

DANIELY CARLOS HENRIQUE

**HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR ZnAl COM PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Maceió – AL

2024

DANIELY CARLOS HENRIQUE

**HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR ZnAl COM PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química

Orientador: prof. Dr. Lucas Meili

Coorientadora: prof^ª. Dra. Simoni Margareti P. Meneghetti

Maceió

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

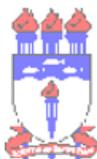
H519h Henrique, Daniely Carlos.
Hidróxido duplo lamelar ZnAl com pontos quânticos de carbono : síntese, caracterização e aplicação / Daniely Carlos Henrique. – 2024.
121 f. il. : figs.; tabs. color.

Orientador: Lucas Meili.
Co-orientadora: Simoni Margareti P. Meneghetti.
Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 91-104.
Anexos: f. 104-121.

1. Carbono - Pontos quânticos. 2. Remoção de corante. 3. Adsorção. 4. Contaminantes emergentes. 5. Purificação da água. I. Título.

CDU:66.0



ATA DA 9ª DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Em sessão pública, nas dependências do CTEC, às 09 horas e 31 minutos do dia onze de março do ano de dois mil e vinte e quatro, foi realizada a defesa da Tese de Doutorado de **Daniely Carlos Henrique** tendo como título: “**COMPÓSITO CQD-HDL PARA REMOÇÃO DE CORANTE CATIONICO EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA ADSORÇÃO**”, como requisito parcial para obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**, na área de concentração “**Desenvolvimento e Pesquisa de Processos Regionais**”. A Banca Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador – PPGEQ/UFAL), Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão (PPGEQ/UFAL), Prof. Dr. Livia Maria de Oliveira Ribeiro (PPGEQ/UFAL), Prof. Dr. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (PPGEQ/UFAL), Prof. Dr. Camila Braga Domelas (ICF/UFAL), Prof. Dr. Daniel Pinto Fernandes (CTEC/UFAL) e Prof. Dr. Alexandre Urban Borbely (ICBS/UFAL). A discente realizou a apresentação da Tese e após arguição da banca, em reunião confidencial, a Banca Examinadora, com base no Regimento Interno, decidiu por:

APROVAR

APROVAR CONDICIONALMENTE, mediante o atendimento das alterações sugeridas pela Banca Examinadora, constantes do campo Observações desta Ata e/ou do parecer em anexo.

REPROVAR, conforme parecer circunstanciado, registrado no campo Observações desta Ata e/ou em documento anexo, elaborado pela Banca Examinadora.

Observações da Banca Examinadora (caso não existam, anular o campo):

A concessão do Título está condicionada à entrega dos exemplares finais da Tese, bem como o cumprimento de todos os requisitos dispostos no Regimento Geral do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFAL e do Regulamento Geral dos Programas de Pós-Graduação “*Stricto Sensu*” da UFAL.

Nada mais havendo a tratar, o(a) senhor(a) Presidente declarou encerrada a sessão de Defesa, sendo a presente Ata lavrada e assinada pelos(as) senhores(as) membros da Banca Examinadora e pelo(a) discente, atestando ciência do que nela consta. Esta Ata de Defesa somente poderá ser utilizada como comprovante de titulação se apresentada junto à declaração do PPGEQ/UFAL informando que não há pendências atividades acadêmicas.

Em 11 de março de 2024.

Prof. Dr. Lucas Meili

(Orientador – PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
LUCAS MEILI
Data: 12/03/2024 09:16:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão

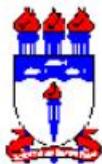
(PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
RODOLFO JUNQUEIRA BRANDAO
Data: 13/03/2024 18:13:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Livia Maria de Oliveira Ribeiro

(PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
LIVIA MARIA DE OLIVEIRA RIBEIRO
Data: 13/03/2024 19:44:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PPGEQ UFAL
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

Prof. Dr. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (PPGEQ/UFAL)



Documento assinado digitalmente

SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI

Data: 13/03/2024 17:55:48-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Camila Braga Dornelas

(ICF/UFAL)



Documento assinado digitalmente

CAMILA BRAGA DORNELAS

Data: 14/03/2024 07:00:23-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Pinto Fernandes

(CTEC/UFAL)



Documento assinado digitalmente

DANIEL PINTO FERNANDES

Data: 14/03/2024 09:42:26-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alexandre Urban Borbely

(ICBS/UFAL)



Documento assinado digitalmente

ALEXANDRE URBAN BORBELY

Data: 14/03/2024 09:49:01-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Daniely Carlos Henrique

(Discente)



Documento assinado digitalmente

DANIELY CARLOS HENRIQUE

Data: 14/03/2024 10:02:34-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as possibilidades concedidas.

À minha Família pelo carinho;

Meus pais (José e Nazaré), meus irmãos (Diogo e Douglas) e minhas irmãs (Dayse e Deijna) que são muito importantes na minha vida e que sempre me apoiaram e ajudaram em todos os momentos;

Ao meu namorado Florisval pela compreensão, apoio, carinho e amor nessa reta final;

Aos meus amigos do Laboratório de Processos (LaPro): Ana, Társsi, Polly, Rafa, Kleber. Em especial ao Danilo pela ajuda, carinho e orientação e a Tarsi, Lari Farias, Lari Arruda e Amanda pelo carinho com palavras amigas em momentos tão difíceis.

Aos amigos do GCAR (Igor, Alson, Laura, Bianca, Evy, Glória e Rayssa), pelo carinho;

Aos laboratórios parceiros: LSCat (CTEC – UFAL), LASSOP (CTEC – UFAL), LEAP (IQB – UFAL), GCAR (IQB-UFAL) e LabMic (IF – UFG);

Ao meu orientador (prof Lucas), por ter sempre me acolhido, pela confiança, orientações, respeito, amizade, paciência e sua disposição em compreender minhas limitações durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha coorientadora (prof^a Simoni), por suas orientações, apoio, acolhimento, disposição e disponibilização de materiais e equipamentos importantes na realização deste trabalho.

RESUMO

Este estudo tem como objetivo avaliar a influência da adição do ponto quântico de carbono (CQD) ao ZnAl/hidróxido duplo lamelar, como nas características físico-químicas (CQD), e sua potencial aplicação no tratamento de água. Como forma de estudo e comparação, foram sintetizados dois materiais pelo método de coprecipitação, HDL/ZnAl e o compósito HDL/ZnAl-CQD. Esses materiais foram submetidos a caracterizações usando diversas técnicas analíticas, incluindo Difração de raios X (DRX), Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman (RAMAN), Microscopia de eletrônica de varredura (MEV), Ponto de carga zero (pH_{pzc}) e Microscopia de eletrônica de Transmitância (MET). Os resultados mostraram que tanto o HDL/ZnAl quanto o compósito HDL/ZnAl-CQD foram bem sintetizados. O compósito possui estruturas mesoporosas, com valores de área superficial de 40,96 m²/g, volume e tamanho de poro de 0,21 cm³/g, 16,78 nm, respectivamente. O Raman indicou a formação da estrutura de grafite, atribuído ao plano sp². As imagens obtidas por MEV mostraram um material com uma superfície com camada branca e estruturas de formatos irregulares e de tamanhos variados. O pH_{pzc} resultou no valor de 5,07. A imagem de MET retratou placas com formas hexagonais e a representação de lamelas típica de estruturas de HDLs. A eficiência do HDL/ZnAl-CQD como adsorvente de corantes, fármacos e do herbicida 2,4 D em soluções aquosas também foi avaliada. Dentre os poluentes estudados, o Azul de metileno (AM) foi escolhido como poluente modelos. Os testes cinéticos mostraram fenômenos de adsorção rápida, que atingiram o equilíbrio entre 45 e 145 min. Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo de pseudo primeira-ordem, com capacidades de adsorção no equilíbrio de 6,50 e 8,00 mg.g⁻¹ para concentrações iniciais de adsorvato de 25 e 50 mg.L⁻¹, respectivamente. As isotermas apresentaram comportamento similar ao modelo de Liu, caracterizado que o adsorvente HDL/ZnAl-CQD é heterogêneo pela existência de diferentes sítios ativos e com diferentes energias livres. Os dados termodinâmicos indicaram que a adsorção do AM pelo adsorvente é um processo físico, exotérmico, espontâneo e organizado. Testes experimentais adicionais indicaram que o aumento da força iônica desfavoreceu a adsorção de AM no adsorvente selecionado. A regeneração do adsorvente com adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) mostrou uma eficiência significativa no desempenho após 6 ciclos de adsorção/dessorção, pois teve uma redução de adsorção de aproximadamente 20% até sexto ciclo. Após os testes com diferentes matrizes aquosas, o adsorvente apresentou melhor adsorção com o AM em solução com água deionizada, chegando a ser adsorvido a um percentual de 59,04%. No geral, este estudo destaca as aplicações potenciais do compósito HDL/ZnAl-CQD no tratamento de águas residuais. A síntese bem-sucedida do adsorvente HDL/ZnAl-CQD fornece informações valiosas para o desenvolvimento de compósitos funcionais personalizados para a remoção de vários poluentes de soluções aquosas.

Palavras-Chave: pontos quânticos de carbono; remoção de corante; adsorção; contaminantes emergentes; tratamento de água.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the influence of adding the carbon quantum dot (CQD) to ZnAl/lamellar double hydroxide, as well as on the physicochemical characteristics (CQD), and its potential application in water treatment. As a form of study and comparison, two materials were synthesized using the coprecipitation method, HDL/ZnAl and the HDL/ZnAl-CQD composite. These materials were subjected to characterizations using various analytical techniques, including X-ray diffraction (XRD), Nitrogen adsorption by the Brunauer, Emmett and Teller method (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (RAMAN), Scanning Electron Microscopy (SEM), Zero Charge Point (pHPZC) and Transmittance Electron Microscopy (TEM). The results showed that both HDL/ZnAl and HDL/ZnAl-CQD composite were well synthesized. The composite has mesoporous structures, with surface area values of 40.96 m²/g, pore volume and size of 0.21 cm³/g, 16.78 nm, respectively. Raman indicated the formation of the graphite structure, attributed to the sp² plane. The images obtained by SEM showed a material with a surface with a white layer and structures of irregular shapes and varying sizes. pHPZC resulted in a value of 5.07. The TEM image depicted plates with hexagonal shapes and the representation of lamellae typical of HDL structures. The efficiency of HDL/ZnAl-CQD as an adsorbent for dyes, drugs and the herbicide 2,4 D in aqueous solutions was also evaluated. Among the pollutants studied, methylene blue (AM) was chosen as a model pollutant. Kinetic tests showed rapid adsorption phenomena, which reached equilibrium between 45 and 145 min. The experimental data obtained were fitted to the pseudo first-order model, with equilibrium adsorption capacities of 6.50 and 8.00 mg.g⁻¹ for initial adsorbate concentrations of 25 and 50 mg.L⁻¹, respectively. The isotherms showed behavior similar to Liu's model, characterized by the fact that the HDL/ZnAl-CQD adsorbent is heterogeneous due to the existence of different active sites and with different free energies. The thermodynamic data indicated that the adsorption of AM by the adsorbent is a physical, exothermic, spontaneous and organized process. Additional experimental tests indicated that increasing ionic strength disfavored AM adsorption on the selected adsorbent. The regeneration of the adsorbent with the addition of hydrogen peroxide (H₂O₂) showed significant performance efficiency after 6 adsorption/desorption cycles, as it had an adsorption reduction of approximately 20% until the sixth cycle. After tests with different aqueous matrices, the adsorbent showed better adsorption with AM in solution with deionized water, reaching a percentage of adsorption of 59.04%. Overall, this study highlights the potential applications of HDL/ZnAl-CQD composite in wastewater treatment. The successful synthesis of HDL/ZnAl-CQD adsorbent provides valuable information for the development of customized functional composites for the removal of various pollutants from aqueous solutions.

Keywords: carbon quantum dots; dye removal; adsorption; emerging contaminants; water treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática das estruturas dos HDLs.....	19
Figura 2 – Esquema representando os possíveis politipos para os Hidróxidos Duplos Lamelares	20
Figura 3 – Representação de nanomateriais de carbono.....	25
Figura 4 – Representação de uma possível estrutura química dos CQDs.....	27
Figura 5 – Representação dos tipos de sínteses de CQDs	28
Figura 6 – Representação do ensaio de fosfato com base na fluorescência da sonda de CQDs dopada com Eu^{3+}	30
Figura 7 – Mecanismos de adsorção: (1) difusão das moléculas de adsorvato através da solução, (2) adsorção do adsorvato na superfície adsorvente, (3) difusão das moléculas do adsorvato no interior poro	33
Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção.....	36
Figura 9 – Fluxograma de atividades desenvolvidas	48
Figura 10 – Sínteses de pontos quânticos de carbono (CQD)	49
Figura 11 – Metodologias dos compósitos HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD pelo método de coprecipitação	50
Figura 12 – Metodologias dos compósitos HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD pelo método hidrotérmico.....	51
Figura 13 – Resultados obtidos nas análises de difratograma de raios X dos HDL's - HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD	52
Figura 14 – Resultados obtidos nas análises de FT-IR dos HDL's - HDL/ZnAl e HDL/ZnAl- CQD	58
Figura 15 – Espectro Raman para HDL/ZnAl-CQD	59
Figura 16 - Espectro de FTIR HDL/ZnAl-CQD, HDL/ZnAl-CQD impregnado com azul de metileno e C-HDL-CQD após o quinto tratamento com H_2O_2	59.
Figura 17 – Resultados obtidos nas análises micrografia eletrônica de varredura dos HDL's -	60
Figura 18 – Diagrama esquemático da estrutura do C-HDL e imagens de MET altamente ampliadas HDL/ZnAl-CQD 500 nm (A), Imagens de MET altamente ampliadas de um HDL/ZnAl-CQD 20 nm (B), imagens de SAED de HDL/ZnAl-CQD (C)	61
Figura 19 – Curvas de adsorção-dessorção dos materiais HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD pelo método de BET	62

Figura 20 – Resultados obtidos nas análises de ponto de carga zero do - HDL/ZnAl-CQD. .63	63
Figura 21 – Resultados preliminares obtidos para porcentagem de remoção para os corantes selecionados de acordo com o adsorvente HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD 64	64
Figura 22 – Espectro de FTIR HDL/ZnAl-CQD, HDL/ZnAl-CQD impregnado com azul de metileno e HDL/ZnAl-CQD após o quinto tratamento com H ₂ O ₂67	67
Figura 23 – Resultados preliminares obtidos para a porcentagem de fármacos comumente estudados de acordo com HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD72	72
Figura 24 – Influência da concentração da solução de azul de metileno na adsorção em HDL/ZnAl-CQD 74	74
Figura 25 – Influência do pH da solução de azul de metileno na adsorção em HDL/ZnAl-CQD 75	75
Figura 26 – Efeito da dosagem do compósito HDL/ZnAl-CQD na adsorção do azul de metileno 76	76
Figura 27 – Quantidade de azul de metileno adsorvido em HDL/ZnAl-CQD em função do tempo e ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 25$ e 50 mg. L^{-1}).78	78
Figura 28 – Isotermas de adsorção para o azul de metileno e o HDL/ZnAl-CQD e o modelo mais bem ajustado. 79	79
Figura 29 – Efeito da força iônica na remoção de azul de metileno da água por HDL/ZnAl-CQD 84	84
Figura 30 – Efeito da concentração de H ₂ O ₂ (A), Ciclos de regeneração do HDL/ZnAl-CQD em função da concentração de H ₂ O ₂ 86	86
Figura 31 – Percentual de remoção do AM por HDL/ZnAl-CQD em diferentes matrizes 86	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – apresenta algumas características químicas deste corante	45
Tabela 2 – Parâmetros de rede dos compostos - HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD	57
Tabela 3 – Caracterização dos materiais HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD pelo método de BET.	63
Tabela 4 - pH , pka e formulas moleculares dos corantes e fármacos que tiveram interações com os adsorventes , pH_{PCZ} do HDL/ZnAl e do HDL/ZnAl-CQD	71
Tabela 5 – Parâmetros relacionados aos modelos isotérmicos.....	78
Tabela 6 – Parâmetros relacionados aos modelos isotérmicos.....	80
Tabela 7 – Parâmetros relacionados aos modelos isotérmicos Parâmetros termodinâmicos ...	81
Tabela 8 – Valores de pHs das soluções de AM antes e apos a adsorção.....	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens do método de coprecipitação	22
Quadro 2 – Diferença entre a quimissorção e fisissorção.....	32
Quadro 3 – Relação entre o fator de separação e os tipos de isothermas	37
Quadro 4 – Corantes têxteis classificados de acordo com o método de aplicação na fibra.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HDL/ZnAl-CQD	Composito Hidroxido duplolamelar ZnAl com pontos quânticos de carbono pelo metodo de co-precipitação
HDL/ZnAl	Hidroxido duplolamelar ZnAl pelo metodo de co-precipitação
CQD	Pontos quânticos de carbono
DRX	Difração de Raios – X
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
PEs C	Poluentes emergentes
IV	Infravermelho
TGA	Análise Termogravimétrica
λ	comprimento de onda do raio X
$d_{(hkl)}$	distância interplanar entre os planos (hkl)
(hkl)	índices de Miller
a_b	raio de Bohr
ϵ_r	Permissividade relativa
E_g	Gap de energia
δ	Deformação angular no plano
EDX	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Ultravioleta-visível
pH_{PCZ}	pH no potencial de carga zero
BET	isotermas de adsorção de N_2
q	Carga do elétron
BJH	isotermas de dessorção de N_2

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)	18
3.1.1 Estrutura e composição	18
3.1.2 Rotas de Síntese	21
3.1.3 Coprecipitação (pH variável)	21
3.1.4 Sal-óxido	23
3.1.4.1 Precipitação homogênea utilizando hidrólise da ureia.....	23
3.1.5 Troca iônica	23
3.1.6 Reconstrução	23
3.2 Aplicação do Hidróxido Duplo Lamelar como adsorvente	24
3.3 Nanomateriais	24
3.4 Pontos Quânticos de Carbono	26
3.4.1 Tipos de sínteses	27
3.4.2 Funcionalização da superfície dos CQDs.....	28
3.5 Propriedade Óptica dos Pontos Quânticos de Carbono	30
3.5.1 Absorção óptica dos pontos quânticos de carbono	30
3.6 Adsorção	31
3.6.1 Cinética de adsorção	33
3.6.2 Modelo de pseudo-primeira ordem	34
3.6.3 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	34
3.6.4 Isoterma de adsorção.....	35
3.6.5 Isoterma de Langmuir	36
3.6.6 Isoterma de Freundlich.....	37

3.6.7	Isoterma de Liu	37
3.6.8	Isoterma de BET	38
3.6.9	Avaliações estatísticas.....	38
3.7	Parâmetros Termodinâmicos.....	39
3.8	Poluentes emergentes.....	40
3.9	Indústria têxtil.....	41
3.9.1	Corantes	42
3.9.2	Azul de metileno	45
4	METODOLOGIA	48
4.1	Preparação de pontos quânticos de carbono (CQD).....	48
4.2	Sínteses dos Hidróxidos Duplo Lamelares de zinco e alumínio HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD.....	49
4.3	Caracterização do adsorvente.....	50
4.3.1	Difração de raios X (DRX)	51
4.3.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3.3	Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	52
4.3.4	Espectroscopia Raman	52
4.3.5	Microscopia de eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.3.6	Microscopia de eletrônica de Transmitância (MET).....	53
4.3.7	Ponto de carga zero (pHPZC)	53
4.4	Ensaio de adsorção	53
4.4.1	Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção.....	54
4.4.2	Ensaio de força iônica, regeneração e diferentes matrizes	54
4.4.3	Ensaio de regeneração do C-HDL-CQD	54
4.4.4	Adsorção de corantes em matrizes reais e sintéticas	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	Caracterização do adsorvente.....	56
5.1.1	Difração de raios X (DRX)	56
5.1.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	57

5.1.3	Microscopia de eletrônica de varredura (MEV).....	59
5.1.4	Microscopia de eletrônica de Transmitância (MET).....	60
5.1.5	Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	62
5.1.6	Ponto de carga zero (pH _{PZC}).....	63
5.2	Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção	64
5.2.1	Testes preliminares de adsorção.....	64
5.2.2	Efeito da concentração no processo de adsorção	73
5.2.3	Efeito do pH no processo de adsorção	74
5.2.4	Efeito da dosagem do adsorvente no processo de adsorção.....	75
5.3	Ensaio Cinéticos e Isotérmico2.....	76
5.3.1	Cinética de adsorção	76
5.3.2	Isoterma de adsorção.....	79
5.4	Parâmetros termodinâmicos	81
5.5	5.6 Força iônica.....	82
5.6	Regeneração.....	85
5.7	Adsorção de corantes em matrizes reais e sintéticas	86
6	CONCLUSÕES	89
7	REFERÊNCIAS	91
8. ANEXO		109

1 INTRODUÇÃO

Como uma nova classe de materiais de nanocarbono, os pontos quânticos de carbono (CQDs) têm atraído imensa atenção devido à sua natureza distinta, como fácil produção em grande escala, baixo custo, inércia química, fácil funcionalização, pequenos tamanhos de partículas, elevada área superficial, baixa toxicidade e biocompatibilidade adequada (Chen et al., 2021; Zhang et al., 2014). Levando isso em consideração, devido a esses grupos funcionais contendo oxigênio, os CQDs são promissores para se transformarem em um material alternativo utilizado para a remoção de uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos (Shalahuddin Al Ja'farawy *et al.*, 2022; Sharma *et al.*, 2022)

Como uma família de materiais aniônicos em camadas bidimensionais, os hidróxidos duplos em camadas (HDLs) têm atraído atenção significativa devido às suas estruturas flexíveis e adaptabilidade química para diferentes aplicações. As camadas de HDL podem interagir com outros materiais e produzir compósitos 3D com arquiteturas específicas devido à sua carga positiva inerente e ao grupo hidroxila de superfície catiônica. A característica estrutural inerente permite que os HDLs se tornem adsorventes promissores para capturar uma variedade de poluentes aniônicos em soluções aquosas. Uma maneira de aumentar a adsorção do HDL seria combina-lo com outros nanomateriais como CQDs, para produzir HDL com base em compósitos funcionais personalizados (Zhang et al., 2014).

O estudo de Archana et al. (2022) prepararam HDL de Mg-Al intercalado com NO_3^- nanohíbrido de óxido de grafeno e utilizaram-no como adsorvente para remover corante azul de metileno (AM) obtendo capacidade máxima de $187,62 \text{ mg g}^{-1}$. Usando um compósito de Hidróxido Duplo Lamelar de carbono derivado do ZIF-8, foram obtidos uma remoção de sacarina de 498 mg g^{-1} (Xu *et al.*, 2022). A remoção de íons chumbo foi de $94,6 \text{ mg g}^{-1}$ pelo adsorvente à base de carvão ativado dopado com compósitos de magnésio e alumínio-HDL (Khalil *et al.*, 2023). Um compósito MgAl /HDL foi estruturado em nanocristais de celulose e utilizado para remover o antibiótico tetraciclina, obtendo capacidade de $153,3 \text{ mg g}^{-1}$ (Manzar *et al.*, 2023). O óxido metálico de zircônio foi utilizado no revestimento de um compósito tetravalente de Hidroxido Duplo Lamelar (HDL) e como adsorvente para remoção do corante vermelho congo com capacidade de 169 mg g^{-1} (Brahma; Saikia, 2022). O HDL em camadas contendo cobre, ferro e zircônio e o HDL em biocarvão de bambu obtiveram capacidades máximas de 37 e 87 mg g^{-1} , respectivamente, para remoção do herbicida Atrazina (Lartey-Young; Ma, 2022). Utilizando um compósito ternário núcleo-invólucro CS@PANI@HDL obtido a partir do crescimento de placas de HDL sobre camadas de alumínio e magnésio, esse

material obteve uma quantidade adsorvida de diclofenaco sódico de $618,16 \text{ mg g}^{-1}$ (Xu *et al.*, 2021). Por fim, HDL contendo níquel, ferro e zircônio e seus compósitos contendo biocarvão com nanotubos de carbono foram utilizados para remover o corante preto reativo 5 com capacidade de $94,5 \text{ mg g}^{-1}$ (Amin; Alazba; Shafiq, 2022).

Moléculas de corantes orgânicos são amplamente utilizadas em atividades industriais como couro, saúde, têxteis, alimentos e plásticos. Embora esses efluentes gerados passem por tratamento antes de entrar nos compartimentos hídricos, as Estações de tratamentos de águas (ETAs) não removem 100% todos os contaminantes, onde uma pequena fração é lançada nos recursos hídricos. Isto levou a comunidade científica a desenvolver técnicas para remover estes compostos dos ecossistemas, que representam uma ameaça à vida animal e humana mesmo em pequenas concentrações (ng.L^{-1} ou mg.L^{-1}) (Fu *et al.*, 2023; Orsetti *et al.*, 2021).

Em sua composição química, os corantes contêm compostos heterocíclicos e hidrocarbonetos aromáticos, esses grupos possuem compostos polares e cromogênicos. Portanto, sua composição é complexa e altamente tóxica, tornando sua remoção da água um desafio (Franco *et al.*, 2020; Grassi *et al.*, 2023; Narayanan *et al.*, 2023; Pang *et al.*, 2020). O corante têxtil e catiônico azul de metileno (AM) é utilizado em larga escala no setor de papel e celulose (Archin; Sharifi; Asadpour, 2019; Bergaoui *et al.*, 2022; Fonseca Couto; Lange; Santos Amaral, 2018; Sen; Afroze; Ang, 2011). Uma vez nos recursos hídricos, pode acumular-se nos tecidos de plantas e animais e causar sérios danos a longo prazo. Além disso, os corantes interferem na penetração dos raios ultravioleta, comprometendo a fotossíntese dos organismos aquáticos (Vasiraja; Saravana Sathiya Prabhakar; Joshua, 2023).

Devido a isso, diversos métodos baseados em processos químicos, físicos e biológicos foram desenvolvidos nos últimos anos, vale ressaltar que cada um tem suas limitações e suas vantagens (Asad *et al.*, 2007; Homem; Santos, 2011; Marcelino *et al.*, 2015; Tosun, 2012; Vanraes *et al.*, 2015). A adsorção apresenta a possibilidade de reaproveitamento do adsorvente, sendo eficiente mesmo em baixas concentrações, além de exigir um projeto operacional simples (Franco *et al.*, 2022; Georjin *et al.*, 2022, 2023; Georjin; Franco; Sher, 2023).

O objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar dois materiais: o HDL/ZnAl e seu compósito com pontos quânticos de carbono (HDL/ZnAl-CQD), via coprecipitação. Além disso, foi avaliada a influência da adição do CQD no HDL/ZnAl na capacidade para remoção de corantes, fármacos e herbicida 2,4 D em soluções aquosas. Os produtos sintetizados foram submetidos a uma série de técnicas analíticas, incluindo difração de raios X (XRD), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de

energia dispersiva (EDX), adsorção de N₂ usando Brunauer , Emmett e Teller (BET) método, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia Raman e análise de pH com carga zero (pH_{PZC}). Ao final, o corante azul de metileno foi selecionado como poluente modelo. Em seguida, foram realizados estudos das principais variáveis no processo de adsorção (massa do material, pH e concentração do efluente), cinética, isotérmica e ajustes de parâmetros a partir de dados experimentais com o corante têxtil alvo, força iônica, regeneração e estudos com cinco matrizes aquosas diferentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da adição do ponto quântico de carbono ao ZnAl/hidróxido duplo lamelar nas características físico-químicas e no uso como adsorção de corantes, fármacos e o herbicida 2,4 D em soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os materiais pelo método de coprecipitação;
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de Microscopia de eletrônica de Transmitância (MET), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman (RAMAN), Microscopia de eletrônica de varredura (MEV), Ponto de carga zero (pH_{pcz}) e Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET);
- Avaliar a capacidade adsortiva para o efluente simulado verificando a influência das principais variáveis no processo de adsorção (massa, pH e concentração do efluente);
- Realizar o estudo cinético e isotérmico da adsorção;
- Realizar estudos de termodinâmica da adsorção;
- Realizar estudo da força iônica;
- Estudar a regeneração em batelada do agente adsorvente;
- Estudar a eficiência de cinco matrizes aquosas no processo de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção, serão discutidos todos os aspectos teóricos relevantes para a compreensão dos procedimentos realizados e do objetivo deste estudo.

