ} = 6,71 + 0,4 \text{ pH} - 0,05 t - 0,09 \text{ pH} \cdot t + 0,03 \text{ pH} \cdot T + 0,08 t \cdot T - 0,05 \text{ pH} \cdot t \cdot T \quad (27)$$

Nota-se a maior influência do pH nas respostas observadas no seu nível superior (pH = 12) e influências menores para o tempo de reação no seu nível inferior ( $t = 6$  horas). Pode-se verificar também a influência significativa do efeito de interação entre esses dois e três fatores.

Com base na Equação 27, foi feita a Análise de Variância (ANOVA) para verificar a significância estatística do modelo empírico obtido. A Tabela 20 mostra o resultado da ANOVA para a resposta relativa ao potencial de carga zero.

Tabela 20: Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 27.

|  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática |
|--|-----------------|--------------------|------------------|
| <b>Regressão</b>                                   | 1,4613          | 6                  | 0,2435           |
| <b>Resíduos</b>                                    | 0,0066          | 4                  | 0,0017           |
| <b>Falta de Ajuste</b>                             | 0,0001          | 2                  | 0,0001           |
| <b>Erro Puro</b>                                   | 0,0065          | 2                  | 0,0032           |
| Porcentagem de Variação Explicada = 99,55%         |                 |                    |                  |
| Porcentagem Máxima de Variação Explicável = 99,56% |                 |                    |                  |

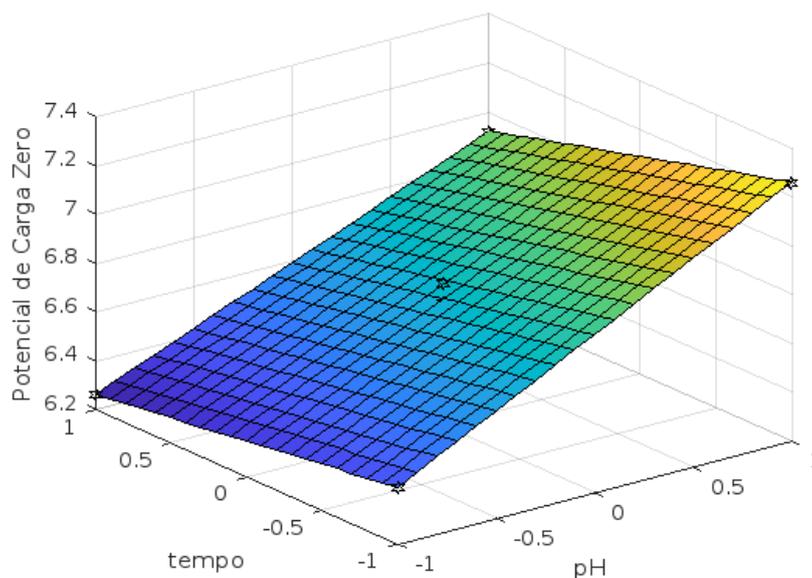
Fonte: Autora, 2022

Fazendo o teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, verificou-se que o seu valor calculado (147,5286) é superior ao valor tabelado de F ( $F_{6,4} = 6,1631$ ), indicando uma possível regressão significativa para o modelo linear.

Também foi realizado o teste F para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro. Observou-se que o valor dessa razão (0,0211) foi muito inferior ao valor tabelado de F ( $F_{2,2} = 19$ ), indicando que não há falta de ajuste, nesse caso a superfície de resposta do modelo linear descreve de forma satisfatória os dados experimentais.

A Figura 24 mostra a superfície de resposta obtida fixando o efeito principal temperatura no seu nível inferior -1, ou seja,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Figura 24: Superfície de resposta potencial de carga zero em função do pH e do tempo (variáveis codificadas entre -1 e 1).



Fonte: Autora, 2022.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos através do planejamento experimental realizado neste estudo, na Tabela 21 resume quais efeitos foram significados, e em qual nível isto aconteceu.

Tabela 21: Resumo dos fatores significativos para as respostas utilizadas no planejamento experimental.

| Resposta               | Fatores |   |       |   |             |   |
|------------------------|---------|---|-------|---|-------------|---|
|                        | pH      |   | Tempo |   | Temperatura |   |
| Porcentagem de Remoção | Sim     | + | Sim   | - | Sim         | + |
| Área Superficial       | Sim     | + | Não   |   | Sim         | - |
| Cristalito             | Sim     | + | Sim   | - | Sim         | + |
| Ph <sub>pcz</sub>      | Sim     | + | Sim   | - | Não         |   |

Fonte: Autora, 2022.

Analisando a Tabela 21 é possível observar que o pH no qual a reação de síntese dos HDLs ocorre foi significativo para todas as respostas avaliadas e em seu nível superior, ou seja, quando pH é igual a 12, no caso do tempo, para as respostas no qual ele foi significativo, ficou concentrada no seu nível inferior, quando o tempo de reação equivale a seis horas. A temperatura foi significativa em algumas das respostas analisadas, como tamanho do cristalito, percentual de remoção do corante Verde Malaquita e área superficial, nos dois primeiros ela apresentou o menor

efeito quando comparada aos demais, já para a área superficial ela se apresenta significativa no seu nível superior, ou seja, quando a temperatura da síntese ocorre a 60°C.