3.1 Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)

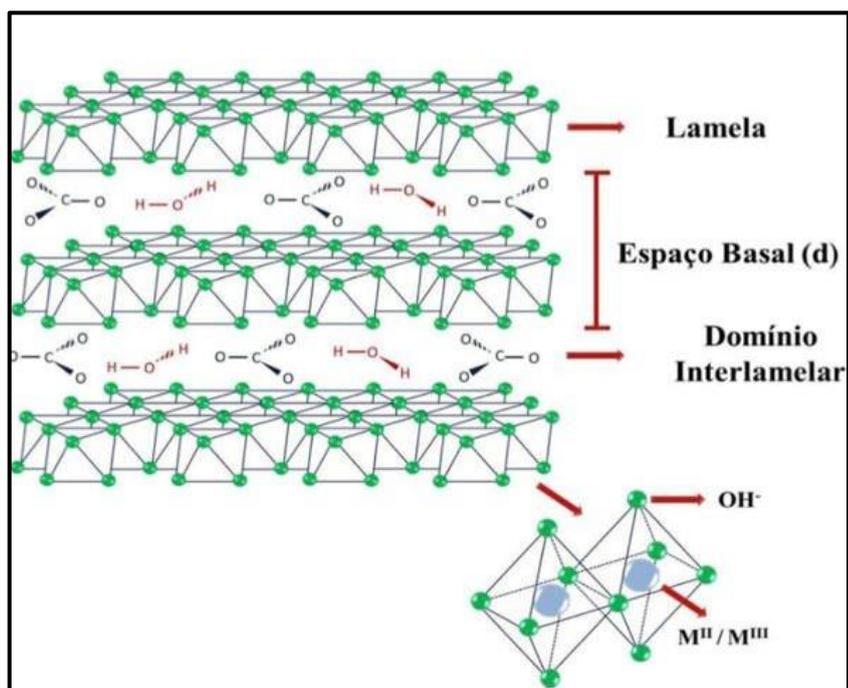
3.1.1 Estrutura e composição

Hidróxidos duplos lamelares são materiais inorgânicos em camadas, funcionais, com estrutura bem definida, o que confere a esses compostos propriedades que permitem sua aplicação em vários campos, como biocompósitos para carreadores de fármacos, catálise, sensores, compostos antimicrobianos, fotodegradação, adsorção etc. A maioria dos HDL sintéticos possuem estruturas semelhantes ao mineral hidrotalcita, um hidróxido de carbonato de alumínio e magnésio encontrado na natureza (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Vários trabalhos indicam que o HDL foi descoberto em 1842, o primeiro material sintético em camadas foi preparado por Feitknecht em 1942. Já as estruturas desses compostos foram estudadas por Allmann, Taylor e colaboradores em 1960 (MOHAPATRA; PARIDA, 2016).

Os Hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita, são tipos de materiais formados por lamelas contendo cátions divalentes e trivalentes coordenados com hidroxilas e moléculas de água e região interlamelar (MAHJOUBI et al., 2018). Os HDLs são compostos bidimensionais (Figura 1), em que os cátions metálicos se encontram no centro dos octaedros coordenados com ânions hidroxilas nos vértices. A região interlamelar é ocupada por ânions orgânicos ou inorgânicos e moléculas de água, que compensam as cargas entre as lamelas e promovem a estabilidade das cargas positivas (CUNHA et al., 2010; LAFI et al., 2016). Dois conceitos importantes devem ser destacados na estrutura dos HDLs:

- **Espaçamento interlamelar:** corresponde a distância entre duas lamelas adjacentes
- **Espaçamento basal:** é definido como sendo a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas.

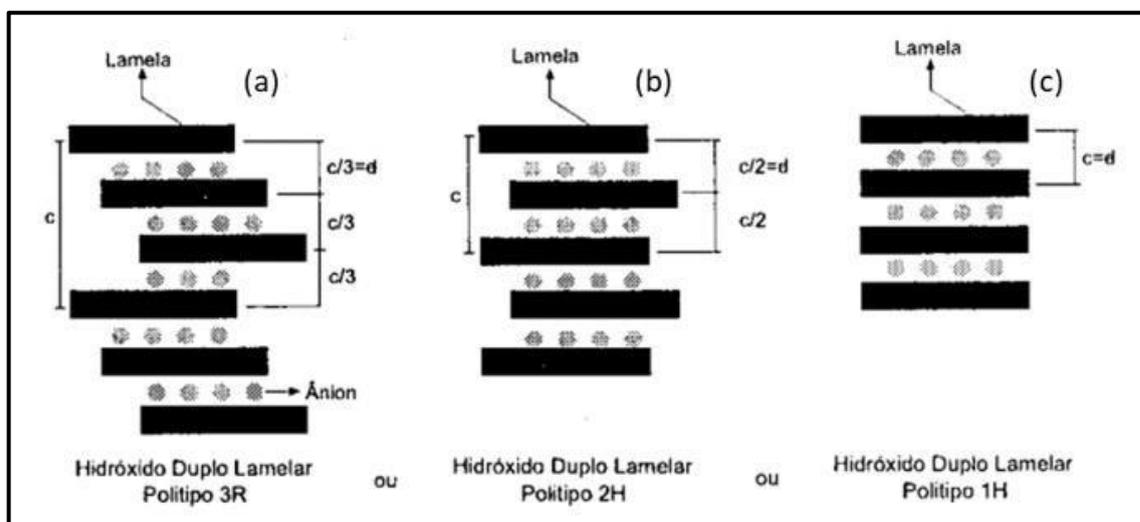
Figura 1 – Representação esquemática das estruturas dos HDLs



Fonte: Adaptada (BENÍCIO et al., 2018)

A estrutura cristalina do HDL pode ser baseada em camadas lamelares empilhadas. Uma célula unitária com 3 camadas é chamada romboédrica ou 3R, onde o parâmetro de célula "c" é igual a 3 vezes o espaçamento basal "d". Essa estrutura é a mais comum aos HDLs naturais e sintéticos. Células com 2 camadas são ditas hexagonais ou 2H (parâmetro "c" igual a duas vezes o espaçamento basal "d") é característica de HDLs formados sob altas temperaturas e pressões. Mesmo de uma forma rara é possível existir células com apenas uma camada, o que é uma característica de hidróxidos com alto nível de hidratação, ditas 1H em que "c" é igual ao espaçamento basal. A Figura 2 mostra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; EL MALKI; DE ROY; BESSE, 1993).

Figura 2 – Esquema representando os possíveis politipos para os Hidróxidos Duplos Lamelares



Fonte: (CREPALDI; VALIM, 1998)

Os HDLs são representados pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} yH_2O]^{2-}$ onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, $A^{nM^{3+-}}$ é o ânion a ser inserido na estrutura, e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

Para a síntese de HDL, várias combinações de cátions têm sido estudadas, os cátions bivalentes podem ser: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ou Fe^{2+} e os cátions trivalentes podem ser Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} ou Ni^{3+} (KHAN; O'HARE, 2002). Alguns estudos também mostram a utilização de três cátions metálicos na formação de HDL, consistindo na mistura cátions bivalentes magnésio e zinco e com o cátion alumínio, trivalente.

A composição química do HDL é um fator abrangente que tem sido amplamente explorado na literatura, desde a variação e proporção dos cátions metálicos (BAO et al., 2019), e de ânions intercalados (SOTILES; WYPYCH, 2019) para gerar grandes quantidades de HDL. Assim, as possíveis combinações de cátions bivalentes e trivalentes são: MgAl, MgFe, MgCr, MgSc, NiAl, NiFe, NiCr, NiCo, NiNi, ZnAl, ZnCr, CuAl, CuCr, CoAl, CoCo, CoTi, MnAl, MnMn, MnGa, FeAl, FeFe, CaAl, LiAl (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os ânions usados na síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares são diversos, por exemplo, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , como também, ânions orgânicos, alquil-sulfatos, carboxilatos etc. E, a preferência pela incorporação aniônica no espaço interlamelar segue a sequência de $CO_3^{2-} > OH^- > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ (CREPALDI; VALIM, 1998). A presença de ânions no domínio interlamelar são essenciais para o equilíbrio das cargas

positivas, quanto maior a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura, mais fácil será a formação de HDL (YANG et al., 2016).

3.1.2 Rotas de Síntese

Inicialmente, o método de preparo de soluções aquosas de sais metálicos por controle de base, denominado coprecipitação, era um método sintético comum utilizado por muitos pesquisadores e de fácil execução. No entanto, a temperatura foi utilizada durante o envelhecimento dos precipitados de ZnCr, uma variante da técnica hidrotérmica, para obter material mais cristalino (MIYATA, 1983).

Nesse sentido, diferentemente da síntese original proposta por Feitknecht, outros métodos foram adotados e frequentemente utilizados como rotas sintéticas, citando o método de troca iônica (MIYATA, 1983), útil como metais. A reação entre cátions é quando um ânion específico é intercalado. Além dos métodos de reconstrução, o chamado "efeito memória" (NARITA; KAVIRATNA; PINNAVAIA, 2006), caracterizado pela propriedade intrínseca do HDL de restaurar sua estrutura original após o processamento do material por técnicas de delaminação.

Portanto, o método de síntese é dividido em método direto e método indireto; (i) método direto: O HDL é obtido por precipitação direta pela adição de cátions trivalentes e divalentes, em uma solução com pH alcalino, são esses métodos classificados como: coprecipitação, método de óxido, método de gel de sal, método de hidrólise induzida e método de síntese hidrotérmica; (ii) Método indireto: envolve a substituição de ânions interlamelares por precursores de HDL gerados anteriormente. Exemplos de tais métodos de substituição são troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, deslocamento bifásico e regeneração via precursores delimitados. No entanto, após vários anos de pesquisa, outras técnicas sintéticas foram desenvolvidas com sucesso para a produção de HDL, como métodos de síntese eletroquímica (JIA et al., 2019), ultrasonicação (EZEH et al., 2017) e micro-ondas (ZHANG, WEIKE et al., 2019).

3.1.3 Coprecipitação (pH variável)

A rota de coprecipitação tem como vantagens a simplicidade e o baixo custo. Tal rota sintética é caracterizada pela adição gradual de soluções de sais contendo cátions metálicos M^{2+} / M^{3+} , combinados com a presença de uma solução precipitante contendo ânions potenciais para ocupar a região intermediária (TAJAT et al., 2022). A partir da formação de precipitados, este

sofrerá envelhecimento tratamento térmico para obter amostras de HDL devidamente cristalizadas (JAGTAP et al., 2022).

De acordo com Karim et al. (2022), os fatores associados à coprecipitação incluem, a natureza do precipitante, controle de pH, proporção molar entre cátions metálicos e tempo de envelhecimento. A escolha do precipitante afeta o tipo de ânions que serão intercalados às regiões intermediárias da estrutura. Assim, o emprego do precipitante como ureia (ADACHI-PAGANO; FORANO; BESSE, 2003) e solução de NaOH/Na₂CO₃(LIU et al., 2014), favorecem a adição de ânions carbonato (CO₃²⁻), enquanto há maior possibilidade de formação de HDL em sua forma nitrada (NO³⁻) a partir da utilização de hidróxido de amônio (ABDERRAZEK; NAJOUA; SRASRA, 2016), como agente precipitante. Para a síntese produzida pela ureia, (GAMA et al., 2022) afirmam que isso ocorre de modo mais suave associado à formação de HDLs a partir da neutralização com álcali, refletindo nas propriedades de adsorção do material formado. Este método expõe algumas vantagens e desvantagens, elas estão apresentadas no Quadro 1:

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens do método de co-precipitação

Vantagens	Desvantagens
Preparação simples e rápida.	Não aplicável a espécies não carregadas.
Fácil controle do tamanho e composição das partículas.	As impurezas vestigiais também podem precipitar-se com o produto.
Várias possibilidades para modificar o estado da superfície das partículas e a homogeneidade geral	Demorado.
Precipitação em baixa temperatura.	Problemas de reprodutibilidade de lote para lote.
Energia eficiente.	Este método não funciona bem se os reagentes tiverem taxas de precipitação muito diferentes

Fonte: (GAMA et al., 2022)

3.1.4 Sal-óxido

O método é realizado em pH constante e o tempo é o fator determinante para a adição do reagente. Na qual ocorre uma reação entre um óxido suspenso de um metal divalente e uma solução salina, cuja formação envolve os cátions trivalentes e os ânions a serem intercalados.

A técnica consiste em adicionar uma quantidade constante de um metal trivalente a uma suspensão de um óxido metálico divalente, com pH constante. Dentre as limitações desse método, destaca-se a formação de óxidos, que resulta da lenta hidrólise da reação entre metais divalentes e trivalentes. Além disso, os metais trivalentes devem formar uma solução solúvel com ânion para ser intercalados (CREPALDI; VALIM, 1998).

3.1.4.1 Precipitação homogênea utilizando hidrólise da ureia

É semelhante à coprecipitação na medida em que se torna um atrativo para precipitar vários íons metálicos como hidróxidos e sais insolúveis na presença de ânions adequados. Durante esse processo, o pH da solução permanece homogêneo durante todo o processo, o que evita a agregação de partículas primárias de hidrotalcita. As propriedades das partículas uniformes produzidas por esse método são mais adequadas para uso como catalisadores (NGUYEN-QUANG et al., 2022).

3.1.5 Troca iônica

A rota de troca iônica corresponde a um método indireto para obter o HDL. De acordo com Gama (2022), este método consiste numa suspensão aquosa constituída por precursores de HDL ou HDL pré-sintetizados, que é agitada na presença em excesso de um sal do ânion a ser inserido na região intermediária. Esse procedimento deve ser feito sob uma atmosfera inerte. A troca de ânions depende principalmente das forças eletrostáticas que existem as camadas e intercamadas do HDL. De acordo com Liu (2014), a força de atração entre ânion hospedeiro original e a camada positiva de HDL devem ser menores em comparação com o atrativo entre o ânion desejado e as camadas positivas .

3.1.6 Reconstrução

Envolve a calcinação do HDL para remover as regiões interlaminares, retirando a água e ânions ao redor da estrutura lamelar, resultando em óxidos metálicos mistos. Através de uma propriedade conhecida como efeito memória, quando esses óxidos são colocados em meio

aquoso, as moléculas de água reorganizam a lâmina de HDL, permitindo a inserção de ânions de interesse (CREPALDI; VALIM, 1998).

3.2 Aplicação do Hidróxido Duplo Lamelar como adsorvente

Os HDLs têm a capacidade de incorporar espécies carregadas negativamente na região interlamelar para neutralizar a carga positiva das lamelas, e adsorver substâncias não iônicas em sua superfície através da interação eletrostática e ligação de hidrogênio com os grupos hidroxila presentes na estrutura do HDL. Por isso, o HDL tem atraído interesse para uso como adsorvente (BENTES et al., 2018).

O uso de adsorventes no tratamento de água e efluentes depende não apenas da sua capacidade de adsorção, bem como a sua capacidade de regeneração e reutilização. As propriedades regenerativas fazem do HDL um material promissor em processos de adsorção, pois poder ser reciclado e reaproveitado, gerando menos resíduos sólidos (EXTREMERA et al., 2012; MENG et al., 2016). O processo térmico regenera sólido adsorvente enquanto decompõe o poluente adsorvido. Os HDLs têm capacidade de adsorção mais forte após o tratamento térmico devido ao aumento da área superficial do material (HENRIQUE et al., 2022).

Existem numerosos estudos que relatam o uso dos HDL no tratamento de águas residuárias contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, contaminantes emergentes (SILVA et al., 2021, DE SOUZA DOS SANTOS et al., 2020, SELLAOUI et al., 2020), corantes têxteis sintético (MEILI et al., 2019), e metais pesados (ZUBAIR et al., 2017). Além disso, vários estudos foram realizados sobre a adsorção de haletos (F-, Cl-, Br-, I-) e oxianions (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, etc.) em HDL (CAPORALE et al., 2011; LIANG et al., 2013).

3.3 Aplicação do Hidróxido Duplo Lamelar com CQD como adsorvente

Neste tópico serão apresentadas algumas das principais pesquisas desenvolvidas tratando da temática: utilização do compósito hidróxido duplo lamelar com pontos quânticos de carbono (CQDs) na remoção de poluente em soluções aquosas. Fale salientando que poucos trabalhos foram publicados com esse material como adsorvente.

Rahmanian et al. (2018), Utilizou CQDs/ZnAl-HDL como agente adsorvente para a remoção de Cd(II), realizaram estudos cinético e de equilíbrio, sendo mais bem adequado aos

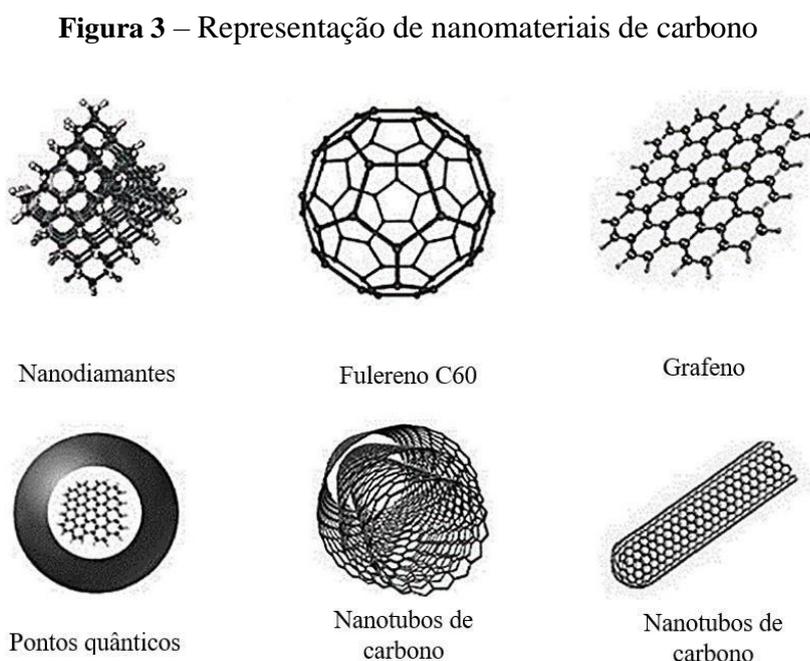
dados experimentais o modelo cinético de pseudo segunda ordem e isoterma de Freundlich, obtendo uma quantidade máxima 12,60 mg/g em 20 min.

Zhang et al.(2014) investigaram a utilização do composto CQDs/MgAl-HDL na remoção do corante Azul de metila. Os dados experimentais da cinética foram melhores ajustados pelos modelos de pseudo segunda ordem e os dados isotérmicos, ao modelo de Langmuir, obtendo capacidade máxima de 185 mg/g.

3.4 Nanomateriais

Nos últimos anos, os nanomateriais de carbono têm atraído grande interesse como alternativa promissora no desenvolvimento de biossensores e sensores químicos (XIAO et al., 2022). As estruturas desses materiais apresentam grande diversidade, com diferentes propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas, que, aliadas à versatilidade química, facilidade de manuseio e biocompatibilidade, tornam os nanomateriais candidatos ideais para diversas aplicações analíticas(BAPTISTA et al., 2015).

Os nanomateriais existem em diversas estruturas como: fulerenos (C60, C70, C84), nanotubos de carbono de parede simples ou múltipla, nanodiamantes, nanografeno e os descobertos pontos quânticos de carbono (CQDs) (ESTEVES DA SILVA; GONÇALVES, 2011). Esses nanomateriais são mostrados na Figura 3.



Fonte: Adaptada de (BAPTISTA et al., 2015)

Os nanomateriais mais famosos da nanociência atualmente são os pontos quânticos inorgânicos, descobertos em 1982, e, em seguida, os pontos quânticos de carbono (CQDs), descobertos em 2004, ambos em nanoescala, com nanopartículas variando em tamanho de 2 a 10 nm. (MULVANEY, 2015; WANG; HU, 2014).

A síntese da funcionalização de pontos quânticos envolve a utilização de metais pesados, como o cádmio, o que torna este tipo de nanopartículas limitado, pois a síntese acrescenta uma toxicidade considerável. Portanto, dado que tais nanomateriais apresentam propriedades luminescentes únicas, é necessário considerar alternativas com propriedades semelhantes, sem toxicidade. (WANG; HU, 2014; ZHANG et al., 2013).

Então, após um processo de purificação eletroforética usando nanotubos de carbono de parede simples, uma nova classe de nanomateriais orgânicos derivados de carbono foi descoberta inesperadamente. Desde então, esses novos nanocristais foram descritos na literatura e denominados pontos quânticos de carbono, do inglês, carbon quantum dots - (CQDs), que além desta, acabaram também recebendo outras denominações, tais como: *carbon dot's*; *carbon nanodot's* e *C-dot's* (WANG; HU, 2014; ZHANG et al., 2013).

3.5 Pontos Quânticos de Carbono

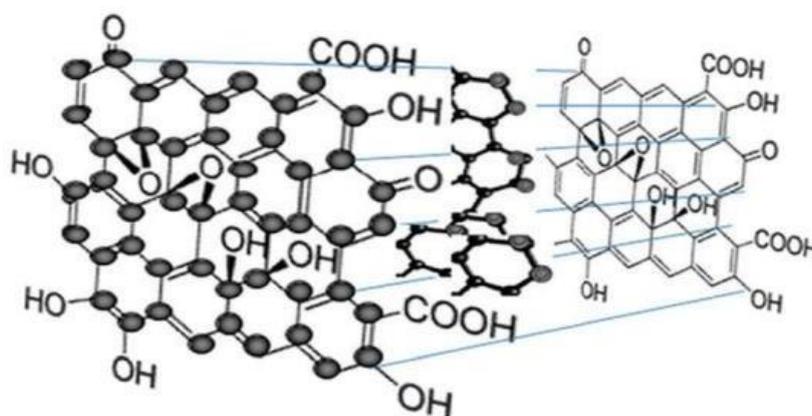
Os CQDs normalmente têm um tamanho inferior a 10 nm, luminescência dependente do comprimento de onda de excitação, resistência à fotodegradação e boa bioconjugação. Além dessas propriedades, rotas sintéticas para CQDs envolvem baixo custo e menos processos, estabilidade coloidal de longo prazo em vários dispersantes (WANG; HU, 2014), fotoluminescência controlável (ZHANG et al., 2020), boa solubilidade em solventes polares, grupos de superfície que permitem sua funcionalização e, principalmente, baixa toxicidade ambiental e biológica (GAO et al., 2022; ZHANG et al., 2013)

As várias propriedades e características associadas aos CQDs os tornam um substituto potencial para nanocristais inorgânicos e abrem portas para aplicações em: dispositivos fotovoltaicos, sensores, fotocatalise, bioimagem e dispositivos optoeletrônicos (HU et al., 2018). Outras propriedades importantes associadas aos nanocristais orgânicos incluem: transferência de elétrons fotoinduzida, eletroquimioluminescência e eficiência quântica, tornando esses nanomateriais importantes precursores para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas (HU et al., 2018; LIM; SHEN; GAO, 2014).

Quanto à sua estrutura, os CQDs consistem em nanopartículas gráficas de misturas de carbono sp^2 confinadas em um núcleo funcionalizado exibindo vários grupos polares, como

grupos hidroxila, carbonila e alquila(LIM; SHEN; GAO, 2014). Normalmente, as superfícies dos CQDs contêm múltiplos grupos de ácidos carboxílicos (Figura 4), que lhes conferem excelente solubilidade em água e permitem a posterior funcionalização e passivação de suas superfícies com diferentes produtos químicos naturais: orgânicos, inorgânicos, biológicos e polímeros (LIM; SHEN; GAO, 2014)

Figura 4 – Representação de uma estrutura química dos CQDs



Fonte: (LIM; SHEN; GAO, 2014)

Pela sua natureza, a síntese de CQDs pode ser realizada por métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos incluem síntese eletroquímica, combustão, oxidação ácida, hidrotérmica, pirólise, destruição de fulerenos e nanotubos de carbono etc. Os métodos físicos são produzidos por métodos como descarga de arco, ablação a laser e tratamento com plasma (LIM; SHEN; GAO, 2014).

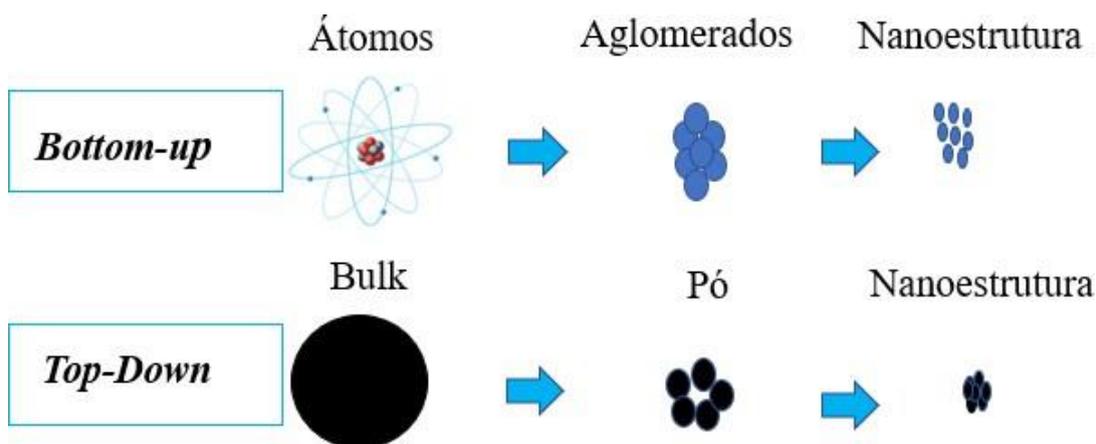
3.5.1 Tipos de sínteses

Após a descoberta dos CQDs em 2004, vários tipos de métodos sintéticos foram propostos para produzi-los, divididos em bottom-up (rota de baixo para cima) e top-down (rota de cima para baixo). Conforme mostrado na Figura 5, na abordagem bottom-up, as nanopartículas são produzidas a partir de precursores atômicos e/ou moleculares que são reorganizados para produzir nanoestruturas. As técnicas mais utilizadas desse método são: pirólise direta, eletroquímica carbonização, tratamento térmico hidrotérmico/solvente, radiação de micro-ondas, e forte oxidação ácida. O método top-down usa materiais em macroescala (bulk) que passam por processos químicos e/ou físicos até alcançar dimensões nanométricas, ablação a laser, oxidação química, oxidação eletroquímica e descarga de arco são os métodos top-down mais comuns(ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; BAK; KIM; LEE, 2016). Os

materiais de partida são compostos de carbono como pó de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, grafeno ou grafite, ou seja, estruturas divisíveis que são processadas físico-quimicamente até que seu tamanho seja reduzido para formar nanomateriais.

A abordagem de cima para baixo tem as vantagens de matérias-primas baratas, produção em massa e operação simples. Os grupos funcionais contendo oxigênio na borda podem facilitar a solubilidade e funcionalização de CQDs dopados. No entanto, este método requer equipamentos experimentais caros e um processo de corte químico não seletivo que não pode controlar com precisão a forma ou o tamanho do produto. Os métodos de baixo para cima têm vantagens significativas no controle do peso molecular e da forma dos pontos de carbono (NIU et al., 2016; WANG et al., 2014); portanto, métodos como o hidrotérmico, de irradiação de micro-ondas e o de carbonização eletroquímica são amplamente utilizados.

Figura 5 – Representação dos tipos de sínteses de CQDs



Fonte: adaptado por (MARTINS, 2021)

3.5.2 Funcionalização da superfície dos CQDs

Dependendo da aplicação analítica de interesse, os CQDs podem ser funcionalizados em sua superfície para alterar suas propriedades fluorescentes e modificar suas propriedades físicas, como sua solubilidade em solventes aquosos ou não aquosos (LIM; SHEN; GAO, 2014). A funcionalização, incluindo passivação de superfície e dopagem de heteroátomo, é considerada uma abordagem eficiente para adaptar as propriedades dos CQDs (JIA et al., 2017; ZHANG et al., 2012).

No entanto, o processo de passivação de superfície é complexo e a maioria das substâncias orgânicas, reagentes ou catalisadores envolvidos são altamente citotóxicos e tóxicos

ao meio ambiente. Recentemente, a dopagem de heteroátomos de CQDs tem recebido muita atenção.

O primeiro estudo *in vivo* de imagens de fluorescência de duas cores com bom contraste foi realizado usando CQDs passivados com polietilenoglicol (PEG) (emissão de 650 nm) e CQDs dopados com ZnS (emissão de 510 nm) (YANG et al., 2009). Este método gera muitos defeitos intrínsecos conjugados na superfície dos CQDs resultando em um desvio para o vermelho em sua fluorescência. No entanto, os átomos de metal/metal de transição levam à dopagem não homogênea devido aos seus raios maiores do que os átomos de carbono. A toxicidade dos íons metálicos é outra grande preocupação. Para superar essas limitações, não-metais têm sido usados para dopar CQDs (GUO et al., 2016; LUO et al., 2018).

Ao contrário dos íons metálicos, os não-metais podem não apenas alterar a estrutura eletrônica dos CQDs porque são semelhantes em tamanho aos átomos de carbono (C), mas também levam à dopagem uniforme e criam defeitos estruturais. Além disso, o procedimento sintético envolvendo a dopagem de átomos não metálicos é relativamente simples e eficiente. (NEMATİ et al., 2018).

Foi relatado que a dopagem de N, P, S, B e outros elementos em CQDs pode ajustar a estrutura do carbono e sua estrutura química de superfície para gerar novos potenciais de energia de excitação, melhorando assim o rendimento da fluorescência quântica e as propriedades intrínsecas dos CQDs. A eletronegatividade dos átomos B é muito menor do que a dos átomos C, portanto, a dopagem dos átomos B em CQDs pode levar a uma distribuição de carga positiva em torno dos átomos C, o que é benéfico para a adsorção de biomoléculas. Pontos quânticos de carbono dopados com B (B-CQDs) foram sintetizados usando um método hidrotérmico com precursor de ácido cítrico como fonte de C e tetrafenilborato de sódio (NaTPB) como fonte de B (MA et al., 2020). Os B-PCQDs obtidos tiveram alto rendimento quântico (42%), boa estabilidade e boa seletividade de sondas fluorescentes para detecção ultrasensível de catecol (CC) por supressão de fluorescência e detecção de glutatona por peptídeo de recuperação de fluorescência (GSH) sem o uso de qualquer biomolécula auxiliar ou materiais marcados.

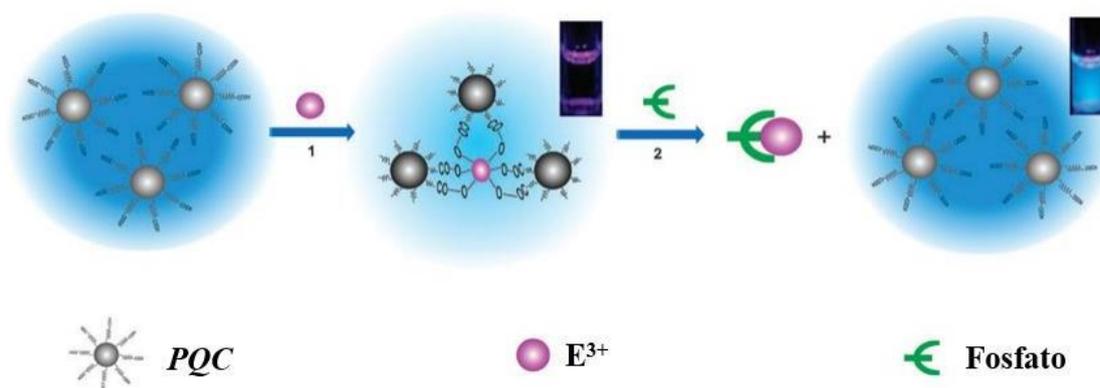
O CQDs dopado com S (S-CQD) com alto rendimento quântico de fluorescência pode ser usado como uma sonda sem qualquer modificação para detectar fluorescência de Fe^{3+} na faixa de concentração de 1–500 μM com limites de detecção de 0, 1 μM (WU et al., 2018). Em comparação com CQDs dopados com não-metal, como CQD dopado com N (N-CQD), os CQDs co-dopados com N e S exibem fluorescência de alto rendimento quântico e emissão

máxima de ondas longas. As propriedades fotofísicas dos N-CQDs podem ser melhoradas pela introdução de elétrons adicionais por meio da dopagem com N (com fósforo). Esta co-dopagem de N e P favorece a formação de vias de relaxamento radiativo (BARMAN et al., 2014).

Os CQDs dopados com heteroátomos podem ser divididos em três categorias: (1) CQDs dopados com um único heteroátomo; (2) CQDs dopados com dois heteroátomos; (3) CQD dopados com três heteroátomos.

Zhao et al. (2011) propuseram um método fluorescente para a determinação de íons fosfato em matrizes complexas usando um CQD dopado com európio (III). Os íons Eu^{3+} coordenam-se aos grupos carboxilato presentes na superfície do CQD, suprimindo sua fluorescência. No entanto, devido à forte coordenação do fosfato com os íons Eu^{3+} , a fluorescência pode ser ativada pela adição de fosfato (Figura 6).

Figura 6 – Representação do ensaio de fosfato com base na fluorescência da sonda de CQDs dopada com Eu^{3+} .



Fonte: (ZHAO et al. 2011)

3.6 Propriedade Óptica dos Pontos Quânticos de Carbono

3.6.1 Absorção óptica dos pontos quânticos de carbono

Em sistemas orgânicos conjugados, a absorção do ultravioleta para o espectro visível geralmente ocorre; CQDs, por sua vez, têm as mesmas características de absorção. A absorção de materiais orgânicos ocorre porque as moléculas absorvem comprimentos de onda específicos, estabelecendo transições eletrônicas que podem ser dos seguintes tipos: $\sigma-\sigma^*$, $\pi-\pi^*$, $n-\sigma^*$ e $n-\pi$ (Ur REHMAN et al., 2021). As bandas de absorção conferida ao CQD são as ligações $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ oriundas das ligações C=C e C=O em comprimentos de onda em torno

de 200 a 300 nm(YUAN et al., 2019). No entanto, conforme descrito por Hu et al. (2017) a funcionalização da superfície faz com que os CQDs exibam bandas de absorção de comprimento de onda mais longas (HU; LI; JIN, 2017), passivando a superfície com grupos amina notou uma banda de absorção em 350 nm, que foi atribuída à absorção de ligações de nitrogênio.

O espectro de absorção dos CQDs é uma das principais ferramentas de caracterizações. Por ter uma faixa de comprimento de onda muito específica, essa propriedade óptica tornou-se uma forma de facilitar a confirmação da síntese de CQDs (DING et al., 2016).

3.7 Adsorção

Os processos de adsorção incluem operações em que ocorre a transferência de massa. Certos tipos de materiais sólidos têm a propriedade de aderir à sua superfície, substâncias presentes em um meio líquido ou gasoso, separando assim esses componentes desses fluidos. Por esta razão, a maioria dos adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1985). Nesse processo de separação, dois conceitos importantes devem ser definidos: adsorvato ou adsorbato, que corresponde às espécies químicas acumuladas na interface do material, e adsorvente, que é a superfície sólida sobre a qual o adsorvato se acumula(RUTHVEN, 2008).

A classificação da adsorção vai depender do tipo de força de interação entre o adsorvente e o adsorvato, sendo denominada quimissorção se o processo for seletivo e irreversível. Neste caso, as ligações entre a molécula e o sólido são fortes, com transferência de elétrons. Já a fisissorção é baseada em uma interação eletrostática fraca, normalmente do tipo Van der Waals que pode ser reversível de acordo com as condições de pressão e temperatura do sistema (IZWAN ANTHONYSAMY et al., 2023)

Além das forças de Van der Waals, outras forças capazes de promover a remoção do adsorvato do fluido são as ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo (MAHMOODI; TAGHIZADEH; TAGHIZADEH, 2019). O quadro 2 mostra a diferença entre a fisissorção e quimissorção.

Quadro 2 – Diferença entre a quimissorção e fisissorção

PROPRIEDADES	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Forças entre adsorbato e adsorvente	Fracas- tipo Van der Waals	Fortes-de natureza química
Temperatura de ocorrência	Predomina em baixa temperatura	Ocorre em geral em temperaturas elevadas
Natureza do adsorbato (gás)	Não seletiva	Seletiva
Calor de adsorção	Valor pequeno em torno de 20 kJ.mol	Apresenta valores elevados
Velocidade do processo	Alcança rápido o equilíbrio	A adsorção é um processo mais lento
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível
Energia de ativação	Tem valor pequeno	Valores da ordem de grandeza da energia das reações químicas
Número de camadas	Várias camadas-multicamadas	Uma camada- monocamadas

Fonte: (RUTHVEN, 2008)

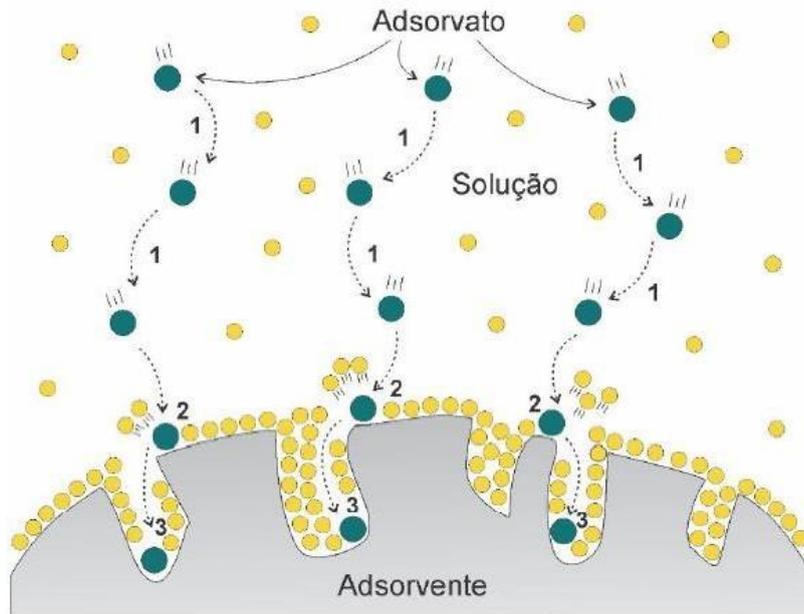
Segundo Dey et al. (2022) a adsorção é considerada complexa e depende principalmente de condições experimentais como pH, concentração de adsorbato, massa, tamanho e área superficial das partículas do adsorvente, temperatura, tipo e estrutura do adsorbato. Este fenômeno pode ser reversível e é mais provável que ocorra na fisissorção devido à menor energia envolvida na interação do adsorvente com o adsorbato. Variações nos parâmetros do processo, como temperatura e pressão, podem reverter a adsorção no equilíbrio (FOUST; CLUMP, 1982)

Segundo Nascimento et al. (2020), a intensidade e a facilidade da adsorção dependem de três fatores: a natureza química do adsorbato, a natureza sólida do adsorvente e a natureza do ambiente. A adsorção pode ser afetada se pelo menos um desses fatores sofrer alguma mudança.

O mecanismo de adsorção prossegue em três etapas sequenciais: (1) a difusão de moléculas de poluentes da solução para os sítios ativos do adsorvente; (2) a penetração das partículas de poluentes na estrutura interna da partícula de adsorvente e atingem o sítio de adsorção, e (3) rápida fixação do adsorbato na superfície interna dos poros e canais (Figura 7). A terceira etapa ocorre rapidamente com menos resistência durante o processo de adsorção. Portanto, tem um efeito insignificante na taxa de adsorção geral e, portanto, a transferência de massa e a penetração intrínseca atuam como etapas determinantes da taxa na reação. A transferência de massa ocorre nos primeiros minutos do processo, e a infiltração das partículas

leva várias horas, então a taxa de adsorção é controlada pelas etapas 1 e 2 (ALIABADI; MAHMOODI, 2018).

Figura 7 – Mecanismos de adsorção: (1) difusão das moléculas de adsorvato através da solução, (2) adsorção do adsorvato na superfície adsorvente, (3) difusão das moléculas do adsorvato no interior poro



Fonte: (QUINTELA, 2020)

A quantidade adsorvida (q_t) em mg.g^{-1} e o percentual de remoção podem ser calculados utilizando as Equações (1) e (2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)}{m} * V \quad (1)$$

$$\% R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Sendo: q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}); C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}); C_f a concentração final do adsorvato (mg.L^{-1}); m a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

3.7.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção determina a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, e o tempo de equilíbrio no processo adsorptivo. De acordo com Meili

et al. (2019), a velocidade de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvente (estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração).

Para sistemas de tratamento de efluentes em batelada, o estudo cinético é muito importante, podendo-se definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre a operação de adsorção, prevendo o comportamento do processo estudado. Para isso, é importante ajustar os dados experimentais aos modelos cinéticos, sendo os mais utilizados para estudar esse comportamento os de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo segunda-ordem (Ho; McKay, 1999)

3.7.2 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem determina que a velocidade de adsorção é proporcional aos números livres de sítios ativos do adsorvente (RUSSO et al., 2015). Esse modelo define também que apenas uma etapa é determinante para a velocidade de adsorção (LAGERGREN, 1898). A expressão que define o modelo pseudo - primeira ordem é representada pela Equação 3.

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

Sendo, q_t é a quantidade adsorvida no tempo (mg.g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade da equação pseudo-primeira ordem ($\text{g}^{-1}\text{mg.min}^{-1}$) e t o tempo (minutos).

3.7.3 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem propõe que a adsorção ocorre em duas etapas: uma difusão externa e a difusão entre os poros do adsorvente (ULLAH et al., 2023).

A expressão desse modelo na forma não linear é representada pela Equação 4.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

Onde, q_t é a quantidade adsorvida no tempo (mg.g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade para o modelo de pseudo segunda ordem ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$).

3.7.4 Isoterma de adsorção

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de moléculas adsorvidas (q_e) e a concentração das moléculas em solução (c_e), no equilíbrio. O (q_e) pode ser calculado pela Equação 5.

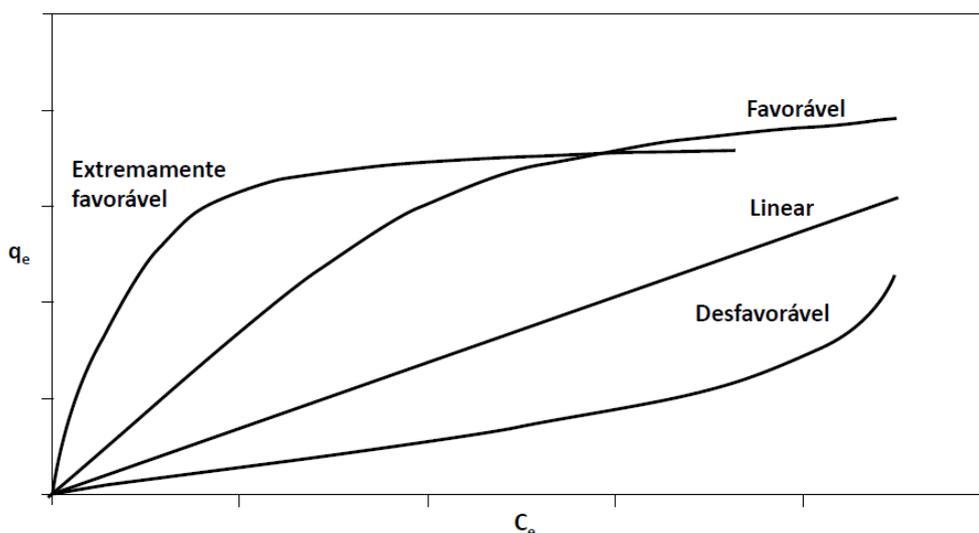
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (5)$$

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

A determinação das isotermas é de fundamental importância, pois sua forma explica o comportamento e a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Na Figura 8 estão representados os tipos mais comuns de isotermas. Sendo a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg.L^{-1} , e a quantidade de soluto retido no adsorvente (q_e), apresentada em mg.g^{-1} .

Conforme a Figura 8, a isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvente. As isotermas côncavas são as ditas favoráveis, pois grandes quantidades de substâncias podem ser adsorvidas em baixas concentrações da solução. As isotermas convexas são as desfavoráveis, ocasionada pela baixa capacidade de remoção em concentrações baixas. No entanto, as isotermas desfavoráveis são importantes para entender o processo de dessorção (RUTHVEN, 1985).

Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: (NASCIMENTO et al., 2014)

3.7.5 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi a primeira a propor que no processo de adsorção ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea e admite algumas hipóteses: todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente; cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula; a energia de adsorção de cada sítio é igual; quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas (Langmuir, 1918).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 6 (LANGMUIR, 1918)

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

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

De acordo com Lins. (2019), utilizando o parâmetro de equilíbrio (R_L), é possível prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se o processo é favorável ou desfavorável. O parâmetro de equilíbrio é calculado pela Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

A relação entre o parâmetro R_L e as características do processo de adsorção estão dispostas no Quadro 3.

Quadro 3 – Relação entre o fator de separação e os tipos de isotermas

FATOR DE SEPARAÇÃO	TIPO DE ISOTERMA
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: (LINS, 2019)

3.7.6 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é baseado numa equação empírica, apresentada na Equação 8 (Freundlich, 1906), em que a adsorção ocorre em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (HENRIQUE et al., 2020).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Na qual, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_F é a constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). $(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}$, C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade. K_F e $1/n$ indicam a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente, valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (PACHECO; RIMAR, 2013). Valores de n maiores (menores valores da relação $1/n$) implicam em uma interação mais forte entre o adsorvente e o adsorbato, já para n igual a 1 indica que a adsorção é linear, implicando que a energia de adsorção é idêntica para todos os sítios (FEBRIANTO et al., 2009).

3.7.7 Isoterma de Liu

O modelo isotérmico de Liu é uma combinação dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, mas a suposição de monocamada do modelo de Langmuir e a suposição de adsorção infinita que se origina do modelo de Freundlich são descartadas. O modelo de Liu prevê que os sítios ativos do adsorvente não podem possuir a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferidos pelas moléculas do adsorbato para ocupação, porém, a

saturação dos sítios ativos deve ocorrer ao contrário do modelo de isoterma de Freundlich. A Equação 9 define o modelo isotérmico de Liu (LIU et al., 2019)

$$q_e = \frac{q_L \cdot (K_L \cdot C_e)^{nL}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{nL}} \quad (9)$$

Onde: q_L é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), q_L é o máximo de Liu.

3.7.8 Isoterma de BET

Isoterma BET desenvolvida por Brunauer et al. (1938) é um dos modelos isotérmicos de maior sucesso para expressar fenômenos de adsorção. Esta equação tem uma base teórica sólida e fornece uma boa compreensão sobre a natureza dos fenômenos de adsorção. Comportamento de adsorção multicamada, monocamada capacidade de adsorção e calor de adsorção em várias camadas de adsorção estão entre os parâmetros de adsorção que podem ser determinados usando este modelo isotérmico (Equação 10).

$$q_e = q_{\text{BET}} \frac{K_1 C_e}{(1 - K_2) (1 - C_e (K_1 - K_2))} \quad (10)$$

Onde: q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_1 e K_2 são a constante de equilíbrio para o modelo BET (L mg^{-1}).

3.7.9 Avaliações estatísticas

A qualidade do ajuste dos dados pode ser verificada por ferramentas estatísticas como o coeficiente de determinação (R^2) e erro relativo médio (ARE), representado nas equações 11 e 12, respectivamente (PICCIN et al., 2017).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{exp,av}})^2} \quad (11)$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}}}{y_{i,\text{mod}}} \right| \quad (12)$$

onde y_{exp} é o valor experimental, y_{mod} é o valor previsto pelo modelo, n_p é o número de parâmetros do modelo e n é o número de pontos experimentais.

3.8 Parâmetros Termodinâmicos

A obtenção dos parâmetros termodinâmicos é importante por apresentarem informações valiosas sobre o processo adsorptivo, tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°).

A energia livre de Gibbs analisa a espontaneidade do processo de adsorção. Quando ΔG° é positivo, o processo não é espontâneo. Por outro lado, quando é negativo, é espontâneo. A variação de entalpia positiva indica que o sistema recebeu calor da vizinhança, sendo o processo endotérmico. Já quando esse valor é negativo, o sistema perdeu calor, ou seja, é exotérmico. A entropia avalia o grau de liberdade da interface sólido-líquido durante o processo (HENRIQUE et al., 2020)

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo e investigar o mecanismo de adsorção, os valores de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia foram estimados usando as seguintes equações 13, 14 e 15. Igualando as equações 13 e 14, obtemos a equação 15. Construindo o gráfico $\ln(K_e)$ versus $1/T$, a variação de ΔH° e ΔS° é determinada por meio da inclinação da reta (coeficiente angular) e pela interseção desta com o eixo das ordenadas (coeficiente linear), respectivamente (DOTTO et al., 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

$$\ln(k_e) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

Onde R ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) é a constante universal de gás, T (K) é a temperatura absoluta e K_e é a constante de equilíbrio do modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais. Então a constante k_e utilizada foi a do modelo de Liu.

Para construção do gráfico, a constante K_e deve ser adimensional, como K_e é expresso em L.mol^{-1} , L.g^{-1} ou L.mg^{-1} , deve-se multiplicá-lo por um fator de correção. De acordo com Milonjic (2007), quando o valor de K é expresso em L.mol^{-1} , podemos multiplicá-lo por $55,55 \text{ mol.L}^{-1}$, equivalente ao número de mols da água por litro de solução. No entanto, quando K for expresso em L.g^{-1} , basta multiplicá-lo pela densidade da água (aproximadamente 1000 g.L^{-1}).

3.9 Poluentes emergentes

Poluentes emergentes (PEs) são definidos como substâncias químicas, normalmente não contempladas nos programas de monitoramento de águas tradicionais, mas que apresentam potencial para entrar no meio ambiente e causar efeitos nocivos tanto à biota quanto à saúde humana (DIRETIVA (UE), 2018).

Os resíduos de produtos farmacêuticos são considerados compostos emergentes, que não são regulamentados ou não são completamente regulamentados. Por serem geralmente moléculas polares e solúveis em água, são compostos farmacêuticamente ativos e não são completamente metabolizados pelos organismos. Eles se tornaram uma grande preocupação devido à sua baixa biodegradabilidade, alta persistência e fácil bioacumulação e são frequentemente detectados em concentrações vestigiais na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} no ambiente aquático (NÖDLER et al., 2016).

Além dos fármacos, os herbicidas também são substâncias consideradas causadoras de danos ambientais. Entre os herbicidas, o 2,4 – diclorofenoxiacetato (2,4 - D) foi o primeiro herbicida seletivo bem-sucedido, que rapidamente se tornou o mais utilizado no mundo. O 2,4-D aparece predominantemente em sua forma aniônica na faixa de pH existente no ambiente sendo pouco biodegradável. A meia-vida do 2,4-D na água varia de uma a várias semanas em condições aeróbicas e pode exceder 120 dias em condições anaeróbicas. 2,4-D representa uma grande ameaça ao abastecimento de água superficial e subterrânea devido à sua alta mobilidade e toxicidade. Além disso, está entre os contaminantes prioritários de grande preocupação ambiental (CRISTÓVÃO et al., 2022).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas mostrando a presença de contaminantes emergentes de diferentes classes em águas de abastecimento público, tais como hormônios e produtos de higiene pessoal (DAS CHAGAS; MANGAS; DA SILVA, 2016; TORRES-PÉREZ et al., 2018), fármacos (DOS SANTOS et al., 2021; DOS SANTOS LINS et al., 2019; HENRIQUE et al., 2020), pesticidas e produtos industriais (BAIGORRIA; FRACETO, 2022; De et al., 2015; DOS SANTOS; LIMA; DOTTO, 2016; MACHADO et al., 2016). Silva e colaboradores estudaram a presença de compostos usados como filtros UV em protetores solares, em amostras de mananciais (DA SILVA; EMÍDIO; DE MARCHI, 2015). Schwanz et al., 2016, investigou a ocorrência de 16 compostos perfluorados (PFCs) em água envazada, produtos farmacêuticos, incluindo ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, gemfibrozil e fenofibrato; hormonais sexuais femininas, incluindo estradiol, etinilestradiol e estrona; Filtros UV, incluído Cânfora de 4-metilbenzilideno e

octilmetoxicinamato; e cafeína (IDE et al., 2017), 35 compostos entre eles organotinas foram detectado em estações de tratamento de águas residuais parisienses (MAILLER et al., 2014).

3.10 Indústria têxtil

A indústria têxtil é considerada um dos maiores setores industriais, juntamente com as indústrias de alimentos, refino de petróleo e processamento químico. No entanto, a produção têxtil utiliza muita água, principalmente durante o processo de tingimento. Além disso, a água é utilizada em outros processos como limpeza, lavanderia e lavagem de tecidos tingidos (BEHERA et al., 2021).

A fabricação têxtil é composta por diferentes etapas, começando pelo dimensionamento, que é responsável por adicionar as substâncias que dão força às fibras. Depois vem a desengomagem, que tem como efeito a aplicação de produtos químicos para aumentar a absorção das fibras. Logo após, segue para o processo de esfoliação, que inclui uma etapa de limpeza das fibras. O branqueamento é um processo químico que remove a cor indesejada das fibras. Isto é seguido por mercerização para melhorar as propriedades físicas e químicas das fibras. Seguem-se as etapas de tingimento e estampagem, onde são utilizados vários produtos químicos para garantir a ligação das moléculas de corante às fibras. Por fim, ocorre uma etapa de acabamento, responsável por melhorar e manter as propriedades das fibras (ROOP KISHOR et al., 2021).

Após essas etapas, o consumo de água é elevado, principalmente devido às operações que envolvem a aplicação de produtos químicos nas fibras, como beneficiamento de fios e tecidos, acabamento e lavagem. Estima-se que a indústria têxtil consuma 200 m³ de água por tonelada de tecido produzida, sendo que uma parcela significativa é convertida em efluentes com alto potencial poluidor (AHAMAD et al., 2019). As características das águas residuais têxteis variam de fábrica para fábrica, pois dependem do tipo de tecido e dos produtos químicos utilizados. Entretanto, algumas especificidades da composição físico-química podem ser citadas como valor de pH, pois o valor ideal para tingimento depende do tipo de fibra e corante utilizado (HOLKAR et al., 2016). Além disso, existem os sólidos em suspensão, que são os principais responsáveis pela turbidez, e pela coloração do efluente devido à grande quantidade de corantes utilizados durante o processamento (DOS SANTOS RF et al., 2019).

3.10.1 Corantes

A indústria de corantes foi revolucionada quando William Henry Perkin que descobriu o primeiro corante sintético, a malveína, em 1856. Assim, a partir dessa descoberta, iniciou-se a produção em larga escala de corantes orgânicos sintéticos (PEREIRA et al., 2020).

Os corantes possuem dois componentes principais, o primeiro é o cromóforo principal responsável pelo tingimento do tecido, que contém diferentes grupos funcionais como $-C=O$, $-N=N$, $-N O_2$. O outro componente é o auxocromo, que promove maior afinidade entre fibras e cores e reduzem a solubilidade em água, formada a partir de $-OH$, $-COOH$, $-NH_3$ (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). Os corantes sintéticos são classificados de acordo com o tipo de cromóforo presente em sua composição: azo, nitroso e tiazina. Outra classificação diz respeito à solubilidade, e os corantes solúveis em água são subdivididos em corantes ácidos ou aniônicos, básicos ou catiônicos, reativos e diretos (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020).

As classes químicas, principais substratos e métodos de aplicação dos corantes reativos, diretos, azoicos, dispersos, ácidos aniônicos, à tinta, à cuba, pré-metalizados, branqueadores ópticos, catiônicos e iônicos são apresentados no Quadro 4.

Os corantes têxteis são persistentes na atmosfera natural e difíceis de degradar devido à sua estrutura complexa e estabilidade química. Essas propriedades existem porque os corantes são produzidos para suportar as condições de uso, mantendo assim a qualidade da cor por períodos mais longos (PAN et al., 2017).

No entanto, os corantes são compostos que oferecem riscos à saúde humana e ao meio ambiente devido à sua alta toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (SATHISHKUMAR et al., 2019). Além disso, devido à presença de tais substâncias, a cor das águas residuárias pode dificultar a penetração da luz solar, afetar o ciclo fotossintético da biota aquática e reduzir o nível de oxigênio dissolvido (AHMAD et al., 2015).

Em alguns casos, as águas residuais contendo corantes são despejadas em corpos d'água após passar por um tratamento que às vezes não é totalmente eficaz. Portanto, quando essas águas chegam ao ambiente, alteram os mecanismos de transferência de oxigênio e os processos de autopurificação dos recipientes, levando a um aumento de sua turbidez (MALEKI et al., 2017). Isso porque o efluente é menos denso que a água (HOLKAR et al., 2016).

Neste trabalho, atenção especial foi dada ao corante Azul de metileno, pois, dos adsorvatos estudados é o que apresenta maior afinidade com o material adsorvente usado. As principais características e empregabilidade são detalhadas a seguir.

Quadro 4 – Corantes têxteis classificados de acordo com o método de aplicação na fibra

Classe	Principais substrato	Método de aplicação	Cromóforos associados	Aspectos relevantes do tingimento
Reativos	Algodão, lã, seda e Poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH.	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes.
Diretos	Algodão, viscose, seda e Poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes.	Azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento, melhorado pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante.
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel.	Azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade.
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e Poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação.	Azo, antraquinona, nitro, estirílico, benzodifuranona	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas.
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	Fixação em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.	Azo, antraquinona, trifenilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso	Podem ser de 3 tipos; corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos, solúveis em água; extensa gama de coloração e boa fixação.
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra.	Antraquinona, indigoides e tioindigoides.	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência à lavagem.

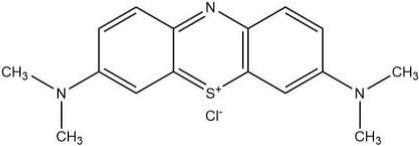
Á Cuba	Algodão e viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco (solúvel) com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfeto de hidrogênio ou de sódio). Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à mesma.	Estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após a tionização de intermediários orgânicos contendo grupos nitro e amino.	Insolúveis em água; fornecem tons preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência à lavagem, porém a tintura gera resíduos tóxicos.
Pré-metalizados	Lã, couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra. Os principais mordentes modernos são derivados de cromo, como o dicromato.	Azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos.
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras	Aplicados na forma de dispersão ou suspensão. As fibras têxteis sofrem inicialmente tratamento para descolorimento e acabam assumindo tonalidade amarelada, necessitando de tratamento com corantes brancos ou fluorescentes, que neutralizam o tom amarelo.	Estilbenzenos, coumarina, naftalamidas, pirazol, grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos em sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Estas fibras quando expostas a radiação UV brilham no escuro; estes corantes provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos.
Catiônicos	Lã, seda, couro algodão e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio, empregando ácido acético que colabora para fixação do corante à fibra e solubilidade em água.	Polimetina, di e triarilmetina, antraquinona e azo	Denominados “corantes básicos”, são corantes solúveis em água; com vasta variedades de cores; apresentam brilho; pouca resistência à luz; boa resistência à umidade; bom rendimento; baixo custo.

Fonte: (HENRIQUE, 2022)

3.10.2 Azul de metileno

O Azul de metileno é classificado como uma fenotiazina, referindo-se ao seu grupo cromóforo, há um átomo de nitrogênio e um enxofre e dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, interagindo com dois grupos metil. Devido a esta estrutura, há resistência durante a biodegradação deste corante (MUNIYANDI; GOVINDARAJ; BHARATH BALJI, 2021). Este corante é classificado como um catiônico, devido à presença de uma carga positiva deslocalizada, com solubilidade em água de 40 g/L, $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$. Na Tabela 1 estão representadas algumas características químicas deste corante

Tabela 1 – apresenta algumas características químicas deste corante

Estrutura química	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)
	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$	319,85 g/mol

Segundo Zamel; Khan. (2021) o azul de metileno possui diversas aplicações: tingem algodão e madeira; em medicina, para identificação de tecidos anormais; em laboratório, como indicador redox para detecção de detergentes aniônicos em água, e análise quantitativa de sulfetos. O azul de metileno é um corante catiônico bem estudado, porque é um modelo à parte, pelas suas diferentes bandas de absorção (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas, e ocorre em diferentes regiões do espectro visível. A exposição excessiva a este corante pode produzir efeitos nocivos como: náuseas, diarreia, necrose, vômitos, diarreia e problemas oculares (SUBAIHI; NAGLAH, 2021), sua inalação pode causar batimentos cardíacos acelerados ou dificuldade para respirar por um curto período (ZAMEL; KHAN, 2021).