O pH é um parâmetro importante para a troca iônica, uma vez que a camada lamelar do hidróxido do HDL precisa ser estável em um determinado pH, sendo esse, compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor com o ânion. O aumento do pH da síntese favorece a formação dos HDLs, uma vez que ocorre o consumo de  $\text{OH}^-$  para formação dos hidróxidos, desse modo, o controle do pH durante a precipitação na síntese dos materiais é um fator determinante.

De modo geral, os testes indicam que é necessário um controle rigoroso do pH ao longo de todo o processo de precipitação a fim de otimizar a reação e, assim, obter maiores níveis de remoção de íons. A temperatura e o pH foram considerados fatores importantes na determinação dos defeitos de empilhamento dos compostos, sendo que o aumento da temperatura pode favorecer a produção de amostras mais cristalinas e ordenadas (VIEIRA; PRETO, 2009).

Desse modo, como o objetivo do trabalho foi sugerir quais as melhores condições de síntese para o HDL, que será utilizado como agente adsorvente, quanto maior o pH e a temperatura melhor será seu percentual de remoção, e maior o tamanho do cristalito, podendo abrigar partículas de poluentes na faixa de 200-250 nm. Para esta aplicação, a variação do tempo de envelhecimento de síntese não é um parâmetro que merece atenção em estudos posteriores, visto que não houve mudanças significativas no processo de adsorção.

É importante salientar que toda a análise experimental realizada neste estudo só é válida para a faixa estudada. Todos os cálculos para o planejamento experimental deste estudo foi realizado utilizando a versão online do programa computacional Matlab que pode ser encontrada acessando o seguinte link: <https://la.mathworks.com/products/matlab-online.html>.

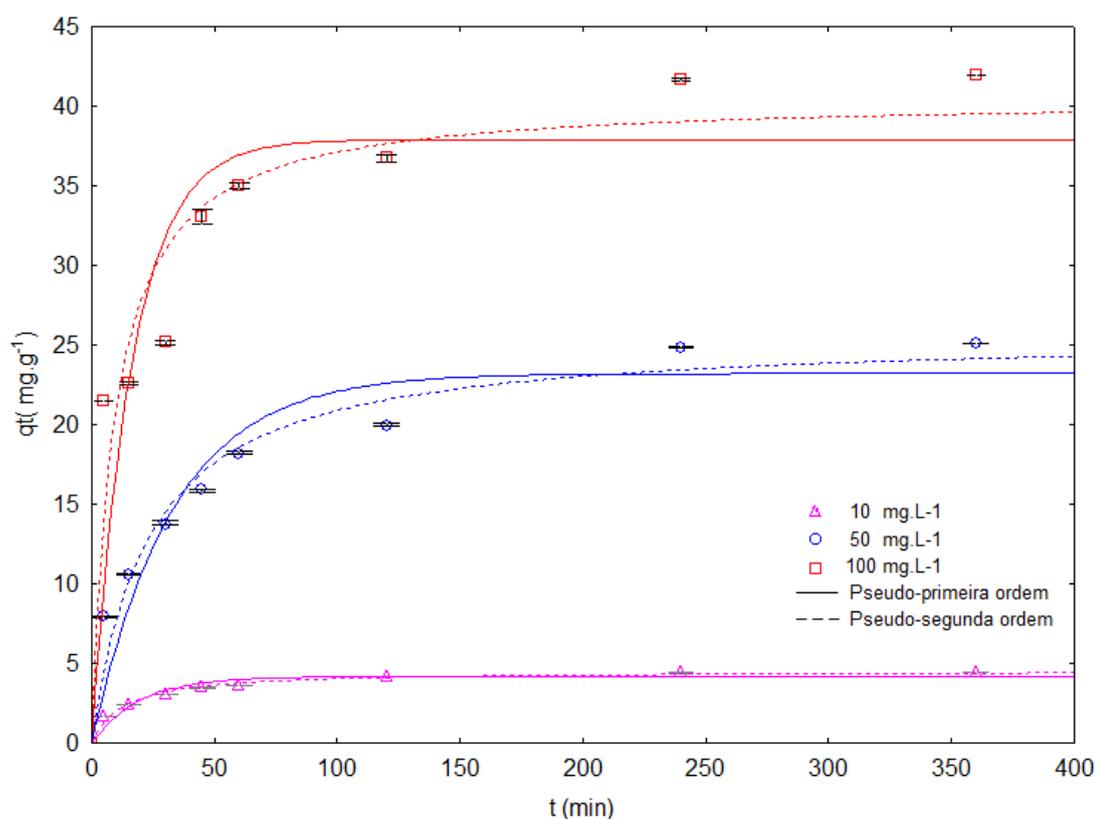
### **5.2.3. Cinética de adsorção**

O estudo da cinética é de extrema importância para descrever a taxa de adsorção, bem como, entender melhor o mecanismo das reações (LI et al., 2020). Estudos indicam que todo processo de adsorção pode ser dividido em três etapas, inicialmente os ânions devem ser inseridos entre as lamelas, com base no efeito memória dos HDLs, posteriormente, os ânions restantes na solução são gradualmente adsorvidos na superfície do material e por fim, os espaços vazios internos e externos são levemente saturados para atingir o equilíbrio (LI et al., 2020).