Starukh; Levytska. (2019) estudaram hidróxido duplo lamelar ZnAl na forma calcinada para adsorção de corantes aniônico índigo carmim (IC) e catiônico azul de metileno (MB) em meio aquoso. A maior adsorção de IC foi observada para HDL ZnAl calcinado a 600 °C com

proporção Zn:Al 2:1. A remoção total de ambos os corantes foi de 930 e 320 mg/g para IC e MB, respectivamente.

Mallakpour; Azadi; Dinari. (2023) produziram um novo biossorvente Hidróxido duplo lamelar ZnAl com nucleação in-situ e crescimento da estrutura metal-orgânica de Ti modificada com NH₂ nas folhas de Zn-Al pelo método solvotérmico. O híbrido preparado mostrou boa capacidade de adsorção (valores $q_{máx}$: 294 mg/g e 158 mg/g) para os corantes vermelho congo e azul de metileno em ótimas condições (quantidade de adsorvente = 5–7 mg, concentração de corante = 100–150 mg/L, V = 10 mL, pH = sem ajuste e tempo de contato = 2–5 h).

Meili et al. (2019) sintetizaram os compósitos HDL-biochar em diferentes proporções molares de Mg:Al (2:1, 3:1 e 4:1) usando o método de coprecipitação. Os compósitos foram aplicados para remover o corante orgânico azul de metileno de soluções aquosas por adsorção. Os resultados indicam que o pH 12 foi o mais adequado para o processo de adsorção de corantes, com remoção > 95% para todos os compósitos. Foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de 406,47 mg·g⁻¹ a 40 °C.

Dhar et al. (2021) produziram o compósito óxido de grafeno introduzido na superfície do Hidróxido duplo lamelar MgAl intercalados com NO₃⁻. O compósito chegou a adsorver 0,85 mmol de azul de metileno.

Zhang et al. (2021) desenvolveram o HDL hidróxidos duplos tridimensionais (3D) hierárquicos em forma de flor de Mg-Al (3D-LDH) por meio do método de coprecipitação de gota dupla em uma etapa usando partículas de γ -Al₂O₃ como amostra. Esse material adsorveu 1666,7 mg·g⁻¹ do corante azul de metileno. O mecanismo de adsorção de corantes orgânicos por HDL 3D foi extensivamente investigado e atribuído à adsorção de superfície, ao efeito de memória e à estrutura hierárquica 3D única do adsorvente.

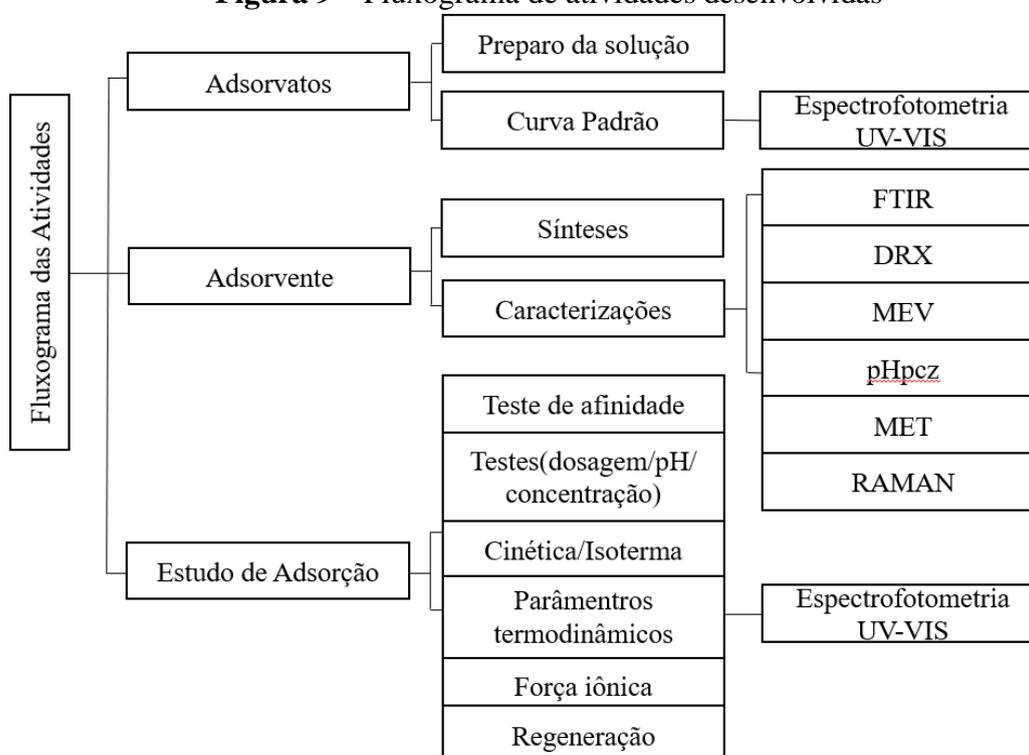
Kheradmand et al. (2022) sintetizaram o hidróxido duplo lamelar de ramnolipídio-Co/Al magnético (MR-HDL), a capacidade máxima de adsorção calculada para o azul de metileno foi de 54,01 mg·g⁻¹ a 313 K. O modelo de Langmuir, que assume a adsorção monocamada na superfície do adsorvente, fornece a melhor explicação para a adsorção do corante ($R^2= 0,9991$). Além disso, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o processo de adsorção ($R^2= 0,9970$). O adsorvente proposto manteve um desempenho de adsorção estável durante quatro ciclos consecutivos. Após cada processo de adsorção, o MR-HDL foi facilmente separado por um ímã externo. Os resultados mostram que o MR-HDL foi considerado um excelente adsorvente para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.

Daí et al. (2023) produziram um novo nanocompósito de H e Cl intercalado montmorillonite@MgAl LDH (MMT-N) preparado por método hidrotermal após o tratamento ácido-sal. O MMT-N preparado pelo método de modificação avançada conteve baixa contaminação por CO_2^{-3} , alta área de superfície específica e alta porosidade. A cinética de adsorção do azul de metileno esteve de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem, e a quantidade máxima de adsorção do azul de metileno atingiu $815,998 \text{ mg g}^{-1}$.

4 METODOLOGIA

Esta seção descreve os procedimentos realizados para a realização deste trabalho, começando pela rota sintética (hidrotérmica e coprecipitação) do material adsorvente e suas adequadas caracterizações, bem como os testes para avaliar o potencial de adsorção dos seguintes adsorvatos: fármacos (ácido salicílico, 17 alfa metiltestosterona, cafeína, propranolol, rifampicina, diclofenaco sódico, paracetamol e amoxicilina), herbicidas 2,4 D e corantes (laranja de metila, vermelho congo, verde malaquita, fucsina alcalina, fucsina ácida, rodamina B, alizarina, azul de metileno e Safranina). A Figura 9 representa os passos detalhados a seguir.

Figura 9 – Fluxograma de atividades desenvolvidas



4.1 Preparação de Pontos Quânticos de Carbono (CQD)

Para a preparação de pontos quânticos de carbono (CQD), primeiro foi dissolvido 1,0 g de citrato de amônio P.A em 20 mL de água deionizada para formar uma solução transparente. Em seguida, a mistura foi adicionada em uma autoclave de aço inoxidável de 50 mL equipada com Teflon e, em seguida, a autoclave foi submetida a tratamento hidrotérmico a 170° C por 5 horas em estufa. Após o resfriamento à temperatura ambiente foi adicionado 12 ml de etanol à

solução de CQD e, finalmente, essa mistura foi colocada no banho ultrassônico a 30 ° C por 30 min para melhor solubilização do CQD. Figura 10.

Figura 10 – Sínteses de pontos quânticos de carbono (CQD)



4.2 Sínteses dos Hidróxidos Duplo Lamelares de zinco e alumínio HDL//ZnAl e HDL//ZnAl-CQD

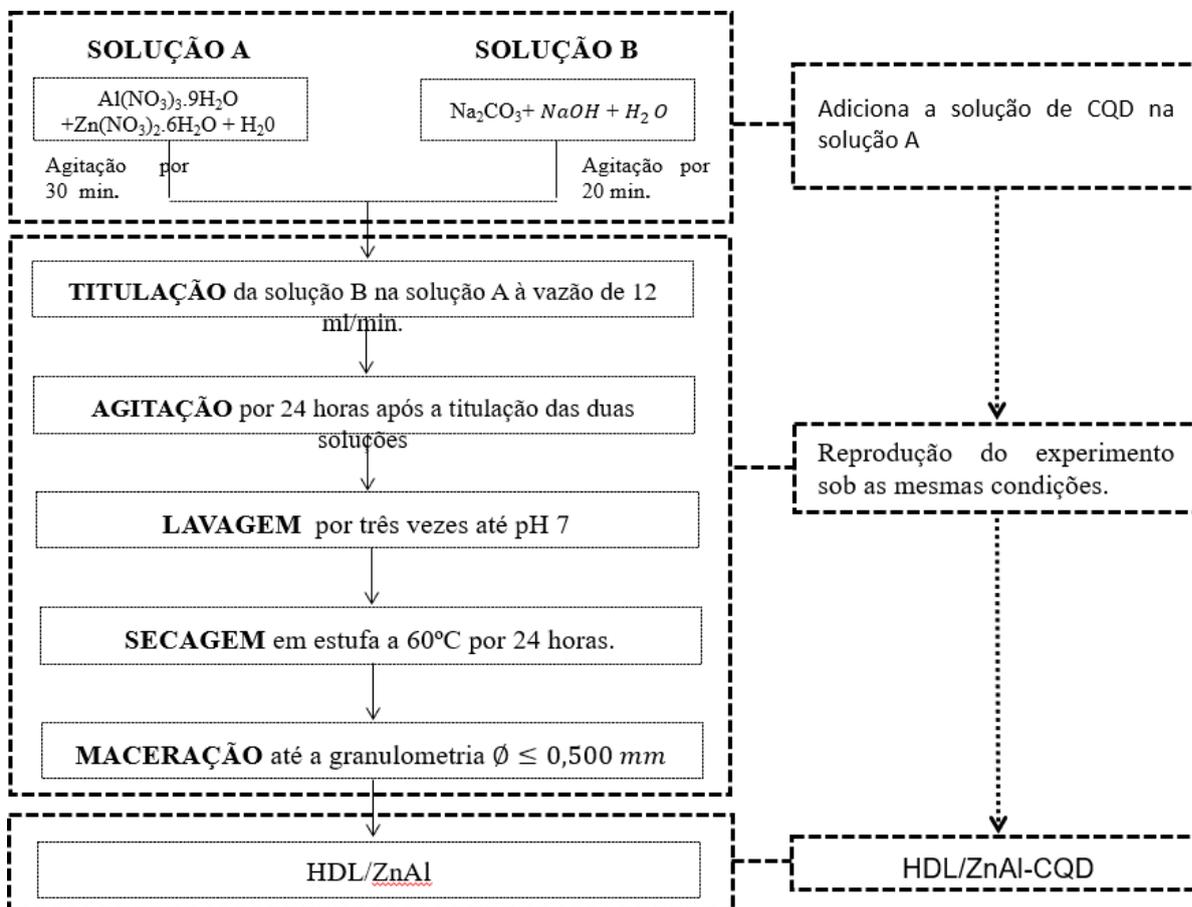
As sínteses do HDL//ZnAl e do composto HDL//ZnAl-CQD foram realizadas pelos métodos de coprecipitação a pH variável. A metodologia utilizada foi adaptada de Rahmanian et al., (2018) e George & Saravanakumar, (2018). Foram preparadas duas soluções, A e B, a solução A formada por 11,89 g de nitrato de zinco nona hidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 9 H_2O$), 7,50g nitrato de alumínio hexahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e 20ml de água deionizada, essa mistura foi agitada por 30min. A solução (B) composta por 100 ml de água deionizada, 8g de hidróxido de sódio (NaOH) e 1,32g de carbonato de cálcio (Na_2CO_3) foi agitada por 30min e reservada.

Então a mistura B foi transferida para uma bureta e gotejada na mistura A até chegar a pH 12. Em seguida a mistura A junto com a B foi deixada em agitação por 24 horas no shaker a temperatura ambiente. Após esse tempo de contato o precipitado formado foi lavado por três vezes com água deionizada até chegar a pH 7, colocado para secar na estufa a 60°C por 24 horas e macerado até a granulometria < 0,50 mm. Com esse método foi produzido o Hidróxido Duplo Lamelar, classificado por C-HDL.

Para produção do composto incorporando o ponto quântico, foi utilizada a técnica de coprecipitação com uma ligeira modificação envolvendo a inclusão de uma solução de 20ml

contendo CQD na solução A. No entanto, o procedimento geral permaneceu inalterado. Como resultado foi produzido o HDL/ZnAl-CQD.

Figura 11 – Metodologias dos materiais HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD



4.3 Caracterização do adsorvente

Para caracterização dos materiais HDL/ZnAl, HDL/ZnAl-CQD, foram realizadas as seguintes análises: Difração de Raios X (DRX) com objetivo de verificar a cristalinidade e a formação do HDL e do compósito. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), essa análise teve como objetivo verificar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), essa análise teve como intuito verificar a área superficial, volume e tamanho de poro dos materiais. Espectroscopia Raman, essa análise tem como objetivo verificar características microestruturais e defeitos químicos na estrutura dos materiais. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), essa análise teve como objetivo verificar a morfologia superficial dos materiais. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), essa análise permitiu visualizar a

morfologia como também identificar defeitos, estrutura cristalina e relações de orientação entre fases dos materiais. E análise do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}), que teve como objetivo a determinação do valor de pH em que a superfície dos materiais são eletricamente neutra.

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada utilizando o equipamento marca Shimadzu modelo DRX-6000, no Laboratório de Óptica e Nanoscopia no Instituto de Física /UFAL. De acordo com o protocolo de análise, 0,1 g da amostra, na forma de pó, foi colocada no porta-amostras e analisados a 40 kV, 30 mA CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), em intervalos de $0,02^\circ$ (2θ) na faixa de 3 a 50° , com variação de 2 min^{-1} .

Usando os dados DRX, os parâmetros da rede cristalina, cristalinidade e tamanho do cristalito foram determinados. Quando crescido em uma estrutura cristalina, cada elemento exibe suas próprias propriedades derivadas de suas propriedades eletrônicas e atômicas, como parâmetros de rede, espaçamento interplanar, cristalinidade e tamanho do cristalino, que são mostrados no espectro DRX mostrando um pico específico.

Para determinar a rede e os parâmetros da rede, o estudo é baseado na lei de Bragg (Equação 17).

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta \quad (17)$$

Sendo:

d: espaçamento lamelar (\AA)

n: ordem de reflexão dos picos

λ : comprimento de onda dos raios (nm)

θ : ângulo de Bragg ($^\circ$), determinado pelo pico de difração.

O cálculo dos parâmetros a, c e d foram realizados a partir da equação de Bragg (equação 17), na qual foi possível calcular os valores de distância interplanar (d_{hkl}) utilizando, diretamente na equação, os valores de θ obtidos experimentalmente (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). Então a distância entre dois cátions numa mesma lamela, distância do plano basal e a distância entre as lamelas dos materiais C-HDL-CQD e C-HDL, foram calculados pelas equações 18,19 e 20, respectivamente.

$$a = 2d(100) \quad (18)$$

$$c = d(003) + 2d(006) \quad (19)$$

$$d = d(003) \quad (20)$$

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi realizada no laboratório de Óptica e Nanoscopia no Instituto de Física /UFAL, utilizando um espectrofotômetro do modelo FTIR PRESTIGE 21 - Shimadzu. A análise foi realizada na faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.3 Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A característica porosa dos adsorventes foi avaliada a partir da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K usando o equipamento Quantachrome modelo NOVA 2200e. O pré-tratamento das amostras foi realizado a 300°C por 16h. As amostras foram feitas no laboratório Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR)/UFAL.

4.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos empregando o equipamento Renishaw Sistem In Via Raman Microscopio, modelo in via Reflex, com laser de 785 nm, aumento de 50x, usando o método de varredura estendido, 5 acumulações e com o tempo de exposição de 10 segundos, usando potência de saída do feixe de aproximadamente 10 mW. A análise foi realizada no laboratório de Óptica e Nanoscopia no Instituto de Física /UFAL.

4.3.5 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra foi metalizada com ouro em metalizador Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701 para tornar sua superfície condutora. A utilização da metalização do ouro é um método comumente empregado na preparação de amostras para MEV. Esta técnica é preferida por sua capacidade de melhorar a condutividade elétrica, estabilidade química, adesão da amostra e contraste. Como resultado, facilita a produção de imagens de alta qualidade e permite análises de amostras mais precisas. O ouro possui condutividade elétrica excepcional. Ao aplicar um delicado revestimento de ouro à amostra, ele dispersa efetivamente qualquer carga elétrica estática que possa se acumular na superfície durante a análise do MEV. Esta medida de precaução evita quaisquer distorções na imagem resultante causadas pelo acúmulo de carga elétrica. É fundamental, entretanto, executar o tratamento do ouro com precisão para evitar

qualquer potencial interferência na porosidade da amostra. Para garantir resultados ideais, é exercido um controle meticuloso sobre vários parâmetros, incluindo a espessura do revestimento de ouro e a duração do processo de metalização.

Após este procedimento, a amostra preparada foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. A análise foi realizada no laboratório de Óptica e Nanoscopia no Instituto de Física /UFAL.

4.3.6 Microscopia de Eletrônica de Transmitância (MET)

As amostras foram dispersas em meio aquoso usando o limpador ultrassônico. Uma alíquota da amostra foi depositada na tela (grid) de cobre (especificações: grid de cobre recoberto com carbono de 400 mesh). Após a secagem as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific, operando em 200kV. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic).

4.3.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo método proposto por El Haddad et al. (2014), no qual envolveu a determinação do valor de pH em que a superfície do composto HDL/ZnAl-CQD está eletricamente neutra, ou seja, quando o número de cargas positivas se iguala ao número de cargas negativas. Inicialmente, foram pesadas 0,1 g de cada composto em um erlenmeyer. Em seguida foi adicionado 40 mL de solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, o pH foi ajustado para diferentes condições iniciais (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), usando soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. As amostras foram colocadas numa mesa agitadora SL-180/DT-SOLAB, sob agitação de 150 rpm a 30 °C durante 48 horas. As amostras foram então centrifugadas e o pH final do sobrenadante foi medido.

4.4 Ensaios de adsorção

A primeira etapa envolveu a realização de testes iniciais usando materiais HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD para examinar o impacto do CQD quando combinado com HDL/ZnAl na adsorção de corantes, fármacos e do herbicida em estudo. Em seguida foram realizados ensaios para avaliar a influência da massa, concentração e pH do meio a fim de definir as melhores condições favoráveis à remoção do adsorvato que obteve melhor adsorção em solução.

4.4.1 Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção

Experimentos de afinidade de adsorção foram realizados em triplicata utilizando uma mesa agitadora SL-180/DT-SOLAB com o objetivo de identificar o adsorvente com melhor seletividade para a adsorção do adsorvato investigado. Em frascos âmbar, cada agente adsorvente (C-HDL-CQD, C-HDL, H-HDL-CQD e H-HDL) foi adicionado a 10 mL da solução de cada adsorvato estudado: corantes, fármacos e herbicida 2,4 D, que foram mantidos sob agitação a 150 rpm com tempo de contato de 24 horas e temperatura de 30°C. Após esse período, a amostra foi centrifugada a 2.000 rpm por 10 min e a concentração de cada adsorvato no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria utilizando o comprimento de onda referente a cada poluente. Após o teste de afinidade foi feito o estudo do pH (1,6, 2,8, 3,3, 4,7, 6,1, 8,6, 9, 4, 10,0, 11,0 e 12,0), com o melhor valor de pH foi feito o teste de massa do adsorvente (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 g), com os melhores pH e massa foi feito o teste de concentração (5, 10, 15, 20, 25, 50,75 e 100 mg.L⁻¹), considerando as variáveis fixas temperatura de 30°C, volume de solução de 0,01L, rotação de 150 rpm e tempo de contato de 24 horas. A porcentagem de remoção dos adsorvatos (%) foi calculada pela equação 2, no item 3.6.

4.4.2 Ensaios de força iônica, regeneração e diferentes matrizes

Para os ensaios de força iônica, adicionou-se NaCl em três concentrações (5; 10 e 15% (m/v)) (IDE; NOGUEIRA, 2019). Os testes foram realizados a 30°C, adicionando 0,2 g do C-HDL-CQD a 10 mL de solução de azul de metileno com concentração de 50 mg. L⁻¹, sob agitação de 150 rpm por 120 minutos de contato. Após o experimento, a mistura foi centrifugada a 2.000 rpm por 10 min e o sobrenadante analisado por espectrofotometria para determinar a concentração de azul de metileno.

4.4.3 Ensaios de regeneração do HDL-ZnAl-CQD

O teste de regeneração foi realizado em duas etapas: adsorção seguida de dessorção. Para adsorção, 2 g de HDL-ZnAl-CQD foi colocado em contato com 100 mL de solução de 50 mg L⁻¹ de azul de metileno por 24 horas. O sistema foi agitado a 150 rpm a 30°C, em seguida centrifugado e o adsorvente foi seco a 80°C durante 5 horas. Para dessorver e tratar o adsorvente foram utilizadas concentrações de peróxido de hidrogênio (50, 100, 250, 500 e 750 mmols) em tempo de contato constante de 2 h sem ajuste de pH, agitação a 150 rpm e temperatura de 30

°C. Para este propósito, 0,05 g de HDL-ZnAl-CQD saturado com azul de metileno foi adicionado a um Erlenmeyer juntamente com 5 ml de água destilada. Tendo em vista os melhores resultados obtidos com a melhor concentração de H₂O₂, foram realizados os ciclos de regeneração por adsorção/dessorção (Figura 30) (SANTOS et al., 2020).

4.4.4 Adsorção de corantes em matrizes reais e sintéticas

Com objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do C-HDL-CQD para o corante azul de metileno. Cinco diferentes matrizes aquosas foram testadas utilizando água destilada e deionizada, repetindo assim o padrão de todos os experimentos realizados para obtenção de parâmetros e caracterizações. Utilizando água mineral, água bruta de torneira do Laboratório de Processos da Ufal (LAPRO), água bruta da lagoa Manguaba, no município de Pilar. O objetivo da utilização das duas últimas matrizes é avaliar o comportamento do contaminante (azul de metileno) em águas subterrâneas, e outra matriz simulando a contaminação de águas superficiais de nascentes, com composição mineralógica diferente e sua possível interferência no processo de adsorção do C-HDL-CQD estudado

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

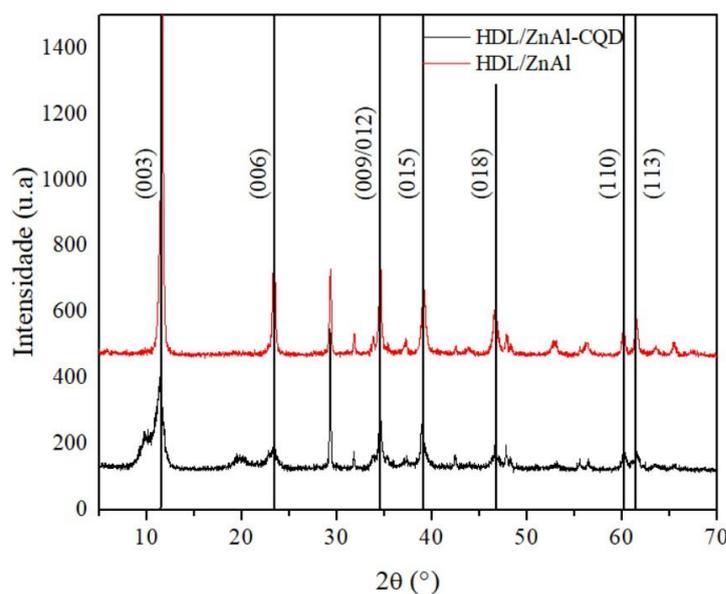
5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Com o objetivo de identificar alterações nos padrões de cristalinidade das amostras para avaliar suas propriedades em relação aos respectivos arranjos cristalinos dos átomos constituintes de cada material, foi realizada a caracterização por difração de raios X nos materiais: HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD.

Os padrões de DRX desses materiais são mostrados na Figura 13. No padrão de DRX, um pico amplo atribuído ao carbono apareceu apenas no material HDL/ZnAl-CQD. Segundo Rahmanian et al (2018), o pico próximo a $2\theta = 20$ indica a presença de CQD no material produzido. Percebeu-se no gráfico de HDL/ZnAl uma sequência de picos com linhas simétricas intensas e nítidas semelhantes à hidrotalcita e com alta cristalinidade e ao adicionar o CQD ao HDL/ZnAl esses picos apresentam baixa inflexão indicando uma característica com pouca cristalinidade (RAHMANIAN; DINARI; ABDOLMALEKI, 2018). A presença $2\theta = 11,48^\circ$ e $23,42^\circ$, que são referentes aos planos (003) e (006) indica que o material possui uma estrutura de HDL com uma fase romboédrica típica da hidrotalcita para ambos os materiais (HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD). Os planos de (012), (015) e (110) são representados como a rede hexagonal com simetria romboédrica 3R, (Figura 13) (GEORGE; SARAVANAKUMAR, 2018).

Figura 12 – Resultados obtidos nas análises de difratograma de raios X do HDL/ZnAl e - HDL/ZnAl CQD



Para ampliar as informações sobre os materiais produzidos, os parâmetros de rede de HDL foram determinados (Tabela 2). Usando a lei de Bragg, os dados de entrada são os valores de refletância para os planos (003) e (006).

Tabela 2– Parâmetros de rede dos compostos - HDL/ZnAl e - HDL/ZnAl CQD.

dhkl	HDL/ZnAl		HDL/ZnAl-CQD	
	2θ (°)	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,36	7,70	11,48	7,70
(006)	29,34	3,4	29,36	3,4
(110)	60,22	1,54	60,16	1,54
c (Å)	13,86		13,78	
a (Å)	3,07		3,07	

Não houve diferença entre as distâncias de espaçamento basal (d_{003}) do HDL/ZnAl (7,70Å) e HDL/ZnAl-CQD (7,70Å). Indicando que a distância entre as lamelas de ambos os materiais é semelhante, mostrando que a adição do CQD não teve influência na mudança do espaçamento basal do HDL/ZnAl-CQD. E com isso indicando, a possibilidade do CQD na superfície do composto (SANTOS et al., 2017).

O espaçamento d intercâmara é de 7,7 Å em d003 e 3,4 Å em d006 , respectivamente. O d003 foi quase o dobro do d006 para ambos os materiais, significando uma boa estrutura de camada (THEISS; AYOKO; FROST, 2013).

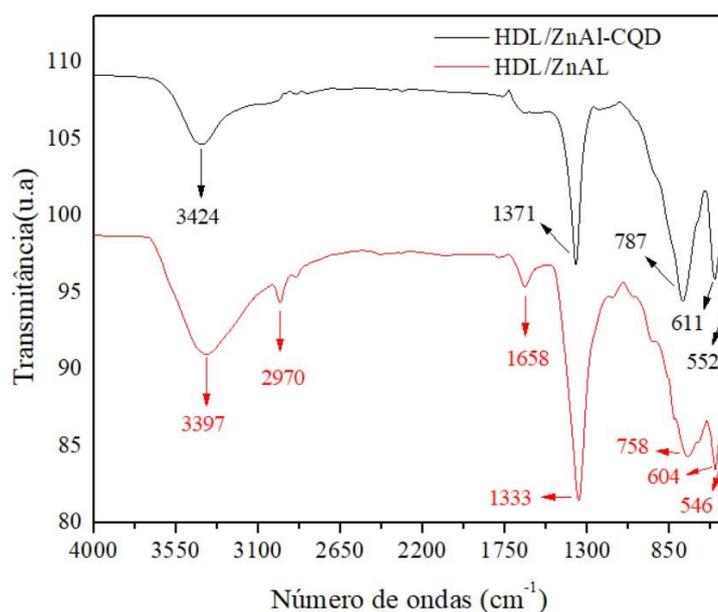
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As estruturas químicas dos materiais: HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD (Figura 14). A amostra C-HDL-CQD mostra a banda apresentada em 3397 cm^{-1} corresponde à vibração do estiramento NH e ao O–H devido à absorção de água interlamelar , (ZHAO et al., 2016). O pico em 2970 cm^{-1} está relacionado com as vibrações de estiramento da ligação CH, a presença do pico 1658 cm^{-1} corresponde a ligação C=C que indica a presença do CQD na superfície do HDL/ZnAl. Essa ligação permite que os elétrons π na superfície do carbono trabalhem em conjunto com os elétrons no anel aromático do corante orgânico, formando uma combinação completa de elétrons π - π (CHO et al. 2016). A ligação em 1333 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento simétrico/assimétrico do íon carbonato interlamelar (RAHMANIAN et al., 2018).

As bandas registradas em 546 e 758 cm^{-1} são atribuídas ao grupo Zn/Al-OH e à deformação Al-OH, respectivamente (ZHANG, WEIKE et al., 2019). Neste material houve deslocamento em todos os picos comparado com o C-HDL, isso pode ter ocorrido devido a introdução do CQD.

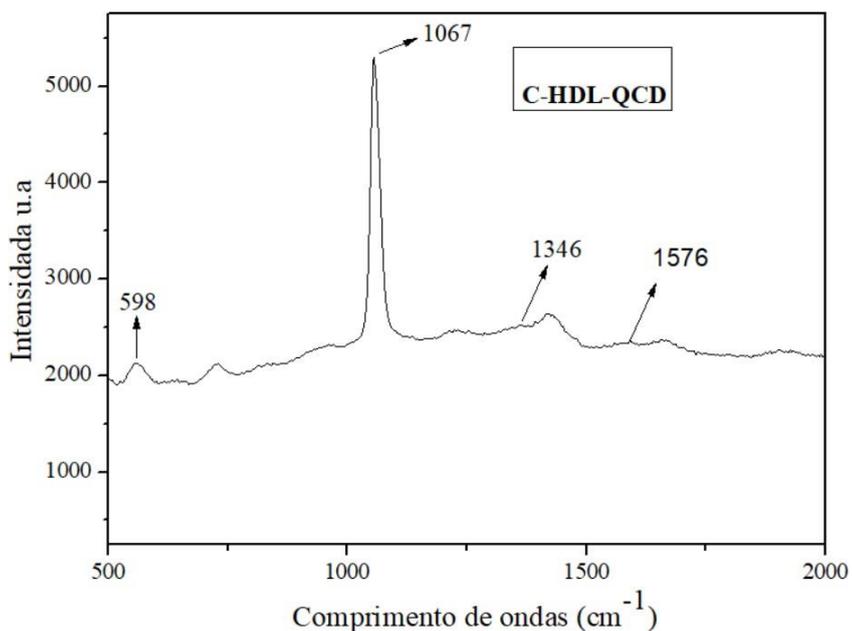
Na amostra C-HDL, a banda larga e forte centrada em 3424 cm^{-1} é atribuída ao alongamento da ligação OH dos grupos hidroxila e moléculas de H_2O . Além disso, os picos em (787 cm^{-1}) e (552 cm^{-1}) representam a maneira vibracional de Al-OH e Zn-OH na camada da rede cristalina, respectivamente (MAHJOUBI et al., 2018).

Figura 14 – Resultados obtidos nas análises de FT-IR do HDL/ZnAl e - HDL/ZnAl CQD.



A espectroscopia Raman é vastamente usada para investigar as características microestruturais e defeitos químicos na estrutura dos materiais. A Figura 15 mostra os espectros Raman do HDL/ZnAl-CQD, as bandas de espectro de 1346 cm^{-1} (banda D) e 1576 cm^{-1} (banda G) indicando a formação da estrutura de grafite, atribuído ao plano sp^2 , defeitos presentes na estrutura de grafeno e a presença de grupos funcionais de oxigênio na estrutura do material. Além da banda G e D, são obtidas duas maiores intensidades relativas de banda em 598 cm^{-1} e 1067 cm^{-1} , que estão correlacionados com os picos Raman típicos das fases C-HDL de ZnAl (LUO et al., 2017).

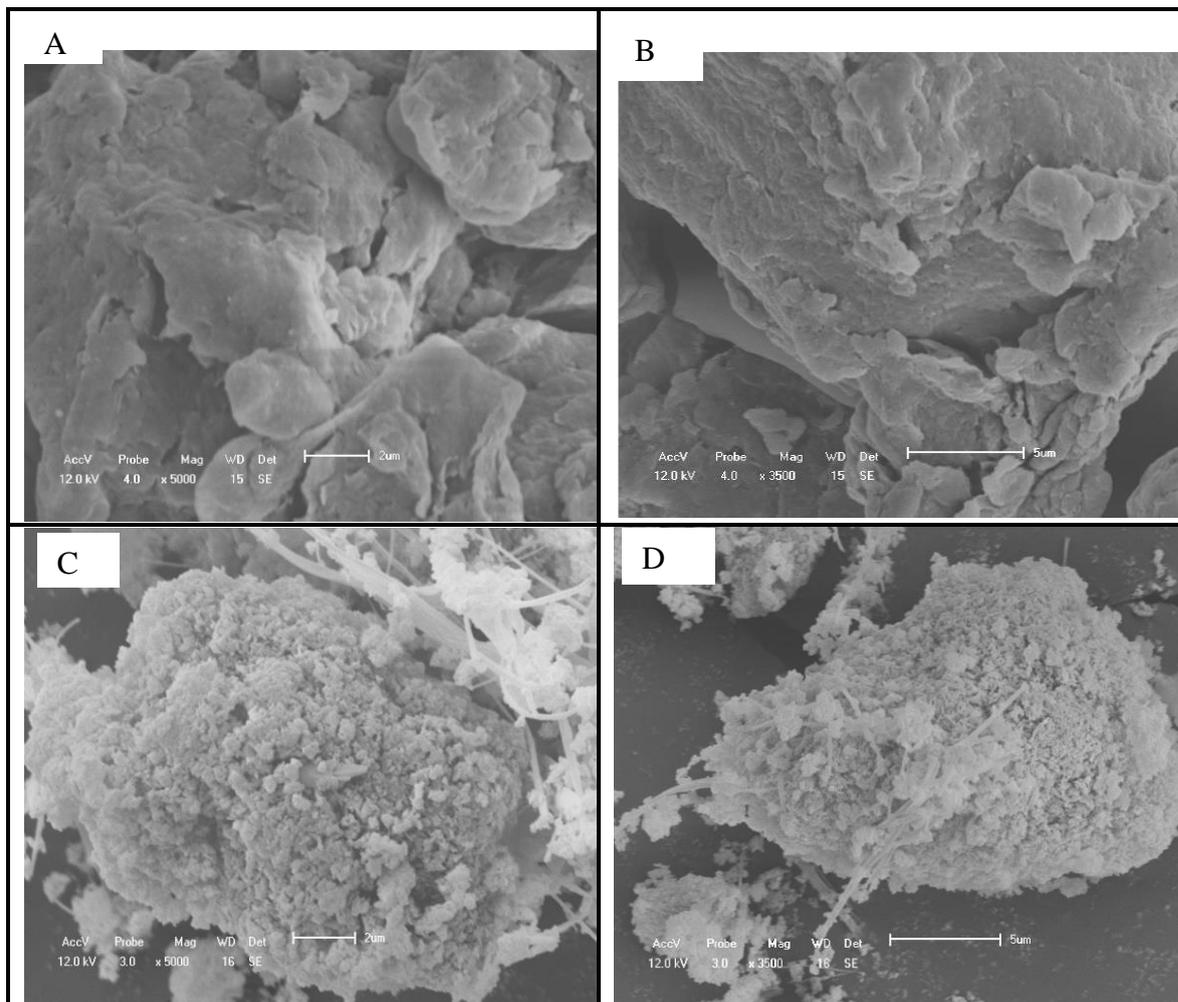
Figura 15 – Espectro Raman para C-HDL-CQD



5.1.3 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

Visando observar sua morfologia superficial, foi realizada a caracterização por MEV dos materiais: HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD. Observou-se que o material HDL/ZnAl possui uma estrutura plana de textura lisa, exibindo lamelas sobrepostas conforme mostrado na Figura 16 (A e B). Já o material C-HDL-CQD, apresenta uma superfície com camada branca e estruturas de formatos irregulares e de tamanhos variados, significando uma alteração distinta na sua composição superficial como mostrado na Figura 16 (C e D) (MINGZHONG LIA, 2022).

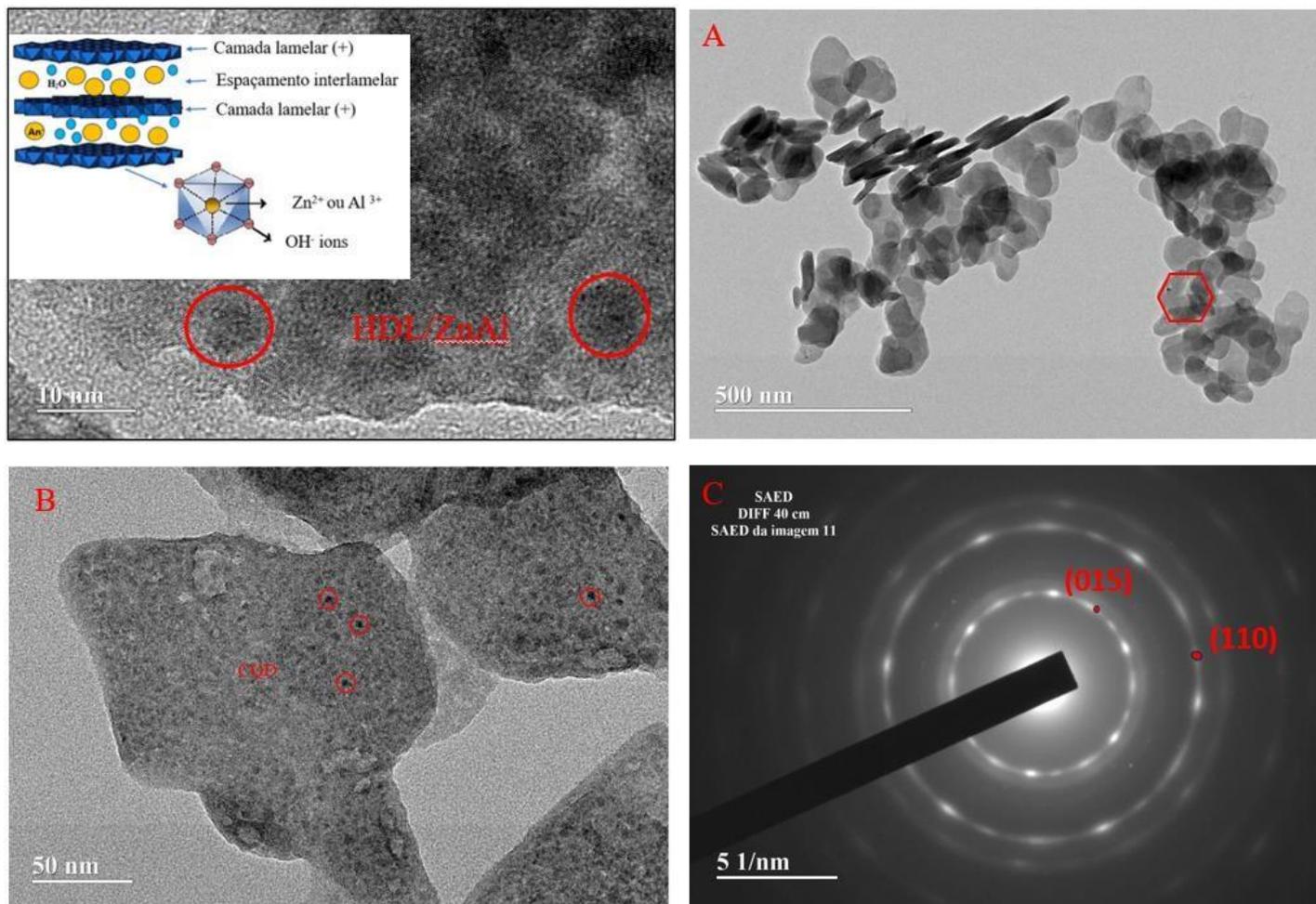
Figura 16 – Resultados obtidos nas análises micrografia eletrônica de varredura do HDL/ZnAl (A e B) e - HDL/ZnAl-CQD (C e D).



5.1.4 Microscopia de Eletrônica de Transmitância (MET)

A imagem de MET retrata que o HDL/ZnAl-CQD tem placas com formas hexagonais e a representação de lamelas típica de estruturas de HDLs. As folhas inorgânicas de tamanho micrométrico são formadas pelo compartilhamento das bordas de unidades octaédricas de Zn^{2+} ou Al^{3+} (com aresta coordenadas com OH^-). Uma carga positiva completa foi gerada nas camadas do tipo brucita devido à maior carga de Al^{3+} e, também, ao uso equilibrado da intercalação de ânions entre as lamelas (ALTUNTASOGLU et al., 2010). A figura 17 B, mostra a presença de CQDs no hidróxido duplo lamelar. A imagem SAED (difração de elétrons de área selecionada) (Figura 17 C) mostra padrões com formato de anel com baixa cristalinidade, causada pela adição do CQD, os planos (015) e (110) demonstrados na imagem de SAED são compatíveis com o espectro de DRX (Figura 13 A- C-HDL-CQD).

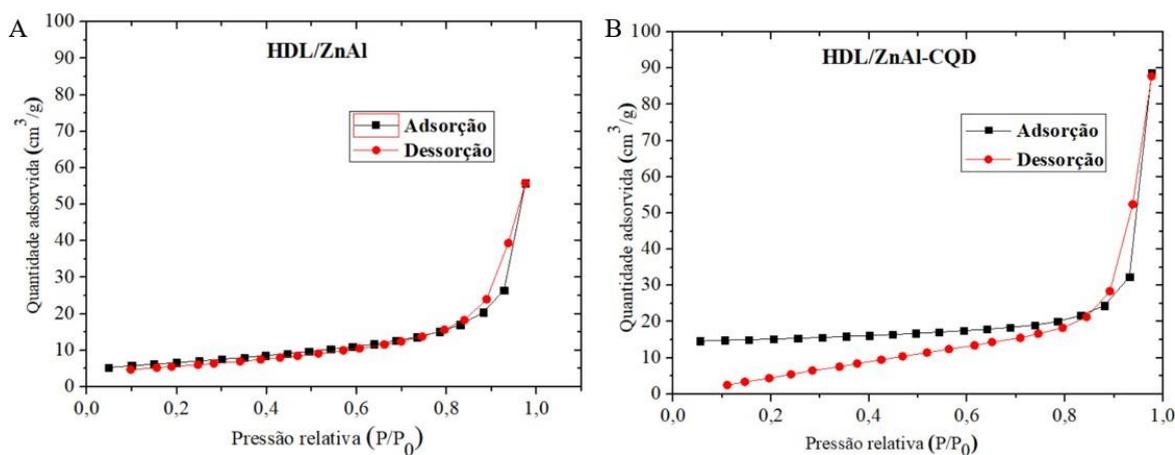
Figura 17 – Diagrama esquemático da estrutura do HDL/ZnAl e imagens de MET altamente ampliadas HDL/ZnAl-CQD 500 nm (A), Imagens de MET altamente ampliadas de um HDL/ZnAl-CQD 50 nm (B), imagens de SAED de HDL/ZnAl-CQD (C)



5.1.5 Adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A área superficial e a porosidade do HDL foram obtidas por meio de curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio. A Figura 18 (A e B) corresponde a isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV com histereses do tipo H3 e H4 para os materiais HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD, respectivamente. O material HDL/ZnAl exibe histerese H3, indicando que sua forma sólida se assemelha a placas e os poros têm tamanhos e formatos uniformes. Por outro lado, a histerese H4 sugere que o sólido também possui atributos em forma de placas, mas os poros apresentam formas irregulares. Essas características superficiais podem ser visualizadas através da utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 17) (HENRIQUE et al., 2022). Quanto aos poros dos materiais sintetizados, seus diâmetros estão entre 2 e 50 nm, correspondendo a materiais mesoporosos segundo a IUPAC (NAIK; GHOSH, 2009).

Figura 18 – Curvas de adsorção-dessorção dos materiais HDL/ZnAl(A) – HDL/ZnAl-CQD (B) pelo método de BET.



A tabela 3 mostra os dados referentes a área superficial, volume de poro e tamanho de poro dos materiais. Observa-se que o HDL/ZnAl-CQD apresenta área superficial e volume de poro duas vezes maior que a do HDL/ZnAl. Esse aumento pode ter ocorrido na superfície do material devido as numerosas lacunas promovidas entre os pontos quânticos de carbono, isso pode ser analisado observando as Figuras 17 (A e B), que apresenta uma superfície lisa e as Figura 18 (C e D), superfícies granulosas (ZHANG et al., 2014).

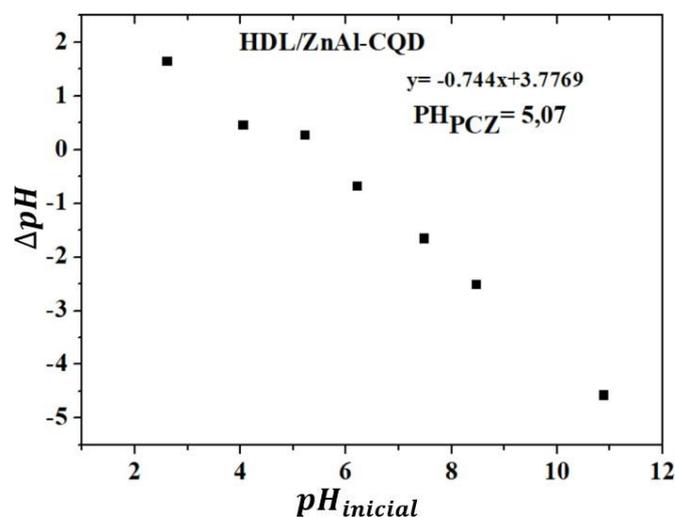
Tabela 3 – Caracterização dos materiais HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD pelo método de BET.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
C-HDL-CQO	40,96	0,21	16,78
C-HDL	18,72	0,09	14,8

5.1.6 Ponto de carga zero (pH_{PZC})

Os experimentos de ponto de carga zero (pH_{PZC}) do material HDL/ZnAl-CQD rendeu o valor de 5,07 (Figura 19), demonstrando semelhança de comportamento em faixas de pH ideais para remoção de certos contaminantes em soluções aquosas.

O pH_{PZC} dos materiais indica que o composto HDL/ZnAl-CQD apresenta superfície carregadas positivamente em valores de pH inferiores a 5,07 e para valores de pH maiores que 5,07 a superfície fica carregada negativamente. Este parâmetro permite entender o comportamento da atração eletrostática entre o material produzido e seu potencial de uso. Assim, com o devido controle do pH, por meio do fenômeno de atração eletrostática, existe um alto potencial da atração de contaminantes com características catiônicas (Azul de metileno), carregado positivamente, e a superfície carregada negativamente do material em decorrência da ionização dos grupos funcionais do HDL/ZnAl-CQD para solução contendo este material e o contaminante com pH maior que 6,0.

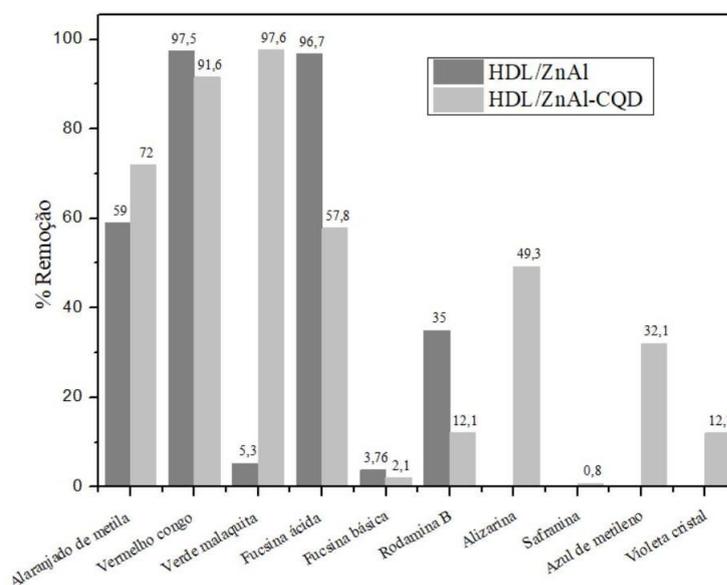
Figura 19 – Resultados obtidos nas análises de ponto de carga zero do HDL/ZnAl-CQD

5.2 Ensaio de afinidade e avaliação de alguns parâmetros que influenciam a adsorção

5.2.1 Testes preliminares de adsorção

A porcentagem de remoção de acordo com o adsorvente e corantes investigados é mostrada na Figura 20. Observou-se aumento na porcentagem de remoção dos corantes alizarina, Safranina, violeta cristal e azul de metileno quando se utilizou HDL/ZnAl-CQD, em comparação ao HDL/ZnAl, que anteriormente não removeu esses corantes. Isto sugere que o CQD possui mecanismos físicos únicos. Dos quatro corantes que apresentaram remoção quando o compósito foi utilizado como adsorvente, a Alizarina e o Azul de Metileno apresentaram os maiores percentuais de remoção, com 49,3% e 32,1%, respectivamente. Apesar de apresentar menor percentual de remoção, o azul de metileno foi escolhido para estudos de adsorção posteriores em relação à Alizarina devido às propriedades indicadoras de pH desta última. Como haveria variações no pH durante os estudos, o uso da Alizarina poderia potencialmente interferir nos resultados e levar a resultados menos confiáveis. Levando em consideração o pKa de cada adsorvato, os pHs das soluções, o ponto de carga zero para os adsorventes 5,07 para o HDL/ZnAl-CQD (Figura 20) e 7,96 para o HDL/ZnAl (SHALAHUDDIN AL JA' FARAWY et al., 2022) é possível propor as principais razões pelas quais alguns dos adsorvatos podem ser adsorvidos ou não. A especiação e o desenho molecular de cada adsorvato estão apresentados no anexo e foram obtidos no software MarvinSketch .

Figura 20 – Resultados preliminares obtidos para porcentagem de remoção para os corantes selecionados de acordo com os adsorventes HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD



Iniciando com o alaranjado de metila foi encontrado um incremento de 59,05% para 72%, em pH 6,8, alaranjado de metila é encontrado na forma negativa, portanto deve-se esperar que o percentual de alaranjado de metila seja elevado para o HDL/ZnAl, entretanto, o HDL/ZnAl-CQD apresentou a maior remoção. Este aumento pode estar relacionado aos grupos OH presentes no CQD, que possibilitam as ligações de hidrogênio, que antes eram menores.

Para o vermelho congo, constatou-se uma diminuição no percentual de remoção passando de 97,35 para 91,6%. O vermelho Congo é uma molécula estável, o que significa que possui um pH superior de 2,1. Assim, a diminuição na porcentagem de remoção pode estar relacionada às cargas negativas que repelem o vermelho congo ou à diminuição da área superficial específica, uma vez que o vermelho congo possui um comprimento largo (2,21 nm) em comparação com outras moléculas de corante.

Depois disso, é possível observar que o verde malaquita melhorou a adsorção de 5,28 para 97,6%. Em pH 6,3 o verde malaquita encontra-se com carga positiva já para o HDL/ZnAl-CQD a superfície estará carregada negativamente, sendo esta a principal explicação para o percentual de remoção apresentar este aumento drástico.

A fucsina ácida apresentou uma grande diminuição passando de 98,68 para 57,8%, sendo que em pH 6,1 tanto o composto quanto o corante apresentam cargas semelhantes, a diminuição no percentual ocorreu devido a repulsão eletrostática, entre a superfície do material e as moléculas da Fucsina ácida.

A fucsina básica será encontrada em dois grandes estados diferentes: 64,42% estarão na forma trianiônica e 35,56% estará na forma zwitterion com 2 cargas negativas. (devido à amina e ao enxofre). Do ponto de vista mecanicista, a superfície negativa do HDL/ZnAl-CQD torna mais difícil a adsorção da fucsina ácida devido à sua natureza negativa. Por outro lado, espera-se que a superfície do C-HDL seja positiva, facilitando assim a adsorção da fucsina ácida.

Para a rodamina B também foi constatada uma diminuição no percentual de remoção passando de 35,0 para 12,05%. Neste caso, a rodamina B será encontrada na forma zwitterion, no grupo oxigênio e amina. A diminuição percentual pode estar relacionada ao efeito estérico, onde mesmo a superfície do HDL/ZnAl-CQD pode facilitar a adsorção devido às diferenças de carga, a carga da amina pode ser de difícil acesso.

A alizarina apresentou resultados impressionantes, aumentando de 0 a 49,25%. No pH adsorvido, a alizarina encontra-se em três estados diferentes: i) 79,82% na forma neutra, ii) 17,84% na forma iônica na posição para do anel; iii) 2,32% na forma iônica na posição meta do anel. Isto significa que a maior parte da alizarina é encontrada na forma neutra, sendo

possível sugerir que o hidrogênio presente no CQD pode realizar ligações de hidrogênio, o que poderia ser atribuído ao aumento da capacidade de adsorção.

Para a safranina foi encontrado um pequeno aumento de 0,78%, em pH 6,9 a safranina encontra-se na forma aniônica, onde a carga positiva é encontrada na estrutura da amina. Mais uma vez, esta região tende a ser mais estérica ou de difícil acesso, dificultando assim a adsorção da safranina para ambos os adsorventes.

O violeta cristal, que também apresentou um incremento no percentual de remoção de 12,1%. O violeta cristal possui um estado molecular principal neste caso, que corresponde à forma aniônica. Porém, a carga positiva é encontrada mais uma vez na amina, o que pode dificultar a adsorção. Assim, este pequeno aumento está relacionado com as possíveis ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre o CQD e as moléculas de violeta cristal.

Por último o azul de metileno foi constatado um aumento de 32,05%. O azul de metileno possui um estado principal em pH 6,09, que corresponde ao estado aniônico. Assim, a adsorção do azul de metileno pode estar relacionada à superfície negativa do HDL/ZnAl-CQD e à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio. A interação química entre a superfície do material e as moléculas de azul de metileno foi melhor examinada devido à seleção do corante para a pesquisa, resultando em uma compreensão mais abrangente de seu comportamento molecular no processo de adsorção.

Na ligação de hidrogênio, a interação na adsorção ocorrerá quando as nanopartículas de carbono ou os produtos químicos orgânicos tiverem alguns grupos funcionais, por exemplo –OH, –COOH e –NH₂ (GEORGE; SARAVANAKUMAR, 2018). As interações de ligação de H podem acontecer entre a molécula de corante e HDL/ZnAl-CQD, entre doadores de H (grupos hidroxila) na superfície HDL/ZnAl-CQD e átomos aceitadores de H (ou seja, nitrogênio) em AM, e entre anéis aromáticos em AM e doadores de H na superfície do HDL/ZnAl-CQD.

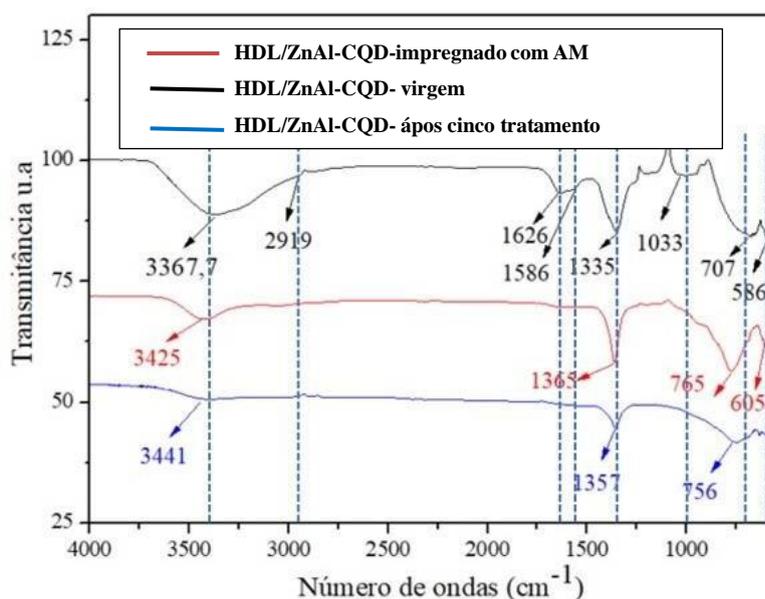
A ligação de hidrogênio discutida é denominada interação dipolo-dipolo (TRAN et al., 2017). A análise da mudança nos espectros de FTIR do HDL/ZnAl-CQD (Figura 21) antes e depois da adsorção de AM transmite uma evidência importante sobre o mecanismo de adsorção. Uma transição para números de onda mais altos e uma redução de intensidade no pico de OH exibido de 3367,7 para 3425 cm⁻¹ após adsorção de AM; isso designa a ocorrência de interações de ligação H de Yoshida e dipolo-dipolo e é consistente com relatos da literatura (AL-GHOUTI ET AL., 2003; BLACKBURN, 2004).

As interações $n-\pi$ foram inicialmente sugeridas por Mattson et al. 1969. Nesta interface, os anéis aromáticos de AM se transformam em aceitadores de elétrons, enquanto os grupos de oxigênio presentes na superfície HDL/ZnAl-CQD se transformam em doadores de elétrons. Resultados de FTIR (Figura 23), o pico C - O de pequena intensidade com número de onda de 1033 cm^{-1} passa a desaparecer após a adsorção de AM. Este resultado revela a ocorrência de pequenas interações $n-\pi$ (TRAN; YOU; CHAO, 2017).

A interação $\pi-\pi$ é aplicada para entender o mecanismo de adsorção de moléculas orgânicas com um anel benzeno ou uma ligação C = C na superfície de nanopartículas revestidas de carbono, uma vez que os elétrons π presentes na superfície do carbono atuam em conjunto com os elétrons presentes no anel benzênico do corante orgânico, concluindo a combinação de elétrons $\pi-\pi$. Coughlin 1968 foi inicialmente sugerido por este mecanismo. Neste estudo, o espectro FTIR confirmou que os picos correspondentes às ligações C = C (1586 cm^{-1}), que apresentavam uma pequena intensidade, após a adsorção do AM o pico diminuiu mais ainda, garantindo assim uma interação $\pi-\pi$. Esta mudança no número de onda garante uma pequena ocorrência de $\pi-\pi$ na adsorção de AM (TRAN et al., 2017).