O efeito do tempo de equilíbrio foi estudado na faixa de 0 até 360 minutos avaliando a capacidade de adsorção do material sintetizado frente ao corante Verde Malaquita. Os

resultados experimentais referentes as cinéticas realizadas estão dispostos na Figura 25. De modo geral pode-se perceber que para as três concentrações de adsorvato utilizadas foram formadas curvas cinéticas clássicas, onde nos primeiros 50 minutos a quantidade adsorvida aumenta de forma mais rápida. A partir desse momento o processo se torna mais lento atingindo o equilíbrio em 240 minutos.

Figura 25: Dados experimentais do material produzido na síntese S6-T60pH12t6 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autora, 2022

A alta capacidade adsorvativa nos tempos iniciais pode ser explicada devido a área superficial e consequentemente pela disponibilidade dos sítios ativos para o processo adsorvativo, com o tempo ocorre o declínio da taxa de adsorção, provavelmente devido ao fato da progressiva ocupação dos sítios ativos e a cobertura da área de superfície. Finalmente, com a maioria dos sítios bloqueados, a quantidade de adsorvato desorvido está em equilíbrio com a quantidade de adsorvato adsorvida na superfície do material, levando a condição de equilíbrio (QUINTELA et al., 2020) (SILVA et al., 2021).

Foi observado que quanto maior a concentração da solução contendo o corante Verde Malaquita, maior foi a taxa de adsorção do material em estudo. Este fato, provavelmente aconteceu porque em concentrações maiores há mais moléculas livres de corante em solução

para ocupar os locais disponíveis no material adsorvente (LINS et al., 2020) (QUINTELA et al., 2020).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na sua forma não linear. Os ajustes realizados, bem como os dados experimentais estão representados na Figura 25. Os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos modelos, bem como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e do erro médio relativos (ARE) estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Parâmetros cinéticos do material produzido na síntese 6.

| <b>Modelo</b>  | <b>10 mg L<sup>-1</sup></b> | <b>50 mg L<sup>-1</sup></b> | <b>100 mg L<sup>-1</sup></b> |
|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| <b>q<sub>e</sub>experimental</b>                       | <b>4,49</b>                 | <b>25,10</b>                | <b>41,97</b>                 |
| <b>PPO</b>   |                             |                             |                              |
| q1 (mg g <sup>-1</sup> )                               | 4,1778                      | 23,2179                     | 37,9075                      |
| k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                    | 0,0523                      | 0,0303                      | 0,0609                       |
| R <sup>2</sup>   | 0,940                       | 0,918                       | 0,844                        |
| ARE (%)  | 10,05                       | 13,71                       | 12,75                        |
| <b>PSO</b>   |                             |                             |                              |
| q2 (mg g <sup>-1</sup> )                               | 4,5441                      | 25,703                      | 40,534                       |
| k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 0,0179                      | 0,0017                      | 0,0027                       |
| R <sup>2</sup>   | 0,986                       | 0,964                       | 0,927                        |
| ARE (%)  | 4,96                        | 8,82                        | 9,38                         |

Fonte: Autora, 2022

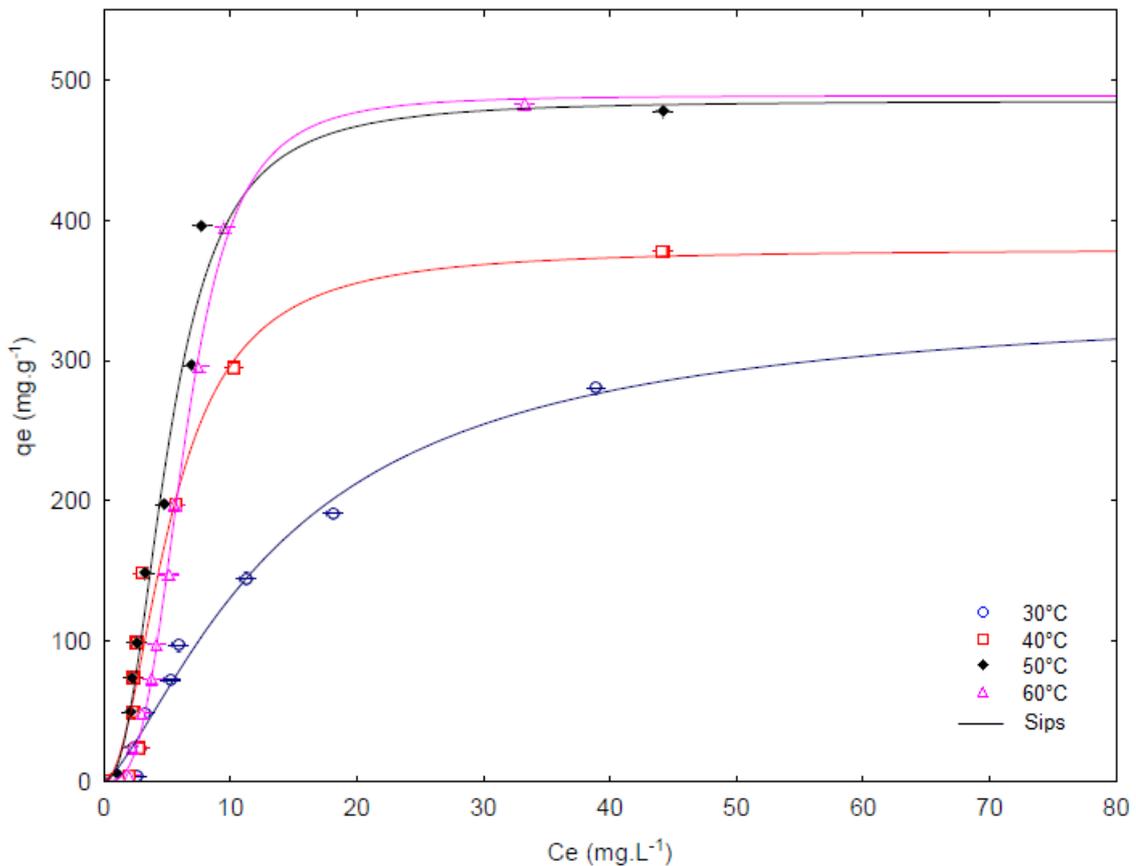
Comparando os resultados obtidos, tem-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados obtidos experimentalmente foi o de pseudo-segunda ordem. Primeiramente a quantidade adsorvida experimental ficou mais próxima do valor predito pelo modelo, posteriormente apresentou o coeficiente de determinação que mais se aproximou da unidade e por fim, apresentou os menos valores para o erro médio relativo (ARE). Portanto, o processo de adsorção deve seguir o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Este modelo considera que no fenômeno de adsorção, a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número total de sítios livres, porém não é possível estabelecer um mecanismo uma vez que este fenômeno é de grande complexidade, fazendo-se necessária a avaliação de estudos de equilíbrio e termodinâmico (LI et al., 2020)(ABBASI et al., 2021).