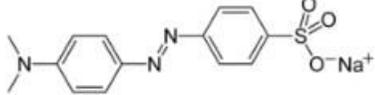
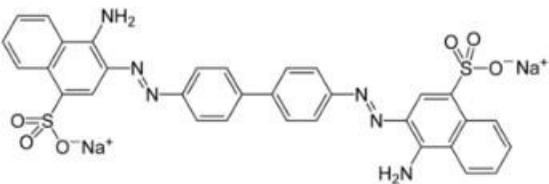
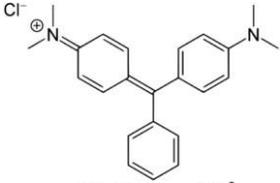
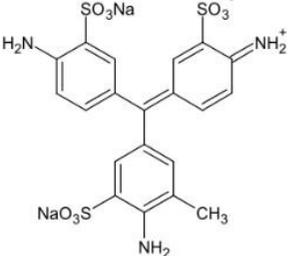
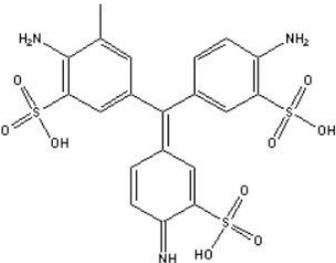
Então diante dos resultados relacionados a interação, pode-se concluir que ocorreu uma maior interação de ligação H dipolo-dipolo, com pequenas interações $n-\pi$ e $\pi-\pi$.

Figura 13 – Espectro de FTIR HDL/ZnAl-CQD, HDL/ZnAl-CQD impregnado com azul de metileno e HDL/ZnAl-CQD após o quinto tratamento com H_2O_2

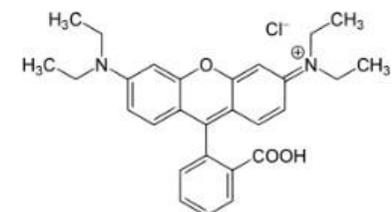


A Tabela mostra 4 mostra o pH natural das soluções dos corantes e dos fármacos que tiveram interações com os adsorventes, pka do HDL/ZnAl e do HDL/ZnAl-CQD e as fórmulas moleculares dos corantes.

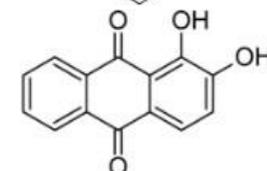
Tabela 4- pH , pka e formulas moleculares dos corantes e fármacos que tiveram interações com os adsorventes , pH_{PCZ} do HDL/ZnAl e do HDL/ZnAl-CQD

Corantes	pH (solução)	pka	pH _(PCZ) /CHD/ZnAL	pH _(PCZ) /CHD/ZnAL-CQD	Fórmula Estrutural
Alaranjado de metila	6,8	3,39	7,96	5,07	
Vermelho congo	5,1	4,5	7,96	5,07	
Verde malaquita	7,1	6,9	7,96	5,07	
Fucsina ácida	6,1	9	7,96	5,07	
Fucsina básica	6,8	3,9	7,96	5,07	

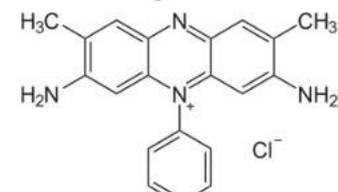
Rodamina B 4,5 3,7 7,96 5,07



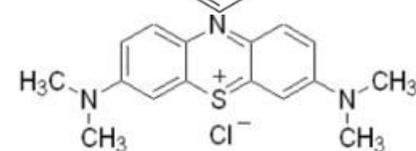
Alizarina 5,2 5,5 7,96 5,07



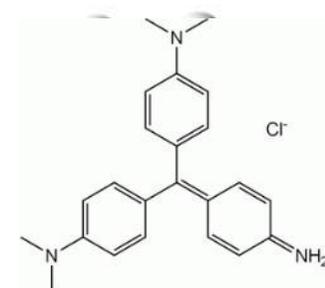
Safranina 6,0 6,4 7,96 5,07



Azul de metileno 6,09 3,8 7,96 5,07



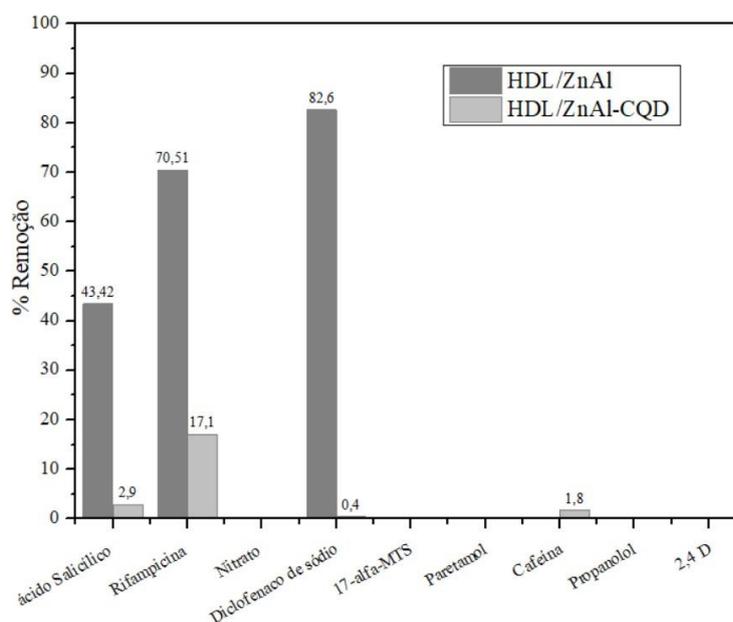
Violeta cristal 5,8 9,3 7,96 5,07



Além dos corantes selecionados, outros compostos comuns também foram testados com os adsorventes conforme mostrado na Figura 23.

Após observação, torna-se evidente que a maioria dos compostos não apresentou remoção quando submetidos a ambos os materiais. Além disso, o HDL/ZnAl-CQD apresentou diminuição na porcentagem de remoção e o HDL/ZnAl apresentou maior remoção, sendo eles: ácido salicílico, rifampicina e diclofenaco. A porcentagem de remoção de ácido salicílico diminuiu de 43,42 para 2,98%. Em pH 6,2 o ácido salicílico apresenta-se apenas uma vez, na forma iônica. Esta é a razão pela qual a porcentagem de remoção diminuiu uma vez que a superfície do HDL/ZnAl-CQD é negativa.

Figura 14 – Resultados preliminares obtidos para a porcentagem de fármacos e do herbicida 2,4 D comumente estudados de acordo com HDL/ZnAl e HDL/ZnAl-CQD



Em relação à rifampicina constatou-se uma diminuição no percentual de remoção passando de 70,51 para 17,13%. A rifampicina é uma molécula complexa com vários estados, em pH 6,4 é possível encontrar os seguintes estados: i) 36,68% na forma catiônica, ii) 22,08% na forma zwitterion, iii) 19,41% na forma neutra, iv) 11,65% na forma iônica, v e vi) 2,74% na forma iônica, vii e viii) 0,77% na forma aniônica, ix) 3,23 outro zwitterion (Anexo). Isto indica que a maioria das moléculas encontradas em solução estão na forma catiônica, portanto, o HDL/ZnAl-CQD deve repelir a maioria das moléculas, explicando a razão pela qual a porcentagem diminuiu.

Por último, o diclofenaco também apresentou uma grande diminuição no percentual de remoção, diminuindo de 82,6 para 0,42, ou seja, o HDL/ZnAl-CQD não conseguiu remover o

diclofenaco. A principal razão para isso é que em pH 6,6 o diclofenaco é encontrado principalmente na forma iônica, que é repelida pela superfície do HDL/ZnAl-CQD, semelhante ao mecanismo do ácido salicílico.

Entre os poluentes estudados (fármacos, corantes e o herbicida 2,4) surgiu uma descoberta interessante, os fármacos não apresentaram bons resultados de adsorção como a introdução do CQD no HDL/ZnAl. Já os corantes Alizarina, Safranina, Azul de metileno e Cristal violeta não apresentaram interação de adsorção com HDL/ZnAl, mas sim com HDL/ZnAl-CQD, resultando em aumento na adsorção desses poluentes. Dada esta descoberta, foi tomada a decisão de investigar especificamente o impacto do CQD na adsorção do azul de metileno, que foi considerado o segundo corante mais adsorvido entre os quatro. Foi considerado crucial não estudar a adsorção da Alizarina, o corante mais adsorvido, devido ao seu papel como indicador de pH. A potencial interferência causada pela mudança de cor em função do pH poderia comprometer a precisão dos resultados.

5.2.2 Efeito da concentração no processo de adsorção

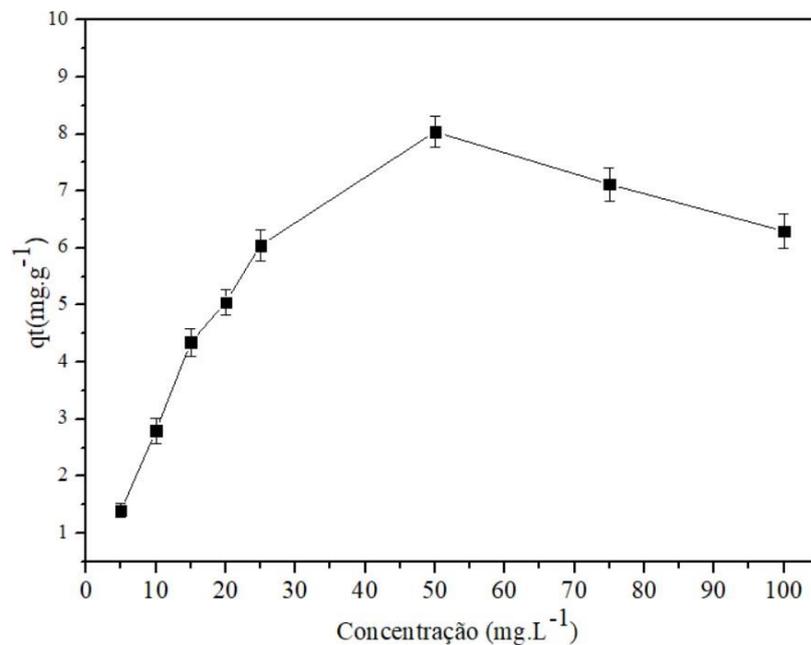
Com o objetivo de determinar as melhores condições de estudo para a adsorção do azul de metileno utilizando o HDL/ZnAl-CQD foram realizados testes com diferentes concentrações (Figura 24). A quantidade de poluente adsorvido é grandemente afetada por um aumento na concentração inicial do poluente. Este fenômeno é mais perceptível quando as concentrações são baixas. Nos casos em que a concentração inicial do poluente é proporcional à quantidade adsorvida, pode-se observar uma relação clara. No entanto, esta relação não é estabelecida em concentrações mais elevadas. A razão por trás deste fenômeno pode ser atribuída ao fato de que o adsorvente possui uma quantidade limitada de sítios ativos, que ficam saturados quando uma determinada concentração é atingida. Conseqüentemente, não existem sítios ativos suficientes disponíveis para acomodar o excesso de moléculas de corante presentes na solução (Mohamed *et al.*, 2017).

Quando a concentração é baixa, há uma proporção maior de sítios ativos na superfície adsorvente em comparação com o número total de moléculas de corante na solução. Isto leva a um aumento na força motriz para transferência de massa, resultando em uma redução na resistência à adsorção. Como resultado, a interação entre as moléculas de corante e os grupos funcionais ativos na superfície do HDL/ZnAl-CQD é facilitada, permitindo a remoção eficaz das moléculas de corante da solução (Mahmoud, 2020; Wang, 2012).

Embora os resultados tenham sido superiores com uma concentração de 50 mg/L, determinou-se que trabalhar com uma concentração inferior de 25 mg/L seria mais benéfico.

Esta decisão foi tomada porque concentrações mais baixas podem aumentar a velocidade e a eficiência da adsorção. Ao utilizar concentrações mais baixas, não só os gastos associados ao uso do adsorvente podem ser reduzidos, mas também permite a conservação de recursos ao exigir menores quantidades de material adsorvente, desde que os objetivos de adsorção desejados sejam atendidos. Além disso, concentrações mais baixas evitam a saturação prematura do adsorvente. Por outro lado, concentrações mais elevadas podem levar a uma saturação rápida, enquanto concentrações mais baixas permitem uma maior acumulação de contaminantes durante um longo período, prolongando assim a eficácia do adsorvente.

Figura 15 – Influência da concentração da solução de Azul de metileno na adsorção em



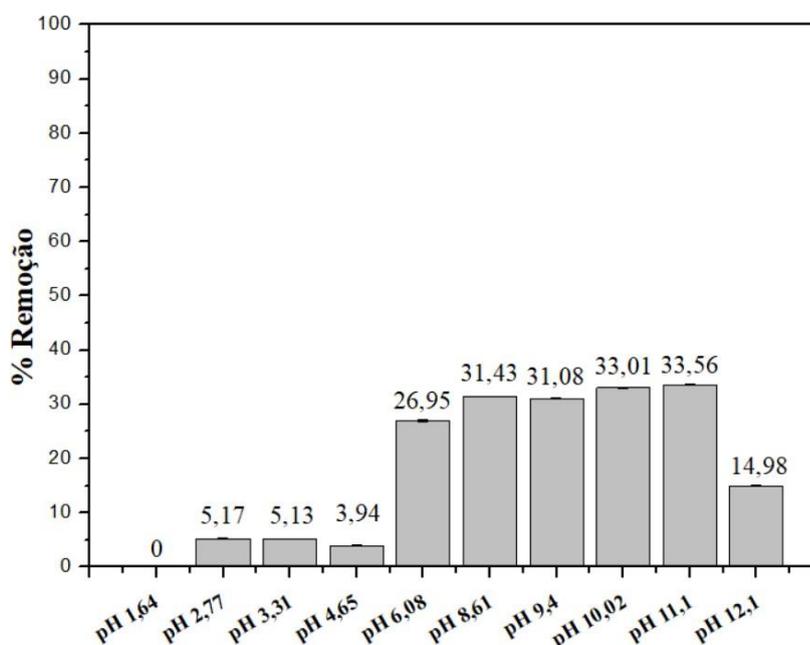
5.2.3 Efeito do pH no processo de adsorção

É bem conhecido que o pH tem forte influência na adsorção, uma vez que os íons de hidrogênio afetam a carga superficial dos adsorventes (YOUSEFI et al., 2016; EL HADDAD et al., 2014). Portanto, o efeito do pH da solução inicial foi avaliado em valores de pH de 1,68 a 12,10 e os resultados são mostrados na Figura 25. No pH bastante ácido 1,68 não ocorreu nenhuma adsorção do efluente e nos pH's 2,77 a 4,65 a adsorção foi baixa de 5,17% a 3,94%, em pH's muito ácidos podem ocorrer degradação do composto diminuído, assim, a eficiência da adsorção (MEILI, L. et al., 2019). Para pH 6,08 a remoção foi de 26,95%, nos pHs 8,1 a 11,10, a taxa de remoção foi quase constante em cerca de 6,3%, diminuindo para aproximadamente 50% em pH 12,1. Com base nos resultados obtidos, optou-se por utilizar pH

6,08, um nível de pH que se assemelha ao pH 7 e é considerado adequado devido ao fato de que muitos efluentes industriais tendem a apresentar um valor de pH nesta faixa (pH7).

O desempenho de adsorção em termos de pH depende do valor de pH_{PCZ} (ponto de carga zero) do adsorvente, do pK_a e pH do adsorvato. Portanto, quando $pH > pK_a$, o adsorvato é catiônico, e quando $pH < pK_a$, o adsorvato é aniônico. Se $pH > pH_{PCZ}$ o adsorvente é aniônico e se $pH < pH_{PCZ}$ o adsorvente é catiônico. Como o valor do pH da solução de azul de metileno é 6,09 e o pK_a igual a 3,8 o adsorvato é catiônico. Sendo pH do azul de metileno igual a 6,09 e o pH_{PCZ} igual 5,07 a superfície do adsorvente é desprotonada por muitos íons OH. Portanto, o adsorvente é aniônico e os cátions presentes no adsorvato atuam na região negativa do adsorvente por meio de atração eletrostática (GÜNDÜZ; BAYRAK, 2017).

Figura 25 – Influência do pH da solução de azul de metileno na adsorção em HDL/ZnAl-CQD



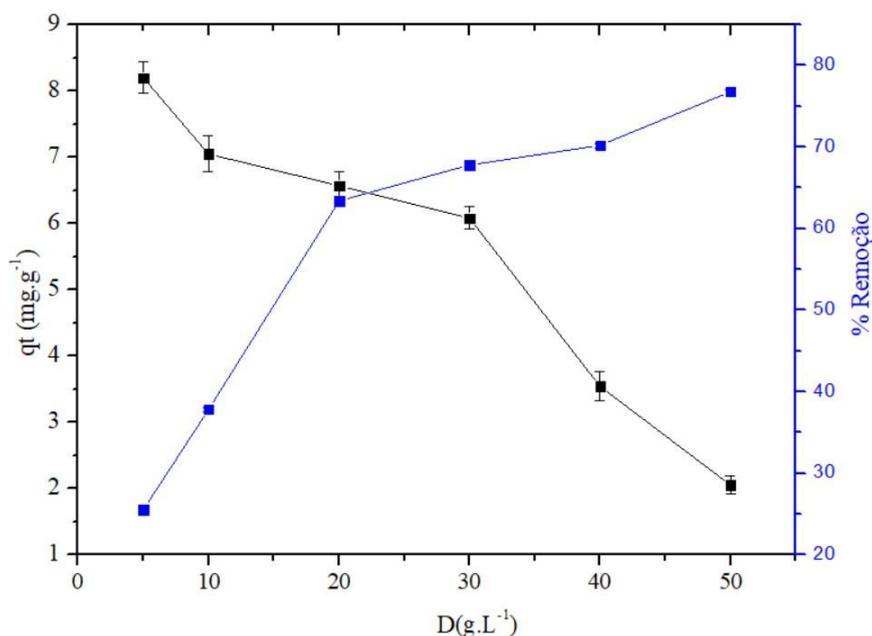
5.2.4 Efeito da massa do adsorvente no processo de adsorção

A massa do adsorvente também é importante para o estudo de adsorção para obter informações sobre sua viabilidade. Em outras palavras, o consumo de material sobre a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção. O efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de azul de metileno foi avaliado em diferentes massas de HDL/ZnAl-CQD (5, 10, 20, 30, 40 e 50 g L⁻¹) (Figura 26), em uma solução de pH 6,08, tempo de contato de 24 horas e temperatura de 30°C, volume de 0,01 L e rotação de 150 rpm. A Figura 28 mostra os resultados

do efeito da massa, em relação à capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção de azul de metileno.

Observou-se que a remoção de azul de metileno aumentou de 25,52% para 76,8% à medida que a quantidade de adsorvente aumentou de 5 g para 50 mg. Esse efeito pode ser explicado pela disponibilidade de sítios ativos, que tende a aumentar. Por outro lado, foi encontrado um efeito inverso da capacidade de adsorção, com diminuição do valor mediano de 8,2 para 2,05 mg g⁻¹, o que é facilmente explicado pela relação inversa da equação de adsorção batelada. O ponto de interseção das curvas pode ser utilizado como indicador da dosagem ideal para o sistema (GEORGIN et al., 2022). Neste caso, foi de 20 g L⁻¹ neste ponto a capacidade foi de 6,57 mg g⁻¹ e remoção de 69,4%, respectivamente. Assim, a massa de 0,2g foi selecionada para ser posteriormente utilizada no restante dos experimentos de adsorção.

Figura 26 – Efeito da dosagem do compósito HDL/ZnAl-CQD na adsorção do azul de metileno



5.3 Ensaios Cinéticos e Isotérmico

5.3.1 Cinética de adsorção

Estudos cinéticos foram realizados em duas concentrações de AM de 25 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹. As amostras foram coletadas em diferentes momentos, buscando identificar o momento em que o sistema atinge a saturação. Neste momento, todos os locais da superfície do adsorvente são ocupados por moléculas de AM. Em termos econômicos, é desejável um

material com cinética rápida, pois gera menores custos de consumo de energia (CRUZ et al., 2018; RAVIKUMAR et al., 2005). Conforme mostrado na Figura 27, o HDL/ZnAl-CQD tem alta afinidade com o corante, pois o equilíbrio foi alcançado em 45 min para uma capacidade máxima de $6,5 \text{ mg g}^{-1}$ para a concentração mais baixa. Para a maior concentração, o sistema tende a atingir o equilíbrio após 145 min com capacidade máxima de 8 mg g^{-1} . Ambas as curvas apresentam uma forte inclinação inicial, indicando que a taxa cinética é rápida nos primeiros minutos, onde a superfície possui vários locais disponíveis, num segundo momento a taxa cinética diminui até a saturação (GUPTA; BABU, 2009; MCKAY, 2016).

Os dados cinéticos foram ajustados a modelos conhecidos na literatura como Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, conforme mostrado na Tabela 5. Os resultados mostraram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem estudado para a concentração inicial de azul de metileno, pois apresentam maiores coeficientes de determinação (R^2), menores valores de erro médio relativo (ARE) e menores valores de critério de Akaike (AIC). Além disso, os valores de q_e calculados pelo modelo ($5,2$ e $7,93 \text{ mg.g}^{-1}$) estão próximos do q_e experimental correspondente ($6,05$ e $8,04 \text{ mg.g}^{-1}$) em comparação com os dados do modelo de pseudo segunda-ordem para as concentrações de 25 e 50 mg.g^{-1} , respectivamente.

O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a força motriz para o processo de separação é a diferença entre a concentração média da fase sólida e a correspondente concentração de equilíbrio. Portanto, para o modelo de pseudo-primeira ordem, a taxa de adsorção é proporcional à força motriz (MEILI et al., 2019).

Além disso, este modelo geralmente apresenta melhor desempenho quando aplicado em processos de adsorção rápida, atingindo o equilíbrio entre 20 a 30 minutos. Coerentemente, os melhores resultados estatísticos (R^2 , ARE, AIC) foram obtidos para o teste realizado nas menores concentrações, que atingiram o equilíbrio próximo desse intervalo, em 45 minutos (DOTTO et al., 2016).

Figura 27 – Quantidade de azul de metileno adsorvido em HDL/ZnAl-CQD em função do tempo e ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 25$ e 50 mg. L^{-1}).

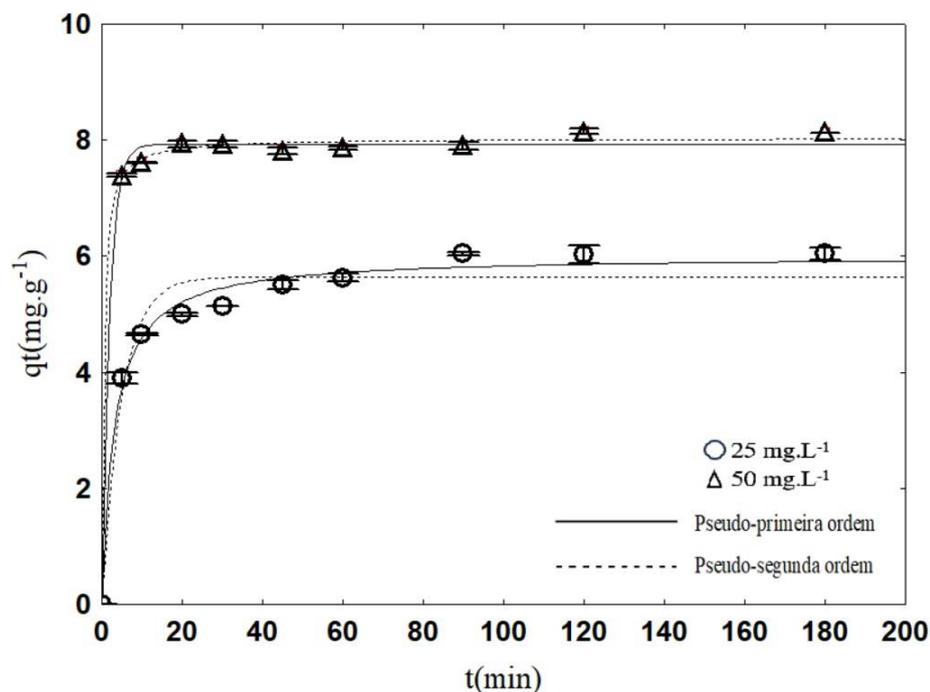


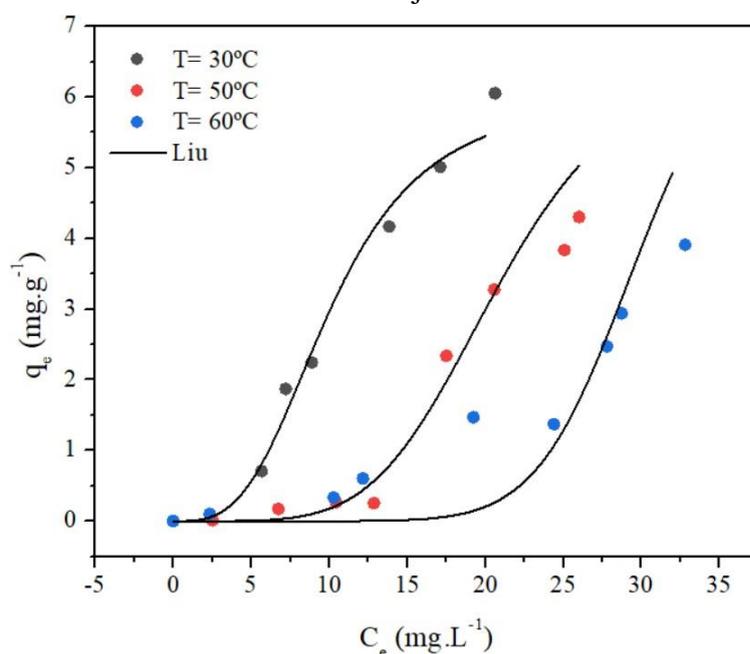
Tabela 5 – Parâmetros relacionados aos modelos isotérmicos Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes dos dados experimentais da adsorção de azul de metileno em HDL/ZnAl-CQD aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem pseudo-segunda ordem ($C_0 = 25$ e 50 mg. L^{-1}).

Modelo	Concentração Inicial AM (mg L^{-1})	
	25	50
Pseudo-primeira ordem		
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	5,2	7,93
$q_{e_{\text{exp}}} (\text{mg g}^{-1})$	6,05	8,04
R^2	0,999	0,998
ARE%	1,2	1,9
AIC	-29,7	-19,5
Pseudo-segunda ordem		
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	5,2	7,93
$q_{e_{\text{exp}}} (\text{mg g}^{-1})$	6,01	7,98
R^2	0,974	0,961
ARE%	2,8	3,4
AIC	-26,04	-13,33

5.3.2 Isoterma de adsorção

Após os experimentos cinéticos, o equilíbrio foi investigado para diferentes temperaturas (30, 50 e 60 °C) conforme apresentado na Figura 28. O primeiro aspecto a ser notado é que a adsorção não atingiu o platô dentro da faixa de concentrações examinadas (5 a 35 mg L⁻¹). Isto indica que o equilíbrio de adsorção não foi alcançado nestas concentrações, destacando a necessidade de investigar concentrações mais elevadas para atingir o equilíbrio do adsorvente. É possível observar que a capacidade de adsorção tende a diminuir de acordo com a temperatura do sistema, indicando um sistema exotérmico. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 6,05 mg g⁻¹ para a temperatura de 30 °C. A natureza exotérmica pode estar relacionada às alterações do adsorvato que ocorrem de acordo com a temperatura. Em geral, a solubilidade tende a mudar com a temperatura o que faz com que o processo de dessorção seja superior à adsorção, ou seja, as moléculas de azul de metileno preferem ser diluídas em vez de serem adsorvidas.

Figura 28 – Isotermas de adsorção para o azul de metileno e o HDL/ZnAl-CQD e o modelo mais bem ajustado.



Os dados isotérmicos foram ajustados a diferentes modelos. Com base nos coeficientes estatísticos, o modelo de Liu foi o mais adequado (Tabela 6). Neste caso, os valores de R^2 e R^2_{adj} foram os mais elevados (0,7-0,99), enquanto os valores de ARE, BIC e MSR foram os mais baixos. Outro ponto é que os valores de capacidade estimados pelo modelo foram próximos aos

obtidos experimentalmente, diminuindo de 6 para 3,9 mg g⁻¹ com o aumento da temperatura no sistema. A constante de Liu (K_L) também é fortemente dependente da seleção da unidade de isoterma de adsorção, diminuiu de 0,0988 para 0,0429 com o aumento da temperatura no sistema, apresentando comportamento semelhante à capacidade. O modelo de Liu assume que o adsorvente HDL/ZnAl-CQD é heterogêneo pela existência de diferentes sítios ativos e com diferentes energias livres (Dos Reis *et al.*, 2020). Outros estudos na literatura demonstraram que a isoterma de Liu fornece uma representação mais precisa do processo isotérmico (Liu *et al.*, 2019; Machado *et al.*, 2011; Tran *et al.*, 2021).

Tabela 6 – Parâmetros relacionados aos modelos isotérmicos

Modelo	Temperatura (°C)		
	30	40	50
Langmuir			
q _{mL} (mg g ⁻¹)	12,11	8.605	7,817
K _L (L mg ⁻¹)	0,03439	0,02157	0,01575
R ² -	0,88088	0,70095	0,76272
R ² _{adj} ·	0,83323	0,60126	0,68363
SÃO (%)	53,358	66,323	80,89
MSR (mg g ⁻¹) ²	0,7495	1.125,6	0,5153
BIC	-0,6085	2,803	-4.229
\overline{BC}		-0,6781	
Freundlich			
K _F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/nF})			
	0,1347	0,0037	0,0013
1 / nF (adimensional)	1,270	2,172	2.282
R ² -	0,9820	0,9513	0,9648
R ² _{adj} ·	0,9748	0,9350	0,9530
SÃO (%)	22,900	77,39	27,80
MSR (mg g ⁻¹) ²	0,113	0,183	0,077
BIC	-15,74	-13,52	-21.39
\overline{BC}		-16,88	
BET			
qm_ APOSTA (mg g ⁻¹)	6,654	4,962	3,465
K _s (L mg ⁻¹)	0,0317	0,0116	0,0099
K _L (L mg ⁻¹)	0,0449	0,0366	0,0315
R ² -	0,9745	0,9223	0,9743
R ² _{adj} ·	0,9553	0,8757	0,9589
SÃO (%)	30,4	25,7	15,09
MSR (mg g ⁻¹) ²	0,1928	0,3413	0,0651
BIC	-10,93	-7,32	-22.24
\overline{BC}		-13h50	

Liu			
q_{mLiu} (mg g ⁻¹)	6,053	4,284	3,908
K_{Liu} (Lmg ⁻¹)	0,0988	0,0578	0,0429
n_{Liu} (-)	3,218	7,451	4,286
R^2 -	0,8809	0,7009	0,7627
R^2_{adj}	0,9799	0,9904	0,8708
$\tilde{S}\tilde{A}\tilde{O}$ (%)	28,69	43,13	41,90
MSR (mg g ⁻¹) ²	0,0905	0,0270	0,2105
BIC	-15,52	-28,77	-10,29
\overline{BC}		-18,19	

5.4 Parâmetros termodinâmicos

Levando em consideração os valores obtidos no modelo de Liu é possível obter a constante de equilíbrio, que é posteriormente empregada através da Equação da energia livre de Gibb e da equação de Van't Hoff, conforme metodologia encontrada em outro local (LIMA; GOMES; TRAN, 2020; TRAN ET AL., 2021). Os parâmetros termodinâmicos estimados são apresentados na Tabela 6. A variação da energia livre de Gibb padrão diminui de -26,11 para -25,59 kJ mol⁻¹, de acordo com a temperatura do sistema, que reflete a natureza do sistema. A variação de entalpia padrão encontrada foi de -34,05 kJ mol⁻¹, o sinal negativo indica natureza exotérmica. Além disso, como a entalpia está abaixo de 80 kJ mol⁻¹, pode-se esperar que a interação entre a superfície e o azul de metileno ocorra devido a interações físicas, como ligações de hidrogênio e diferenças de carga. Por último, a variação da entropia padrão está relacionada com a agitação do sistema, pois neste caso foi encontrado um valor negativo que indica que o azul de metileno tende a ficar mais organizado na superfície.

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos

T(K)	$K_e \times 10^{-4}$	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
303,15	3,159	-26,11±0,0037		
313,15	1,848	-25,57±0,0037	-34,05±0,0037	-0,0265±0,0037
323,15	1,372	-25,59±0,0037		

A fim de enquadrar o desempenho do adsorvente investigado na literatura pertinente e ter uma avaliação direta de sua real aplicabilidade, a Tabela 8 mostra uma comparação dos desempenhos alcançados por Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) em termos de quantidade adsorvida ($q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$) de Azul de metileno. Observou-se que os desempenhos registrados em termos de capacidade de adsorção em alguns dos adsorventes são da mesma ordem de magnitude em relação aos alcançados no presente estudo, levando em consideração que os parâmetros utilizados nos trabalhos, como concentração inicial da solução, massa de adsorvente, volume da solução são diferentes, apresentando q_t diferentes.

Tabela 8 – Comparação da eficiência de remoção de Azul de metileno por diferentes adsorventes e desempenhos de adsorventes com Hidróxido Duplo Lamelar.

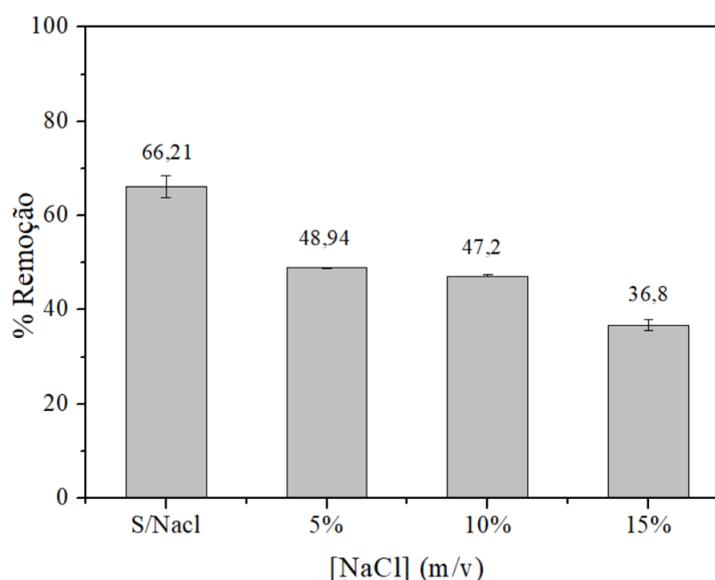
Adsorvente	massa (g)	C ₀ (mg.L-1)	Solução (mL)	qt(mg.g-1)	Referência
HDL/Mg–Cr–Cl HDL/Zn–Al–CO ₃ HDL/Mg–Fe–Cl	0,5 g	50	50	49,95 39,76 38,08	(Maqsood <i>et al.</i> , 2024)
HDL/Mg/Fe-CTAB	0,2	1000	10	132,60	(Faisal <i>et al.</i> , 2022)
HDL/Ni-Fe HDL/Mg-Fe	-	-	-	35 10	(Elmoubarki <i>et al.</i> , 2017)
HDL/3D-MA-MgAl	-	-	50	58,3	(Pan <i>et al.</i> , 2020)
HDL/MgAl-biochar	0,1	100	50	406,47	(Meili <i>et al.</i> , 2019d)
HDL/MgAl-ANA)	-	10	-	20	(Nazir <i>et al.</i> , 2020)
HDL-ZnAL-CQD	0,2	25	10	6,5	Este trabalho

5.5 Força iônica

Devido à complexidade geral das matrizes de água reais e às suas propriedades únicas, foi avaliado o efeito da força iônica em estudos de adsorção pela adição de NaCl à solução de azul de metileno em concentrações de 5%, 10% e 15% (m/v). O NaCl foi selecionado para esse estudo devido à sua ampla acessibilidade, estabilidade, neutralidade iônica, compatibilidade com sistemas biológicos, custo-benefício, facilidade de manipulação, poluição mínima, inércia e interferência limitada no processo baseado apenas na força iônica, esta substância possui inúmeras qualidades vantajosas.

Os resultados obtidos foram comparados com um processo de adsorção sem alteração na força iônica (porcentagem de remoção de 66,21% em pH 6,09). Pode-se observar que o aumento da concentração de sal no meio desfavoreceu a adsorção do azul de metileno, diminuindo a adsorção em 17,27, 19 e 29,41 %, respectivamente a cada concentração de NaCl (Figura 29). Quando se adiciona sal a uma solução, ocorre uma competição eletrostática entre os íons Na^+ e as moléculas do corante que apresenta cargas positivas também, pelos sítios ativos do adsorvato que possuem carga negativa em pH 6,09 (De Assis Gonsalves *et al.*, 2014). Comportamento semelhante ocorreu nos experimentos de adsorção do azul de metileno em soluções com águas reais (Figura 31). Diferentes tipos de adsorventes fornecem resultados semelhantes para adsorção de diferentes adsorventes. (GULER; SARIOGLU, 2013; KONG; GONG; WANG, 2015; TRAN ET AL., 2021).

Figura 29 – Efeito da força iônica na remoção de azul de metileno da água por HDL/ZnAl-CQD



5.6 Regeneração

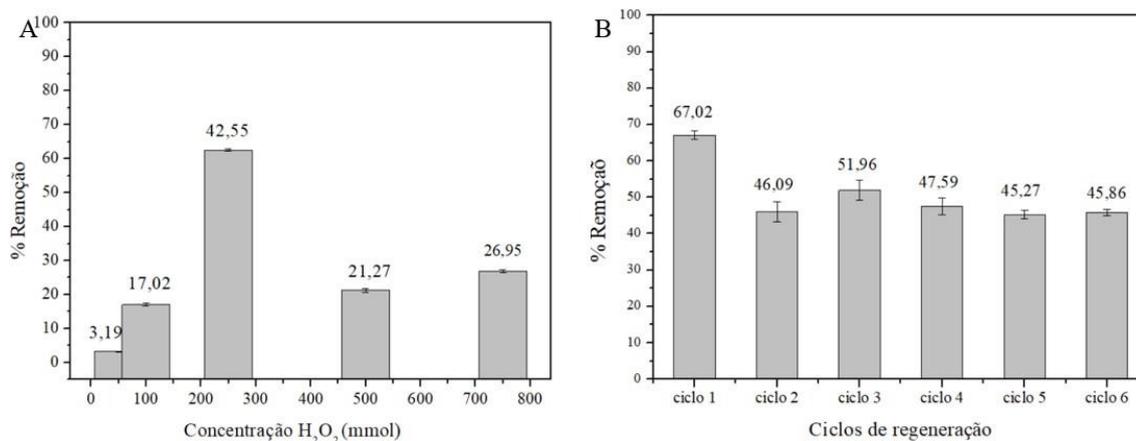
Durante o processo de adsorção, a etapa de regeneração do adsorvente é um fator importante que demonstra sua reutilização, aumentando assim a sustentabilidade. Diferentes estudos sobre regeneração de adsorventes têm sido realizados na literatura, demonstrando a importância desta etapa e sua complexidade geral (AZHA et al., 2019; SHARIFPOUR et al., 2019).

Para o processo de regeneração foi avaliada a capacidade de hidróxidos duplos lamelares com pontos quânticos de carbono. O efeito da variação da concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 30A) no tratamento de adsorventes saturados com azul de metileno foi avaliado. Pode-se notar uma correlação entre a porcentagem de regeneração e a concentração de H₂O₂ na solução. Nas concentrações de H₂O₂ de 5 e 100 mmol/L, os percentuais de regeneração alcançados foram de aproximadamente 3% e 17%, respectivamente.

Em concentrações abaixo de 250 mmol/L, a baixa eficiência se deve à quantidade insuficiente de H₂O₂ para promover a reação, enquanto em concentrações muito altas (500 e 750 mmol) o excesso de peróxido sequestra radicais hidroxila, produzindo radical hidroperoxila (HO₂ ●) que é menos reativo que o radical hidroxila (●OH), inibindo assim o processo de oxidação (RAMESH et al. 2017). Além disso, meios superoxidados (altas concentrações de H₂O₂) podem interferir na capacidade de adsorção do adsorvente através de alterações associadas aos grupos de superfície C-HDL-CQD. A julgar pelos resultados, a concentração de 250 mmol foi a mais eficaz, por isso esta concentração foi utilizada para o tratamento do compósito. Os resultados do estudo de regeneração são mostrados na Figura 30B. Foram realizados seis ciclos de adsorção/regeneração onde se pode notar uma redução de 20,93% do primeiro ao segundo e permanecendo quase constante a cada nova etapa até o sexto ciclo. Após este estudo, pode-se afirmar que a regeneração utilizando a metodologia de peroxidação apresenta uma boa capacidade para a reutilização de HDL/ZnAl-CQD como agente adsorvente. Resultados semelhantes foram encontrados por (RAMESH et al., 2020; SANTOS et al., 2017)



Figura 30 – Efeito da concentração de H_2O_2 (A), Ciclos de regeneração do HDL/ZnAl-CQD em função da concentração de H_2O_2 .



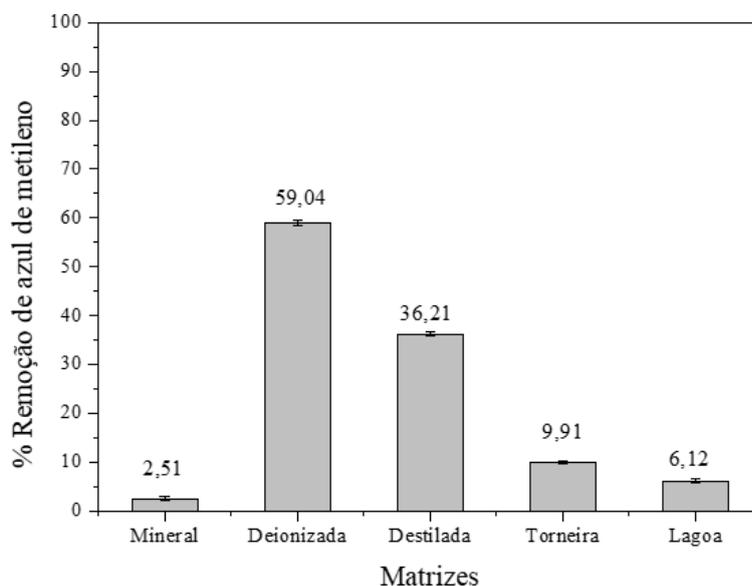
5.7 Adsorção de corantes em matrizes reais e sintéticas

Para melhor compreender o comportamento do processo de adsorção, deve-se partir da premissa de que a superfície HDL/ZnAl-CQD é carregada negativamente, uma vez que o ponto de carga zero pH_{PCZ} é 5,06. O pH da solução inicial para todos os experimentos foi medido antes e depois de cada processo de adsorção (Tabela 8). Portanto, embora a superfície do HDL/ZnAl-CQD seja geralmente carregada negativamente, quando o valor do pH da solução é maior que pH_{PCZ} , sua carga torna-se positiva. Testes de aplicações do AM em matrizes reais e sintéticas (Figura 31), fornecem informações sobre percentuais de remoção para comparar e avaliar a possível interferência dessas matrizes na adsorção de contaminantes pelo HDL/ZnAl-CQD.

Tabela 8 – Valores de pHs das soluções de AM antes e após a adsorção

Matrizes de água	% remoção de azul de metileno	pHs matrizes das águas + azul de metileno antes adsorção	pHs matrizes das águas + azul de metileno após adsorção
Mineral	$2,51 \pm 0,43$	4,61	4,49
Deionizada	$59,04 \pm 0,58$	5,20	5,26
Destilada	$36,21 \pm 0,37$	5,74	5,64
Torneira	$9,91 \pm 0,28$	5,73	5,82
Lagoa	$6,12 \pm 0,33$	6,60	6,49

Figura 31 – Percentual de remoção do AM por HDL/ZnAl-CQD em diferentes matrizes



Para as cinco matrizes estudadas, a adsorção utilizando a matriz deionizada apresentou os melhores resultados, seguida pela matriz destilada, provavelmente devido à ausência de sais orgânicos e inorgânicos, metais pesados e íons nas outras três matrizes. Confirmado por trabalho que estudou a interferência da matriz na degradação do corante e sua redução devido à interferência de materiais orgânicos e minerais dissolvidos em matrizes reais.

A água mineral apresentou a menor eficiência de remoção (2,51%), o que pode ocorrer devido à presença de íons, o que significa que a competição entre íons e moléculas de AM é prejudicial à remoção de corantes na solução. As eficiências de remoção de água da torneira, simulando a água de poço, e a água da Lagoa Manguaba foram menores, 9,9% e 6,12%, respectivamente. Além da matéria orgânica presente na água da lagoa, a presença de íons de nitrato presente nessas matrizes hídricas pode ter afetado a competitividade e seletividade da superfície do adsorvente em relação ao AM. Portanto, estas matrizes não são propícias à remoção do corante.

Outro parâmetro registrado durante a realização dos experimentos foi o pH final (Tabela 7) de cada configuração de solução. O desempenho de adsorção em termos de pH depende do valor de pH_{PCZ} (ponto de carga zero) do adsorvente e do pK_a do adsorvato (3,8). Portanto, o adsorvente é aniônico e os cátions presentes no adsorvato atuam na região negativa do adsorvente por meio de atração eletrostática e quando $pH < pH_{PCZ}$, a superfície do adsorvente é protonada e a superfície do adsorvente fica carregada positivamente (GÜNDÜZ; BAYRAK,

2017). Para a solução de AM com água mineral $\text{pH} > \text{pKa}$, implicando que a adsorvato e catiônico e $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, indicado que a carga superficial do adsorvato é positiva, implicando numa repulsão eletrostáticas entre as cargas, e com isso o desfavorecimento no processo de adsorção.

Para as demais matrizes ocorre o comportamento oposto, $\text{pH} > \text{pKa}$ e $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, com atração eletrostática favorecendo água deionizada e destilada, se necessário, com taxas de remoção de 59,04% e 36,21%, respectivamente. Entretanto, a adsorção utilizando água de torneira e lagoa apresentou menores taxas de remoção, comportamento possível devido à interferência da presença de íons e matéria orgânica que não favorece o tratamento dos corantes em solução.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, foi possível confirmar a formação de hidróxidos duplos lamelares e do compósito formado por HDL e pontos quânticos de carbono apenas pelo método de coprecipitação, sendo o HDL/ZnAl-CQD aplicado com sucesso como adsorvente para remoção de azul de metileno em água.

Foram realizadas diversas análises para caracterização do material adsorvente produzido. De acordo com os resultados obtidos das análises de DRX, FTIR, MET foi possível confirmar a presença do ponto quântico de carbono e a formação do compósito HDL/ZnAl-CQD, indicando que o material possui uma estrutura de HDL com uma fase romboédrica típica da hidrotalcita. No espectro Raman do HDL/ZnAl-CQD, as bandas de espectro de $1352,4\text{ cm}^{-1}$ (banda D) e $1576,8\text{ cm}^{-1}$ (banda G) indicando a formação da estrutura de grafite, atribuído ao plano sp^2 . As imagens obtidas por MEV mostraram um material com superfícies com camada branca e estruturas de formatos irregulares e de tamanhos variados. As análises de BET determinaram curvas de adsorção/dessorção do tipo IV com uma histerese do tipo H4. Indicando que esse material sólido possui uma estrutura mesoporosa e que o sólido também possui atributos em forma de placas, mas os poros apresentam formas irregulares bem definida. Finalmente, a determinação do pH_{PZC} resultou no valor de 5,07.

O estudo cinético indicou que o tempo de equilíbrio foi atingido entre 45 e 145 minutos, dependendo da concentração inicial de AM e os dados experimentais mostraram que o melhor modelo de ajuste foi o de pseudo primeira-ordem. As capacidades de adsorção de equilíbrio alcançadas foram de 6,5 e 8,0 mg.g^{-1} para os testes realizados nas concentrações iniciais de AM de 25 e 50 mg.L^{-1} , respectivamente. A partir dos resultados obtidos nos estudos das isotermas, observou-se que a capacidade de adsorção diminuiu de acordo com a temperatura do sistema, indicando um sistema exotérmico. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 6,05 mg.g^{-1} para a temperatura de 30 °C. Os dados experimentais mostraram uma melhor adequação dos dados ao modelo de Liu, caracterizado por uma hipótese que o adsorvente HDL/ZnAl-CQD ser heterogêneo pela existência de diferentes sítios ativos e com diferentes energias livres.

Foram ainda calculados os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo em estudo, cujos resultados mostraram valores negativos de energia livre de Gibbs (ΔG°), indicando que o processo de adsorção é espontâneo. O valor de ΔH° sugeriu um processo exotérmico, Além disso, como a entalpia está abaixo de 80 kJ mol^{-1} , pode-se esperar que a interação entre a superfície e o azul de metileno ocorreu devido a interações físicas, como ligações de hidrogênio e diferenças de carga provavelmente devido à dessorção simultânea de

água. ΔS° está relacionada com a agitação do sistema, pois neste caso foi encontrado um valor negativo que indica que o azul de metileno tende a ficar mais organizado na superfície.

Ensaio de adsorção adicionais foram realizados para investigar o efeito da força iônica, concluindo que com um aumento significativo da concentração de sal em até 15% no meio desfavoreceu a adsorção de AM, diminuindo em 29,4% a eficiência do adsorvente.

Foram realizados testes de regeneração a fim de avaliar a reutilização do adsorvente. O adsorvente regenerado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) apresentou redução aproximadamente 20,93% do primeiro ao segundo e permanecendo quase constante a cada nova etapa até o sexto ciclo, removendo 46,09%, 51,96%, 47,59% , 46,27% e 46,27%, na remoção de AM em relação ao primeiro ciclo. Desta forma, o método de regeneração estudado apresentou uma eficiência satisfatória.

Finalmente, foram feitos testes com diferentes matrizes aquosas, e a água deionizada com AM apresentou melhor resultado, chegando a ser adsorvida a um percentual de 59,04%. Em resumo, os resultados obtidos na presente tese indicaram que o composto HDL/ZnAl-CQD pode ser utilizado como um adsorvente alternativo para a remoção de AM de matrizes aquosas. Ainda, é importante destacar que na literatura há pouquíssimos trabalhos utilizando esse material com adsorvente.

7 REFERÊNCIAS

- ABBAS, Aumber; MARIANA, Lim Tuti; PHAN, Anh N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77–99, 2018.
- ABDERRAZEK, Kaouther; NAJOUA, Frini Srasra; SRASRA, Ezzeddine. 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
- ADACHI-PAGANO, Mariko; FORANO, Claude; BESSE, Jean Pierre. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1988–1993, 2003.
- AHAMAD, Arif *et al.* Types of Water Pollutants: Conventional and Emerging. **Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material**, p. 21–41, 2019.
- AHMAD, Nur *et al.* Charcoal activated as template Mg/Al layered double hydroxide for selective adsorption of direct yellow on anionic dyes. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100766, 2023.
- AHMAD, Akil *et al.* Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30801–30818, 2015.
- AL-GHOUTI, M. A. *et al.* The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, p. 229–238, 2003.
- ALIABADI, Roghayeh Sharifi; MAHMOODI, Nosrat O. Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 235–245, 2018.
- ALTUNTASOGLU, Ozge *et al.* Syntheses of zinc oxide and zinc hydroxide single nanosheets. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 10, p. 3158–3164, 2010.
- BAIGORRIA, Estefanía; FRACETO, Leonardo F. Biopolymer-Nanocomposite Hybrid Materials as Potential Strategy to Remove Pesticides in Water: Occurrence and Perspectives. **Advanced Sustainable Systems**, v. 6, n. 1, p. 2100243, 2022.
- BAK, Sora; KIM, Doyoung; LEE, Hyoyoung. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 9, p. 1192–1201, 2016.
- BAO, Jian *et al.* A ternary cobalt–molybdenum–vanadium layered double hydroxide nanosheet array as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. **Chemical Communications**, v. 55, n. 24, p. 3521–3524, 2019.

- BAPTISTA, Frederico R. *et al.* Recent developments in carbon nanomaterial sensors. **Chemical Society reviews**, v. 44, n. 13, p. 4433–4453, 2015.
- BARMAN, Monoj Kumar *et al.* Photophysical properties of doped carbon dots (N, P, and B) and their influence on electron/hole transfer in carbon dots-nickel (II) phthalocyanine conjugates. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 34, p. 20034–20041, 2014.
- BEHERA, Meerambika *et al.* A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 9, n. 4, 2021.
- BENÍCIO, Luíz Paulo Figueredo *et al.* Layered Double Hydroxides as Hosting Matrices for Storage and Slow Release of Phosphate Analyzed by Stirred-Flow Method. **Materials Research**, v. 21, n. 6, p. 20171004, 2018.
- BENTES¹, Beatriz *et al.* Síntese, caracterização e aplicação ambiental de hidróxidos duplos lamelares do sistema Zn, Mg, Al-NO₃ Synthesis, characterization and environmental application of layered double hydroxide Zn, Mg, Al-NO₃ system.
- BLACKBURN, Richard S. Natural Polysaccharides and Their Interactions with Dye Molecules: Applications in Effluent Treatment†. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 18, p. 4905–4909, 2004.
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CAPORALE, A. G. *et al.* Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al-Mg and Fe-Mg layered double hydroxides. **Journal of hazardous materials**, v. 198, p. 291–298, 2011.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.
- CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. 1998a. 300–311 f. - Universidade de São Paulo, 1998.
- CRISTÓVÃO, M. B. *et al.* Treatment of anticancer drugs in a real wastewater effluent using nanofiltration: A pilot scale study. **Separation and Purification Technology**, v. 288, p. 120565, 2022.
- CRUZ, Gerardo Juan Francisco *et al.* Two Unconventional Precursors to Produce ZnCl₂-Based Activated Carbon for Water Treatment Applications. **Chemical Engineering and Technology**, v. 41, n. 8, p. 1649–1659, 2018.

- CUNHA, Vanessa R.R. *et al.* Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.
- DA SILVA, Claudia Pereira; EMÍDIO, Elissandro Soares; DE MARCHI, Mary Rosa Rodrigues. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). **Environmental science and pollution research international**, v. 22, n. 24, p. 19706–19715, 2015.
- DAI, Xingjian *et al.* Enhanced bifunctional adsorption of anionic and cationic pollutants by MgAl LDH nanosheets modified montmorillonite via acid-salt activation. **Applied Clay Science**, v. 233, p. 106815, 2023.
- DAS CHAGAS, Franklin W M; MANGAS, Maria B P; DA SILVA, Jonatas G. Determination of Emerging Contaminants in Water Samples in Brazil by Voltammetric Techniques: A Literature Review. **Rev. Virtual Quim**, v. 2023, p. 1–30,
- DE ASSIS GONSALVES, Arlan *et al.* Tamarindus shell: Characterization and adsorption studies of methylene blue and chromium(VI) using finite batch technique. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1466–1482, 2014.
- DE MESTRADO, Dissertação; ZANELLA, Odivan. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂ : estudo de ciclos de sorção/regeneração, 2012.
- DE SOUZA DOS SANTOS, Grazielle Emanuelle *et al.* Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar. **Powder Technology**, v. 364, p. 229–240, 2020.
- DEY, Subhashish *et al.* The removal of ammonia from contaminated water by using various solid waste biosorbents. **Energy Nexus**, v. 7, p. 100119, 2022.
- DHAR, Loknath *et al.* Adsorption Mechanism of Methylene Blue by Graphene Oxide-Shielded Mg-Al-Layered Double Hydroxide from Synthetic Wastewater. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 4, p. 954–965, 2021.
- DING, Hui *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016.
- DIRETIVA (UE) 2018/ DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, DE 30 DE MAIO DE 2018, QUE ALTERA A DIRETIVA 2008/98/CE RELATIVA AOS RESÍDUOS, Disponível em: Acesso em: 14 jan. 2023.
- DOS REIS, Glaydson Simoes *et al.* Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertiliser. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, 2020.

DOS SANTOS, Grazielle Emanuella de Souza *et al.* Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives.

Journal of Cleaner Production, v. 284, p. 124755, 2021.

DOS SANTOS, Juliana Machado Nascimento; LIMA, Éder; DOTTO, Guilherme Luiz. Basic fundamentals of adsorption modeling for removal of pesticides from water and wastewater.

Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater, p. 159–188, 2022.

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

DOS SANTOS RF; RAMLOW H; DOLZAN N; MACHADO RAF; DE AGUIAR CRL; MARANGONI C. Influence of different textile fibers on characterization of dyeing wastewater and final effluent. , 2018. Disponível

DOTTO, G. L. *et al.* Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni(II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 129–135, 2016.

EL HADDAD, Mohammadine *et al.* Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 533–540, 2014.

EL MALKI, K.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu Cr S₀₄] and [Zn Al S₀₄]□Na□ **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 2, p. 169–173, 1993.

ESTEVEZ DA SILVA, Joaquim C.G.; GONÇALVES, Helena M.R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1327–1336, 2011.

EXTREMERA, R. *et al.* Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 392–400, 2012.

EZEH, Collins I. *et al.* Sonochemical surface functionalization of exfoliated LDH: Effect on textural properties, CO₂ adsorption, cyclic regeneration capacities and subsequent gas uptake for simultaneous methanol synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 330–343, 2017.

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

FOUST, Alan S.; CLUMP, Curtis W. PRINCÍPIOS DAS OPERAÇÕES UNITARIAS. , p. 670, 1982.

FREUNDLICH, H. **Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 1100-1107**, 1906.

GAMA, Brígida Maria Villar da *et al.* Layered Double Hydroxides as Rising-Star Adsorbents for Water Purification: A Brief Discussion. **Molecules** 2022, Vol. 27, Page 4900, v. 27, n. 15, p. 4900, 2022.

GAO, Weifan *et al.* Degradation of Methylene Blue in the Photo-Fenton-Like Process with WO₃-Loaded Porous Carbon Nitride Nanosheet Catalyst. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 16, p. 2569, 2022.

GEORGE, Giphin; SARAVANAKUMAR, Manickam Puratchiveeran. 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.

GEORGIN, Jordana *et al.* Adsorption of the First-Line Covid Treatment Analgesic onto Activated Carbon from Residual Pods of Erythrina Speciosa. **Environmental management**, 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36087146/>. Acesso em: 30 jan. 2023.