Os pequenos desvios relativos aos valores de  $q_e$  em comparação aos obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem podem ser atribuídos a possíveis erros na obtenção dos valores experimentais (SEFTEL et al., 2018).

#### 5.2.4. Isotermas de adsorção

A obtenção da isoterma permite estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Os estudos de equilíbrio foram realizados nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60° C, onde os resultados experimentais, bem como o modelo que melhor ajustou estes dados, estão representados na Figura 26.

Figura 26: Isotermas de adsorção do Verde Malaquita pelo material produzido na síntese 6, ajustada pelo modelo de Sips.



Fonte: Autora, 2022

Os dados experimentais referentes a relação entre a concentração de corante e a capacidade de adsorção no equilíbrio, foram ajustados aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips na sua forma não linear e são demonstrados na Tabela 23.

Tabela 23: Parâmetros isotérmicos da síntese S6-T60pH12t6, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

| <b>Modelos</b>   |   | <b>30°C</b> | <b>40°C</b> | <b>50°C</b> | <b>60°C</b> |
|------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Langmuir         | <b><math>K_L</math> (L. mg<sup>-1</sup>)</b>                                    | 0,0309      | 0,0857      | 0,0951      | 0,0499      |
|                  | <b><math>q_{max}</math> (mg. g<sup>-1</sup>)</b>                                | 520,97      | 503,79      | 634,07      | 829,03      |
|                  | <b><math>R^2</math></b>   | 0,97        | 0,87        | 0,87        | 0,85        |
|                  | <b>ARE</b>  | 117,05      | 223,5       | 165,2       | 222,01      |
|                  | <b>AIC</b>  | 54,6        | 81,02       | 94,3        | 95,99       |
| Freundlich       | <b>n</b>  | 1,42        | 1,96        | 2,014       | 1,531       |
|                  | <b><math>K_F</math> [(mg. L<sup>-1</sup>)(L. g<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]</b> | 22,68       | 58,92       | 80,31       | 54,16       |
|                  | <b><math>R^2</math></b>   | 0,95        | 0,79        | 0,76        | 0,79        |
|                  | <b>ARE</b>  | 138,97      | 254,36      | 225,3       | 248,2       |
|                  | <b>AIC</b>  | 59,76       | 85,87       | 100,7       | 99,74       |
| Redlich-Peterson | <b><math>K_R</math></b>   | 3,839       | 31,2        | 8,502       | 15,152      |
|                  | <b><math>\alpha_R</math> (L. mg<sup>-1</sup>)<sup>β</sup></b>                   | -0,54       | 0,0004      | -0,34       | -0,17       |
|                  | <b><math>\beta_R</math></b>   | 0,000001    | 2,3109      | 0,000023    | 0,000032    |
|                  | <b><math>R^2</math></b>   | 0,86        | 0,92        | 0,34        | 0,62        |
|                  | <b>ARE</b>  | 76,53       | 185,73      | 63,57       | 107,46      |
| Sips             | <b>AIC</b>  | 73,83       | 80,8        | 115,84      | 110,01      |
|                  | <b><math>K_s</math> (L. mg<sup>-1</sup>)</b>                                    | 0,0244      | 0,0325      | 0,0197      | 0,0034      |
|                  | <b><math>q_{ms}</math> (mg. g<sup>-1</sup>)</b>                                 | 343,10      | 379,61      | 485,54      | 572,84      |
|                  | <b><math>m_s</math></b>   | 1,402       | 2,041       | 2,39        | 2,864       |
|                  | <b><math>R^2</math></b>   | 0,98        | 0,94        | 0,98        | 0,99        |
|                  | <b>ARE</b>  | 86,5        | 138,53      | 34,95       | 33,58       |
|                  | <b>AIC</b>  | 55,73       | 78,51       | 78,92       | 48,67       |

De acordo com os resultados obtidos, o aumento da temperatura favoreceu a adsorção do Verde Malaquita, indicando um processo endotérmico (DOS SANTOS et al., 2019). Fazendo uma análise da Tabela 23, é possível prever que o modelo de Sips descreve da melhor forma a isoterma de adsorção, este fato é confirmado de acordo com os valores de  $R^2$  que mais se aproximam da unidade, quando comparados com os outros modelos, bem como com os menores valores do erro médio relativo (ARE) e AIC registrados. Na Figura 26, juntamente com os dados obtidos experimentalmente é possível observar as curvas obtidas pelo ajuste ao modelo de Sips.

Os ajustes apresentados pelos demais modelos revelam valores muito elevados de ARE e AIC, confirmando que o melhor ajuste é proposto por Sips, outro fato interessante é que os valores de  $q_{máx}$  do modelo de Sips estão mais próximos dos valores experimentais. A isoterma de Sips consiste numa combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo semelhante a Freundlich para concentrações baixas de poluente e a Langmuir, para concentrações elevadas de concentração do adsorvato e está associada a isotermas do tipo S onde a afinidade adsorvente-adsorvato é baixa, então o processo de adsorção é mais efetivo em altas concentrações (QUINTELA et al., 2020).

De acordo com a classificação das isotermas de adsorção sólido-líquido, é possível sugerir sobre como ocorre o processo de adsorção. Segundo a classificação proposta por Giles (1974), as isotermas são do tipo S2, as isotermas do tipo S, ou seja, sigmoidal, apresentam uma curvatura inicial para cima, pois sugere que as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvente e solvente-adsorvente, o subgrupo 2, indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente de que pelas moléculas que já foram adsorvidas.

### 5.2.5. Parâmetros termodinâmicos

Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, os valores de  $K_e$  foram estimados a partir dos parâmetros de melhor ajuste do modelo isotérmico, que neste caso foi o modelo proposto por Sips. A Tabela 24 resume os valores referentes aos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ) calculados.

Tabela 24 - Parâmetros Termodinâmicos

|           | $\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |                 |                 |                 | $\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--|-----------------|-----------------|-----------------|--|--|
| Verde     | <b>303,15 K</b>                          | <b>313,15 K</b> | <b>323,15 K</b> | <b>323,15 K</b> |  |  |
| Malaquita | -29,819                                  | -32,324         | -32,64          | -28,817         | 12,614                                   | 0,141                                    |

Fonte: Autora, 2022

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  obtidos para todas as temperaturas indicam que a adsorção do corante Verde Malaquita em partículas de ZnAl, ocorre de forma espontânea e viável, indicando também que a reação se torna mais favorável com o aumento da temperatura (ZUBAIR et al. 2021). O valor positivo de  $\Delta H^\circ$  indica que o processo é endotérmico, enquanto sua magnitude sugere adsorção física, como interações de Wan der Waals, que ocorre em  $\Delta H^\circ < 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  com possibilidade de adsorção multicamada (DOS SANTOS et al., 2019)

O valor positivo de  $\Delta S^\circ$ , indica que pode ter ocorrido mudanças estruturais na superfície do material adsorvente, tendendo a aumentar o valor da entropia (MOHAN; SINGH, 2002, FU et al., 2015; MA et al., 2012; QIAN et al., 2010; SILVA et al., 2017, (ABBASI et al., 2021). ZUBAIR et al. (2021).

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho os materiais sintetizados de acordo com as condições estabelecidas pelo planejamento experimental fatorial  $2^3$ , com triplicata no ponto central, a fim de estudar o impacto da variação das condições de síntese, na capacidade adsortiva, bem como características dos materiais produzidos, foi realizada de forma eficiente como mostra as caracterizações realizadas.

De acordo com os padrões de DRX, todas os materiais produzidos indicam a formação de estruturas cristalinas e exibem reflexões características de materiais em camadas. Os materiais sintetizados em pH 12 exibiram maior intensidade de reflexão (003), indicando um melhor empilhamento das camadas, confirmando que o pH na reação de síntese tem grande impacto na formação das camadas. Para as sínteses realizadas em pH igual ou maior que 10 foi possível observar a formação da fase secundária ZnO.

A morfologia dos materiais, investigada através do MEV, mostra que houve a formação de estrutura lamelar, embora para alguns materiais é possível observar partículas mais irregulares. As plaquetas hexagonais podem ser atribuídas às folhas semelhantes a brucita e os nano bastões atribuídos a fase secundária ZnO, já detectada pelo DRX. As análises termogravimétricas, bem como de FTIR, demonstram padrões que corroboram com estudos encontrados na literatura para os materiais sintetizados.

As análises de BET, indicam a formação de materiais mesoporosos, com isotermas de adsorção – dessorção de  $N_2$ , do tipo IVa, onde o comportamento de adsorção é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato, com destaque para os materiais S2-T20pH12t6, S4-T20pH12t24, S6-T60pH12t6, S8-T60pH12t24, S9-T40pH10t15, S10-T40pH10t15 e S11-T40pH10t15, que possuem histerese do tipo H3, normalmente atribuídas a partículas que se assemelham a placas.

O teste de afinidade preliminar realizado com o corante Verde Malaquita indica que os materiais produzidos possuem significativa capacidade adsortiva, com destaque para o material sintetizado com as características definidas pela síntese S6-T60pH12t6, onde pH é igual a 12, o tempo de reação equivale a 6 horas, numa temperatura de 60°C, que apresentou o maior percentual de remoção, fato este determinante para que o estudo adsortivo fosse feito com este material.

De acordo com as repostas analisadas pelo planejamento experimental fatorial  $2^3$ , sendo elas: percentual de remoção do corante, área superficial, tamanho do cristalito e potencial de carga zero. O pH é o efeito mais significativo, em seu nível superior, os seja, igual a 12, para todas as repostas estudadas. O tempo é o segundo efeito mais significativo no seu nível inferior, seis horas, com exceção para a área superficial, onde a temperatura em seu nível inferior,  $20^{\circ}\text{C}$  é o segundo efeito mais significativo. A temperatura se apresentou como o efeito menos significativo quando comparado aos demais e em seu nível superior para percentual de remoção e tamanho do cristalito. As repostas analisadas no planejamento experimental fatorial  $2^3$  são características importantes quando se procura um bom material adsortivo. Desse modo, sugere-se que o pH de síntese deve receber atenção especial quando se deseja produzir um bom adsorvente, no caso do HDL estudado, corroborando com as caracterizações obtidas dos materiais sintetizados, onde a síntese S6-T60pH12t6, se encaixa como melhor material adsortivo e estrutura de HDLs mais fiel se comparada com a literatura. Vale salientar que todas as conclusões obtidas são válidas apenas para as faixas de efeitos analisadas. Tendo em vista que o material produzido pela síntese S6-T60pH12t6 apresentou – se como um bom adsorvente, este foi escolhido para aplicação no processo adsortivo.

Por meio dos estudos cinéticos foi possível predizer que o tempo de equilíbrio do processo adsortivo foi de 240 minutos, obtendo um percentual de remoção de aproximadamente 97%. O modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor descreveu o fenômeno de adsorção, sendo um mecanismo baseado em múltiplas etapas, também foi possível observar que quanto maior a concentração do poluente, maior a capacidade adsortiva do material.

Com relação aos estudos de equilíbrio, a isoterma de Sips foi a que melhor representou os dados experimentais para todas as temperaturas estudadas, prevendo que a capacidade de adsorção do material se dá em monocamada em altas concentrações de adsorvato, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de  $572,84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  à  $60^{\circ}\text{C}$ . Os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo de adsorção do corante é endotérmico, ocorre de forma espontânea e é favorável ao aumento da temperatura.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar os testes de regeneração do material adsorvente S6- T60pH12t6, para avaliar sua reutilização.
- Utilizar o adsorvente S6- T60pH12t6 em experimentos de coluna de leito fixo para verificar o processo de adsorção contínua.
- Fazer testes em efluentes reais, visando uma possível aplicação industrial.
- Avaliar os materiais na remoção de outros poluentes.
- Estudar a adsorção em sistemas contendo mais de um adsorbato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M. et al. Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green. **Applied Clay Science**, v. 203, n. June 2020, p. 105946, 2021.

ABDERRAZEK, K.; SRASRA, F.; SRASRA, E. Applied Clay Science Synthesis and characterization of [ Zn – Al ] LDH : Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 229–235, 2016.

ABDERRAZEK, K.; SRASRA, N. F.; SRASRA, E. Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters Kaouther Abderrazek,. p. 346–353, 2017.

AMIR, M. et al. A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption Mir. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 138863, 2020.

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, 2016a.

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, n. JANUARY, p. 133–142, 2016b.

BENÍCIO, L. P. . **HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO MATRIZES HOSPEDEIRAS DE FOSFATO E COMO FONTE DE FÓSFORO PARA PLANTAS.** [s.l: s.n.].

BERNABEU, A. et al. Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 65–72, 2012.

BEZERRA, J. K. A. Remoção de benzeno e tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico. 2017.

BONETTO, L. R. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR UM RESÍDUO SÓLIDO DA INDÚSTRIA DO SUCO DE MAÇÃ.** , 2016.

BOOKER, N. A. et al. Sewage Clarification with Magnetite Particles. p. v.123,1703-1712, 1991.

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, 1938.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, n. June 2018, p. 494–506, 2019.

CHEN, S. et al. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 2, p. 194–200, 2009.

CIOCARLAN, R. G. et al. Novel magnetic nanocomposites containing quaternary ferrites systems  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{M}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (M = Ni, Cu, Mn, Mg) and  $\text{TiO}_2$ -anatase phase as photocatalysts for wastewater remediation under solar light irradiation. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 230, n. January, p. 1–7, 2018.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 1–8, 1998.

DOS SANTOS, G. E. DE S. et al. Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 2021.

DOS SANTOS, K. J. L. et al. *Wodyetia bifurcata* biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. **Bioresource Technology**, v. 293, n. August, p. 122093, 2019.

DOS SANTOS LINS, P. V. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, p. 31804–31811, 2019.

DOTTO, G. L. et al. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 13–21, 2013.

EL ALOUANI, M. et al. Synergetic influence between adsorption and photodegradation of Rhodamine B using synthesized fly ash based inorganic polymer. **Surfaces and Interfaces**,

v. 24, n. November 2020, 2021.

ELMOUBARKI, R. et al. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: Preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 3, p. 271–283, 2017.

ELTAWEL, A. S. et al. Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 3, p. 1253–1263, 2020.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849–854, 2004.

FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. A, p. 358–471, 1906.

FU, J. et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 53–61, 2015.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

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, 2018.

GIL, J. J. et al. Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H<sub>2</sub> production by photocatalysis. **Renewable Energy**, v. 145, p. 124–132, 2020.

HIJAB, M. et al. Minimizing adsorbent requirements using multi-stage batch adsorption for malachite green removal using microwave date-stone activated carbons. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 167, n. February 2020, p. 108318,

2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.

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, 2017.

IWASAKI, T. et al. Simple and rapid synthesis of Ni-Fe layered double hydroxide by a new mechanochemical method. **Applied Clay Science**, v. 58, p. 120–124, 2012.

JIA, Y. et al. A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 567, n. January, p. 278–287, 2019.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

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

LI, M. et al. Uniformly coating ZnAl layered double oxide nanosheets with ultra-thin carbon by ligand and phase transformation for enhanced adsorption of anionic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, n. February, p. 122766, 2020.

LIMA, D. R. Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom. p. 5–7, 2017.

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, n. October,

2020.

LOBO-SÁNCHEZ, M. et al. ZnAl layered double hydroxides impregnated with eucalyptus oil as efficient hybrid materials against multi-resistant bacteria. **Applied Clay Science**, v. 153, n. October 2017, p. 61–69, 2018.

LV, L. et al. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. **Water Research**, v. 41, n. 7, p. 1534–1542, 2007.

MA, J. et al. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. **Dyes and Pigments**, v. 93, n. 1–3, p. 1441–1446, 2012.

MEILI, L. et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 141, p. 60–71, 2019a.

MEILI, L. et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 168, n. May 2018, p. 11–20, 2019b.

MILAGRES, L. M. PREPARO E AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE CÁLCIO E ALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE COBRE(II), NÍQUEL(II), ZINCO(II) E CROMO(VI) DE SOLUÇÃO AQUOSA. n. Ii, 2015.

MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.

MIYAH, Y. et al. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, n. March, p. 74–81, 2018.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse F an agricultural waste \$. v. 36, p. 2304–2318, 2002.

MOURID, E. H. et al. Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 168, n. September 2018, p. 87–95, 2019.

MURESEANU, M. et al. Different routes of MgAl-LDH synthesis for tailoring the adsorption of Pb(II) pollutant from water. **Comptes rendus - Chimie**, v. 25, p. 281–292, 2022.

MURRAY, K. E.; THOMAS, S. M.; BODOUR, A. A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 12, p. 3462–3471, 2010.

NETO, L. “ SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR : EFEITOS DO PROCESSO DE SECAGEM ”. 2020.

OTURAN, M. A. et al. Oxidation pathways of malachite green by Fe<sup>3+</sup>-catalyzed electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 244–254, 2008.

PANPLADO, K. et al. Rapid removal and efficient recovery of tetracycline antibiotics in aqueous solution using layered double hydroxide components in an in situ-adsorption process. **Crystals**, v. 9, n. 7, 2019.

PÉREZ-ESTRADA, L. A. et al. Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: Kinetic and toxicity of the transformation products. **Chemosphere**, v. 70, n. 11, p. 2068–2075, 2008.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 2529–2536, 2001.

PERGHER, S. B. C. COMPÓSITOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM HIDROTALCITAS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ANIÔNICOS EM ÁGUA. v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.

QIAN, W. et al. Studies of equilibrium, kinetics simulation and thermodynamics of cAMP adsorption onto an anion-exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 907–915, 2010.

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

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Conservation of order, disorder, and “crystallinity” during anion-exchange reactions among Layered Double Hydroxides

(LDHs) of Zn with Al. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 13, p. 3411–3418, 2007.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024, 1959.

REIS, M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas. 2009.

RIBAS, M. C. **REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS - ESTUDOS EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO.** , 2016.

RODRIGUEZ-RIVAS, F. et al. Cr<sup>3+</sup> substituted Zn-Al layered double hydroxides as UV–Vis light photocatalysts for NO gas removal from the urban environment. **Science of the Total Environment**, v. 706, p. 136009, 2020.

ROUAHNA, N. et al. Zn-Al layered double hydroxide: Synthesis, characterization and application for orthophosphates ions adsorption in aqueous medium. **Materials Research Express**, v. 7, n. 4, 2020.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications.** San Diego - USA: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, M. D. **Principles of adsorption and adsorption processes.** , 1984.

SANTAMARÍA, L. et al. Progress in the removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution using layered double hydroxides as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104577, 2020a.

SANTAMARÍA, L. et al. Saline slag waste as an aluminum source for the synthesis of Zn–Al–Fe–Ti layered double-hydroxides as catalysts for the photodegradation of emerging contaminants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 843, p. 156007, 2020b.

SCHIMMEL, D. Adsorção Dos Corantes Reativos Azul 5G E Azul Turquesa Qg Em Carvão Ativado Comercial. **Dissertação de Mestrado**, p. 99, 2008.

SEFTEL, E. M. et al. Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1–3, p.

296–304, 2008.

SEFTEL, E. M. et al. Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 165, n. August, p. 234–246, 2018.

SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

SENAPATI, S. et al. Layered double hydroxides as effective carrier for anticancer drugs and tailoring of release rate through interlayer anions. **Journal of Controlled Release**, v. 224, n. 3, p. 186–198, 2016.

SEPEHR, M. N. et al. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 611–623, 2017.

SHAN, R.-R. et al. Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO<sub>3</sub>- and magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al-CO<sub>3</sub>-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 42–49, 2015.

SILVA, A. F. DA; DUARTE, J. L. DA S.; MEILI, L. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. **Separation and Purification Technology**, v. 264, n. November 2020, 2021.

SILVA, S. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Efficient adsorption of dyes by  $\gamma$ -alumina synthesized from aluminum wastes : Kinetics , isotherms , thermodynamics and toxicity assessment. v. 9, n. August, 2021.

SILVA, T. S. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–11, 2017.

SILVA, T. S. et al. A facile synthesis of MgAl/layered double hydroxides from aluminum wastes. **Materials Letters**, v. 324, n. June, p. 0–4, 2022.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell : batch and fixed bed studies. v. 225, p. 13–28, 2008.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Iodide removal using LDH technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 300–309, 2016.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

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, 2019.

VIEIRA, A. D. C.; PRETO, O. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. 2009.

WEBER, C. T.; FOLETTO, E. L.; MEILI, L. Removal of tannery dye from aqueous solution using papaya seed as an efficient natural biosorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 2, 2013.

WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 823–827, 2006.

YASAEI, M. et al. Synthesis and characterization of ZnAl-NO<sub>3</sub> (-CO<sub>3</sub>) layered double hydroxide: A novel structure for intercalation and release of simvastatin. **Applied Surface Science**, v. 467–468, n. October 2018, p. 782–791, 2019.

YU, J.; ZHU, Z. Mg – Fe layered double hydroxide assembled on biochar derived from rice husk ash: facile synthesis and application in efficient removal of heavy metals. p. 24293–24304, 2018.

ZHANG, Y. et al. Utilization of NaP zeolite synthesized with different silicon species and NaAlO<sub>2</sub> from coal fly ash for the adsorption of Rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, n. February, p. 125627, 2021.

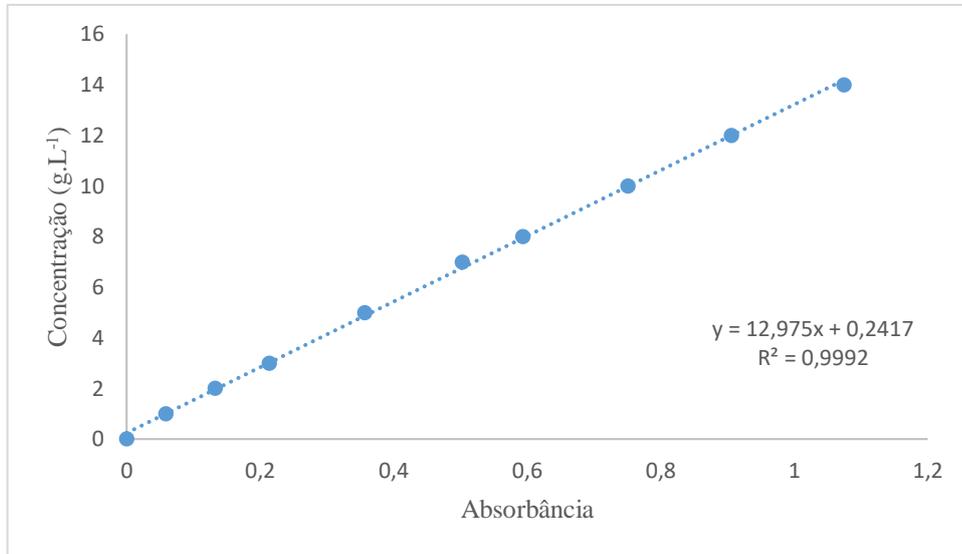
ZUBAIR, M. et al. Journal of Pre of. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 127879, 2021.

ZÜMREOĞLU-KARAN, B.; AY, A. Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, v. 66, n. 1, p. 1–10, 2012.

## APÊNDICE

Apêndice A- Curva de calibração do Corante Verde Malaquita em solução aquosa.

Figura 27: Curva de calibração do corante Verde Malaquita.



Fonte: Autora (2022)