GOMES, João F.P. *et al.* Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, v. 36, n. 12, p. 6770–6778, 2011.

GULER, Ulker Asli; SARIOGLU, Meltem. Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated Spirogyra sp.: Equilibrium and kinetic modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 369–377, 2013.

GÜNDÜZ, Figen; BAYRAK, Bahar. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 790–798, 2017.

GUO, Ying *et al.* Carbon dots doped with nitrogen and sulfur and loaded with copper(II) as a “turn-on” fluorescent probe for cystein, glutathione and homocysteine. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 4, p. 1409–1416, 2016.

GUPTA, Suresh; BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 352–365, 2009.

HENRIQUE, Diogo C. *et al.* Calcined Mytella falcata shells as a source for CaAl/LDH production: Synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 644, p. 128752, 2022.

HENRIQUE, Daniely Carlos *et al.* Calcined Mytella falcata shells as alternative adsorbent for efficient removal of rifampicin antibiotic from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103782, 2020.

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

HOLKAR, Chandrakant R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HU, Mengqing *et al.* High-capacity adsorption of benzotriazole from aqueous solution by calcined Zn-Al layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 540, p. 207–214, 2018.

HU, Ruoxin; LI, Lili; JIN, Wei Jun. Controlling speciation of nitrogen in nitrogen-doped carbon dots by ferric ion catalysis for enhancing fluorescence. **Carbon**, v. 111, p. 133–141, 2017.

IDE, Alessandra Honjo *et al.* Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 45, n. 9, p. 1700334, 2017.

IDE, Alessandra Honjo; NOGUEIRA, José Manuel Florêncio. Determination of hydrophilic UV filters in real matrices using new-generation bar adsorptive microextraction devices. **Separations**, v. 6, n. 4, 2019.

JAGTAP, Ameya *et al.* Layered double hydroxides (LDHs) for coating applications. **Journal of Coatings Technology and Research** 2022 19:4, v. 19, n. 4, p. 1009–1032, 2022.

JIA, Yang *et al.* A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb²⁺ from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 567, p. 278–287, 2019.

JIA, Dongling; LI, Xue; HUANG, Jianguo. Bio-inspired sandwich-structured carbon/silicon/titanium-oxide nanofibers composite as an anode material for lithium-ion batteries. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 101, p. 273–282, 2017.

KARIM, Ansa v. *et al.* Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 26, n. 1, p. 100965, 2022.

- KHAN, Aamir I.; O'HARE, Dermot. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 3191–3198, 2002.
- KHERADMAND, Asiyeh *et al.* Adsorption behavior of rhamnolipid modified magnetic Co/Al layered double hydroxide for the removal of cationic and anionic dyes. **Scientific Reports 2022 12:1**, v. 12, n. 1, p. 1–17, 2022.
- KONG, Lingying; GONG, Lei; WANG, Jiaoqin. Removal of methylene blue from wastewater using fallen leaves as an adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 9, p. 2489–2500, 2015.
- LAFI, Ridha *et al.* Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 1, p. 232–237, 2016.
- LAGERGREN, S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.
- LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LIANG, Xuefeng *et al.* Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 122–131, 2013.
- LIM, Shi Ying; SHEN, Wei; GAO, Zhiqiang. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2014.
- LIMA, Eder C.; GOMES, Adriano A.; TRAN, Hai Nguyen. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, p. 113315, 2020.
- LINS, Pollyanna Vanessa Santos *et al.* Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124217, 2020.
- LIU, Xiaoduo *et al.* Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. December 2018, p. 397–407, 2019.
- LIU, Jianqiang *et al.* Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. **Powder Technology**, v. 253, p. 41–45, 2014.
- LUO, Xueli *et al.* N,S co-doped carbon dots based fluorescent “on-off-on” sensor for determination of ascorbic acid in common fruits. **Food Chemistry**, v. 258, p. 214–221, 2018.
- LUO, Xiaohu *et al.* Synthesis and Enhanced Corrosion Protection Performance of Reduced Graphene Oxide Nanosheet/ZnAl Layered Double Hydroxide Composite Films by

- Hydrothermal Continuous Flow Method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 21, p. 18263–18275, 2017.
- MA, Y. *et al.* Off-on fluorescent switching of boron-doped carbon quantum dots for ultrasensitive sensing of catechol and glutathione. **Carbon**, v. 162, p. 234–244, 2020.
- MACHADO, Kelly C. *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.
- MACHADO, Fernando M. *et al.* Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1122–1131, 2011.
- MAHJOUBI, Fatima Zahra *et al.* Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2018.
- MAHMOODI, Niyaz Mohammad; TAGHIZADEH, Mohsen; TAGHIZADEH, Ali. Ultrasound-assisted green synthesis and application of recyclable nanoporous chromium-based metal-organic framework. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 2, p. 287–298, 2019.
- MAHMOUD, Alaa El Din. Graphene-based nanomaterials for the removal of organic pollutants: Insights into linear versus nonlinear mathematical models. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110911, 2020.
- MAILLER, R. *et al.* Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 34, n. 7, p. 1217–1226, 2014.
- MALEKI, Afshin *et al.* Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: Single and binary systems for high capacity dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 826–835, 2017.
- MALLAKPOUR, Shadpour; AZADI, Elham; DINARI, Mohammad. Removal of cationic and anionic dyes using Ca-alginate and Zn-Al layered double hydroxide/metal-organic framework. **Carbohydrate Polymers**, v. 301, p. 120362, 2023.
- MARTINS, Carlos Vinicius Costa, INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR., 2021.
- MCKAY, Gordon. External Mass Transport during Dye Adsorption onto Carbon Author (s): Bushra Al-Duri and Gordon McKay Source : Proceedings of the Royal Irish Academy . Section

- B : Biological , Geological , and Chemical EXTERNAL MASS TRANSPORT DURING DYE ADSORPTION form, v. 90, n. 1990, p. 45–56, 2016.
- MEILI, L. *et al.* MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 11–20, 2019.
- MENG, Zilin *et al.* Simultaneous arsenate and alkali removal from alkaline wastewater by in-situ formation of Zn–Al layered double hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 137–143, 2016.
- MINGZHONG LIA, Guanhong Wua , Zihan Liua , Xiangyun Xib , Yan Xiab , Jing Ninga , Dong Yangb , Angang Donga, 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**, 2022.
- MISHRA, Geetanjali; DASH, Barsha; PANDEY, Sony. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172–186, 2018. Disponível em: Acesso em: 11 jan. 2023.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.
- MOHAMED, Elham F. *et al.* Coupling of Solvent Extraction and Ultrasonic Waves for Regeneration of Spent Activated Carbon after Treatment of Polluted Air with Toluene Vapor. **Journal of Applied Biotechnology**, v. 5, n. 2, p. 1, 2017.
- MOHAPATRA, Lagnamayee; PARIDA, Kulamani. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 28, p. 10744–10766, 2016.
- MUNIYANDI, M.; GOVINDARAJ, P.; BHARATH BALJI, G. Potential removal of Methylene Blue dye from synthetic textile effluent using activated carbon derived from Palmyra (Palm) shell. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 299–311, 2021.
- NAIK, Bhanudas; GHOSH, Narendra. A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. **Recent patents on nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 213–224, 2009.
- NARITA, Eiichi; KAVIRATNA, Padmananda; PINNAVAIA, Thomas J. Synthesis of Heteropolyoxometalate Pillared Layered Double Hydroxides via Calcined Zinc-Aluminium Oxide Precursors. v. 20, n. 5, p. 805–808, 2006.
- NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 2014.

- NEMATİ, Fatemeh *et al.* Fluorescent turn on sensing of Caffeine in food sample based on sulfur-doped carbon quantum dots and optimization of process parameters through response surface methodology. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 273, p. 25–34, 2018.
- NGUYEN-QUANG, Minh *et al.* On the influence of the preparation routes of NiMgAl-mixed oxides derived from hydrotalcite on their CO₂ methanation catalytic activities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 89, p. 37783–37791, 2022.
- NIU, Fushuang *et al.* Bottom-up electrochemical preparation of solid-state carbon nanodots directly from nitriles/ionic liquids using carbon-free electrodes and the applications in specific ferric ion detection and cell imaging. **Nanoscale**, v. 8, n. 10, p. 5470–5477, 2016.
- NÖDLER, Karsten *et al.* Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 211, p. 282–290, 2016.
- PACHECO, Karina Karla; RIMAR, Porpino. Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas, 2013.
- PAN, Yuan *et al.* Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 454–461, 2017.
- PEREIRA, Lânia Auxiliadora *et al.* Titanium dioxide/oxidized carbon fiber electrodes electrochemically produced and their influences on Brilliant Green dye degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 122, p. 110642, 2020.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J. *et al.* In situ investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 821–830, 2001.
- PICCIN, Jeferson Steffanello *et al.* Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, [s. l.], p. 19–51, 2017.
- QUINTELA, Daniel Uchôa. **Utilização da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de corantes de solução aquosa**. 2020.
- RAHMANIAN, Omid; DINARI, Mohammad; ABDOLMALEKI, Mahmood Karimi. Carbon quantum dots/layered double hydroxide hybrid for fast and efficient decontamination of Cd(II): The adsorption kinetics and isotherms. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 272–279, 2018.
- RAVIKUMAR, K. *et al.* Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 105, n. 3, p. 131–138, 2005.

- ROOP KISHOR *et al.* Sci-Hub | Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, , p. 1–18, 2021.
- RUSSO, V. *et al.* A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 66–74, 2015.
- RUTHVEN, Douglas M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. **Molecular Sieves - Science and Technology**, v. 7, p. 1–43, 2008.
- RUTHVEN, Douglas M. Physical Adsorption and the Characterization of Porous Adsorbents. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York, v. 19, p. 433, 1985.
- SANTOS, R. M.M. *et al.* Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl–CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9998–10009, 2017.
- SATHISHKUMAR, Kuppusamy *et al.* Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 200, p. 111655, 2019.
- SCHWANZ, Thiago G. *et al.* Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. **Science of The Total Environment**, v. 539, p. 143–152, 2016.
- SHALAHUDDIN AL JA' FARAWY, Muhammad *et al.* Carbon quantum dots supported zinc oxide (ZnO/CQDs) efficient photocatalyst for organic pollutant degradation – A systematic review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 18, n. February, p. 100681, 2022.
- SHARMA, Jyotshana; SHARMA, Shubhangani; SONI, Vineet. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, p. 101802, 2021.
- SILVA, Anamália Ferreira da; DUARTE, José Leandro da Silva; MEILI, Lucas. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. **Separation and Purification Technology**, v. 264, 2021.
- SOTILES, Anne Raquel; WYPYCH, Fernando. Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chemical Communications**, v. 55, n. 54, p. 7824–7827, 2019.
- STARUKH, H.; LEVYTSKA, S. The simultaneous anionic and cationic dyes removal with ZnAl layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 180, p. 105183, 2019.

SUBAIHI, Abdu; NAGLAH, Ahmed M. Facile synthesis and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles using L-lysine and L-serine for efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 2, 2021.

TAJAT, Naoual *et al.* Utilization of Zn–Al–Cl layered double hydroxide as an adsorbent for the removal of anionic dye Remazol Red 23 in aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 7, n. 2, p. 343–357, 2022.

THEISS, Frederick L.; AYOKO, Godwin A.; FROST, Ray L. Removal of boron species by layered double hydroxides: a review. **Journal of colloid and interface science**, v. 402, p. 114–121, 2013.

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIAK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **The Science of the total environment**, v. 717, 2020.

TORRES-PÉREZ, J. *et al.* Equilibrium, Kinetic and Optimization Studies for the Adsorption of Tartrazine in Water onto Activated Carbon from Pecan Nut Shells. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 3, p. 1–16, 2018.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π – π interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168–180, 2017.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021a.

ULLAH, Habib *et al.* A critical review on selenium removal capacity from water using emerging non-conventional biosorbents. **Environmental Pollution**, v. 339, p. 122644, 2023.

UR REHMAN, Khalil; DAS, Subir; KAO, Fu Jen. High-contrast fluorescence polarization microscopy through stimulated emission. **Applied Physics Express**, v. 14, n. 2, 2021.

WANG, Lianggui. Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 79–87, 2012.

WANG, Liang *et al.* Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties. **Nature Communications**, v. 5, 2014.

WANG, Youfu; HU, Aiguo. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 34, p. 6921–6939, 2014.

- WU, Fengshou *et al.* Facile synthesis of sulfur-doped carbon quantum dots from vitamin B1 for highly selective detection of Fe³⁺ ion. **Optical Materials**, v. 77, p. 258–263, 2018.
- XIAO, Changji *et al.* The Application of Carbon Nanomaterials in Sensing, Imaging, Drug Delivery and Therapy for Gynecologic Cancers: An Overview. **Molecules** 2022, Vol. 27, Page 4465, v. 27, n. 14, p. 4465, 2022.
- YANG, Sheng Tao *et al.* Carbon dots for optical imaging in vivo. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 32, p. 11308–11309, 2009.
- YANG, Zhongzhu *et al.* Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 83, p. 79415–79436, 2016.
- YUAN, Ting *et al.* **Carbon quantum dots: An emerging material for optoelectronic applications**: Royal Society of Chemistry, 2019.
- ZAMEL, Doaa; KHAN, Atta Ullah. Bacterial immobilization on cellulose acetate based nanofibers for methylene blue removal from wastewater: Mini-review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 131, p. 108766, 2021.
- ZHANG, Wenyi *et al.* Carbon quantum dots as fluorescence sensors for label-free detection of folic acid in biological samples. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 229, 2020.
- ZHANG, Manlin *et al.* Layered double hydroxide-carbon dot composite: High-performance adsorbent for removal of anionic organic dye. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 20225–20233, 2014.
- ZHANG, W. F. *et al.* Observation of lasing emission from carbon nanodots in organic solvents. **Advanced Materials**, v. 24, n. 17, p. 2263–2267, 2012.
- ZHANG, Ming *et al.* Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 1042–1047, 2013.
- ZHANG, Luhong *et al.* Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical Flower-Like Mg–Al Layered Double Hydroxides with Excellent Adsorption Performance for Organic Anionic Dyes. **Transactions of Tianjin University**, v. 27, n. 5, p. 394–408, 2021.
- ZHANG, Weike *et al.* Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using MgAlCO₃ layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 174, p. 100–109, 2019.
- ZHAO, Heng Xin *et al.* Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off–on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots. **Chemical Communications**, v. 47, n. 9, p. 2604–2606, 2011.

ZHAO, Yu *et al.* Preparation and characterization of a novel hydrophilic poly(vinylidene fluoride) filtration membrane incorporated with Zn–Al layered double hydroxides. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 37–47, 2016.

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

8 ANEXO

Fig S.1 Solution pH change according to the initial pH.

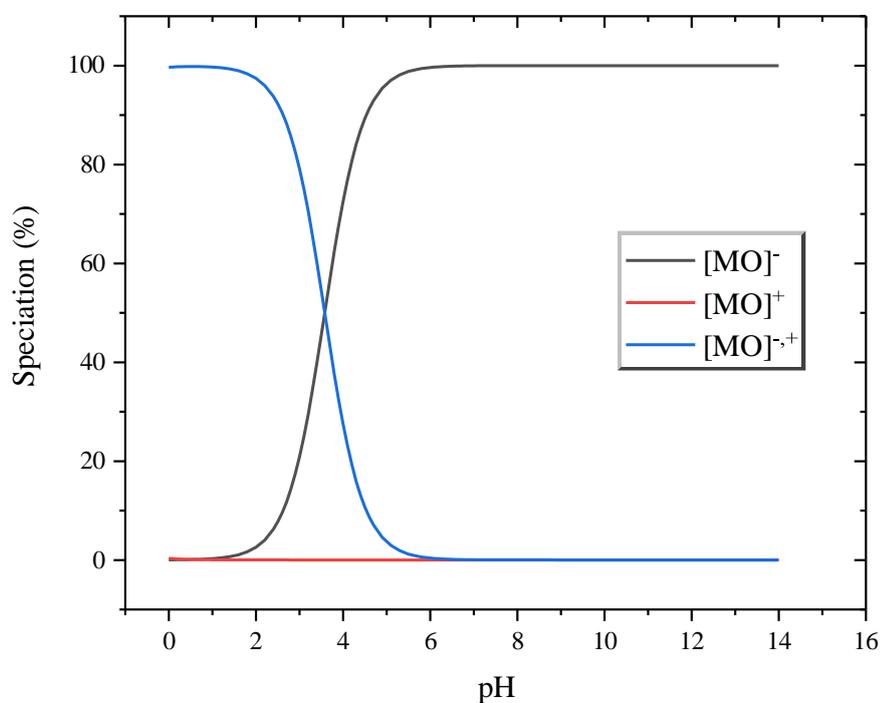


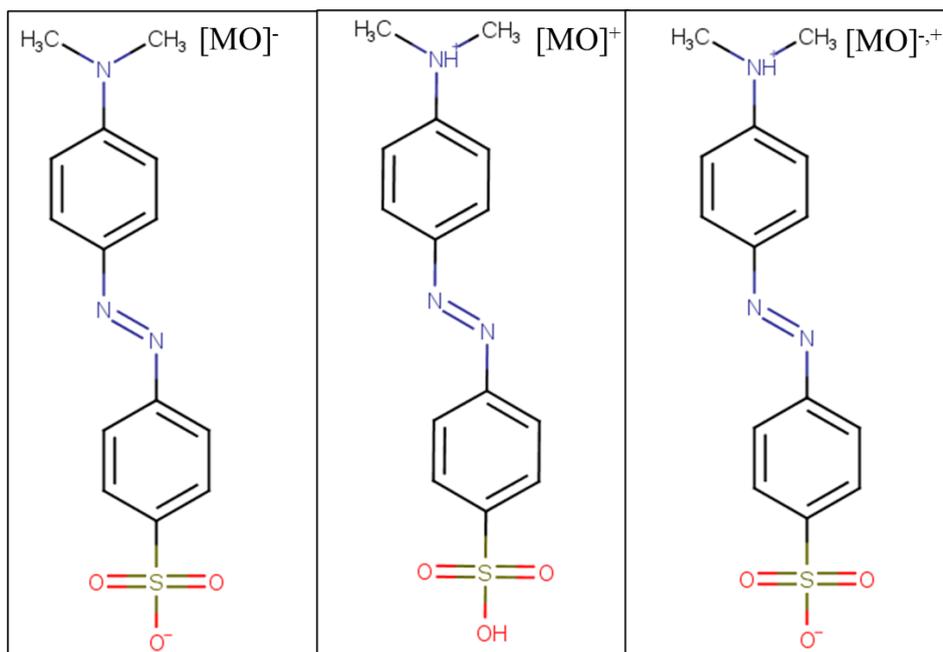
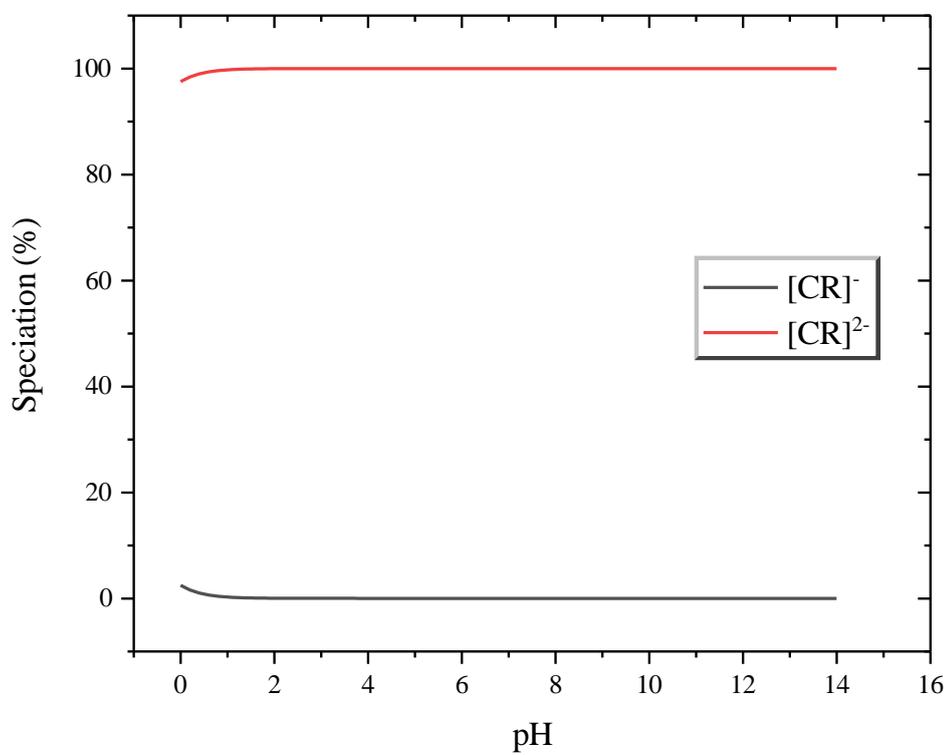
Fig S.2 Methyl Orange speciation.**Fig S.3** Methyl Orange molecular states.

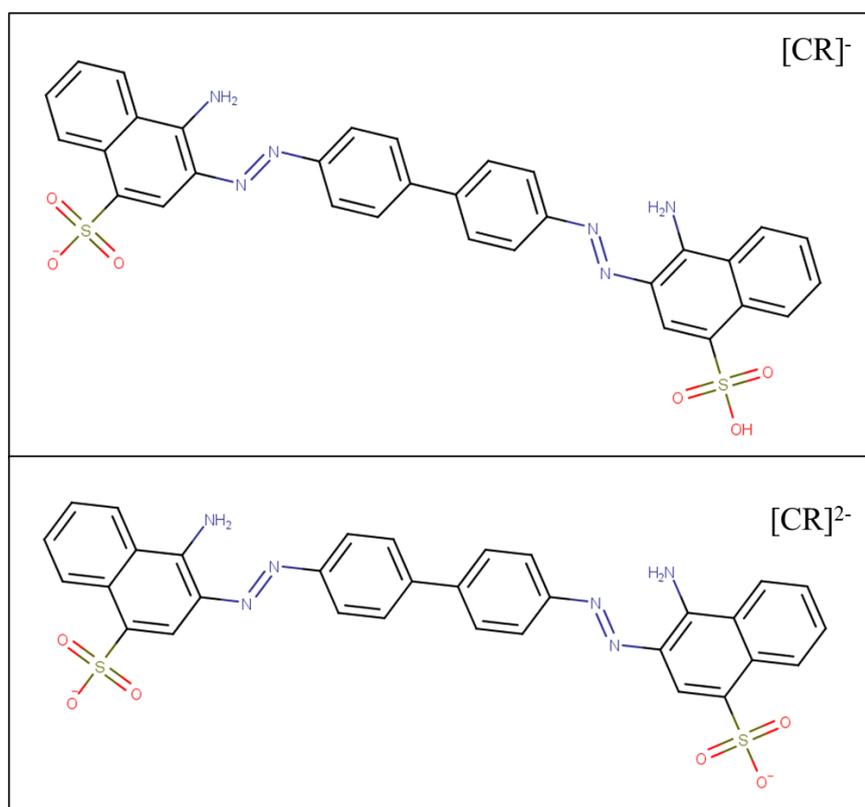
Fig S.4 Congo red speciation.

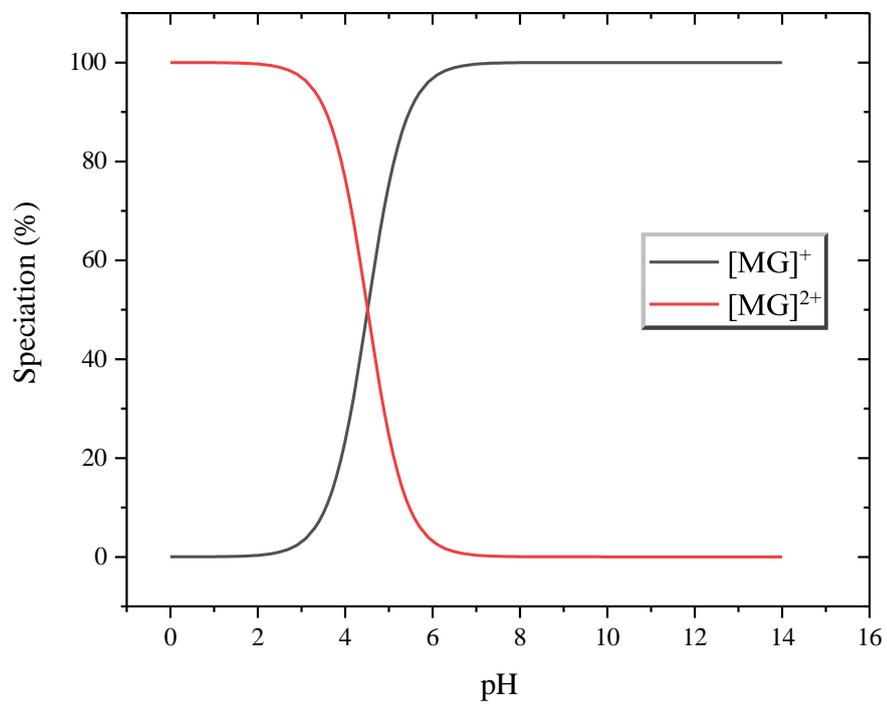
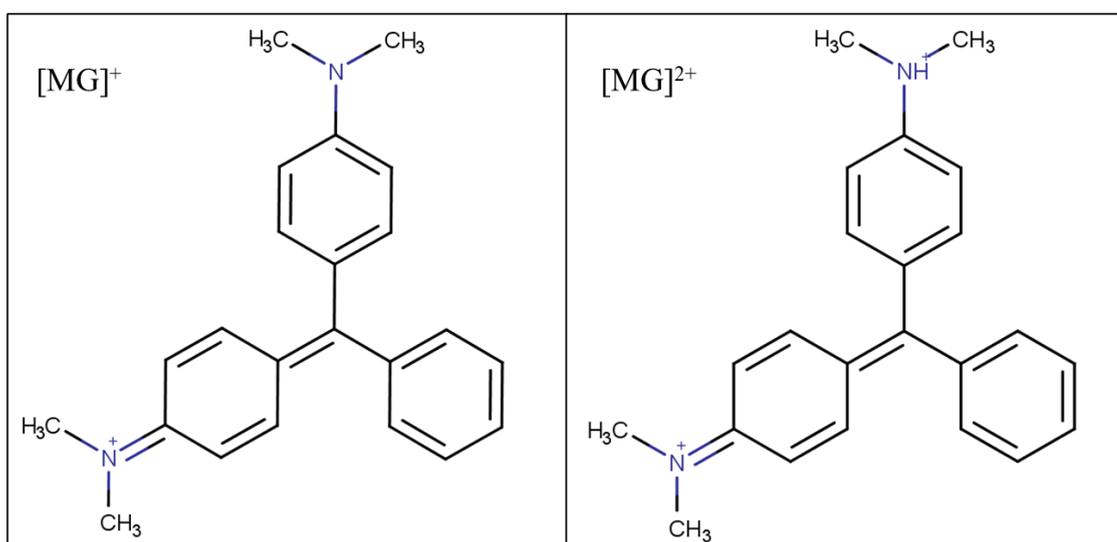
Fig S.5 Congo red molecular states**Fig S.6 Malachite green speciation.**

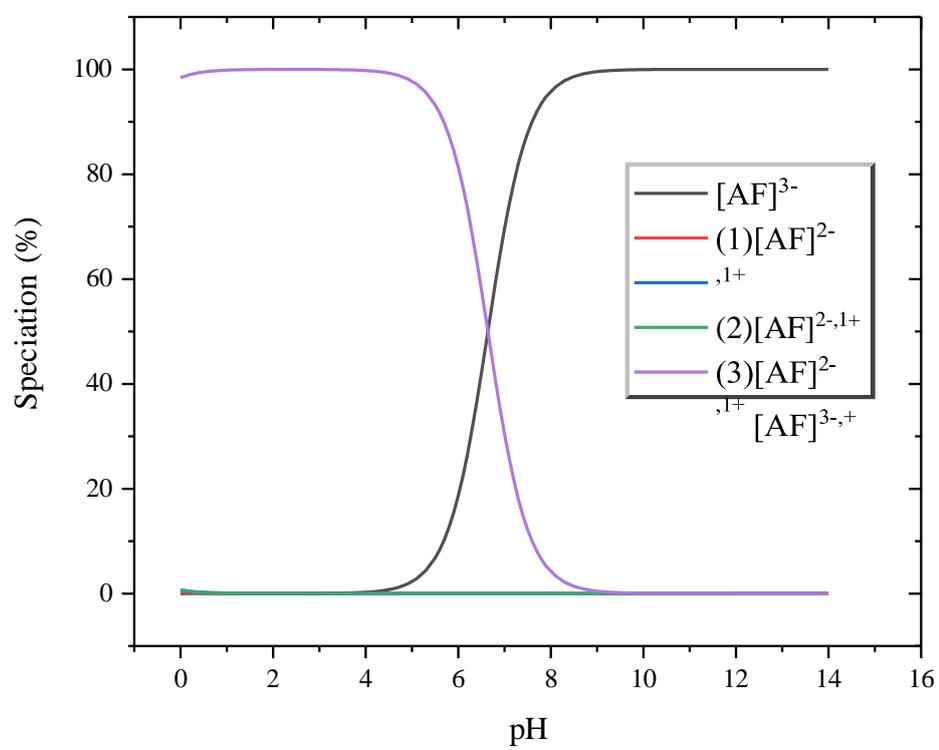
Fig S.7 Malachite green states.

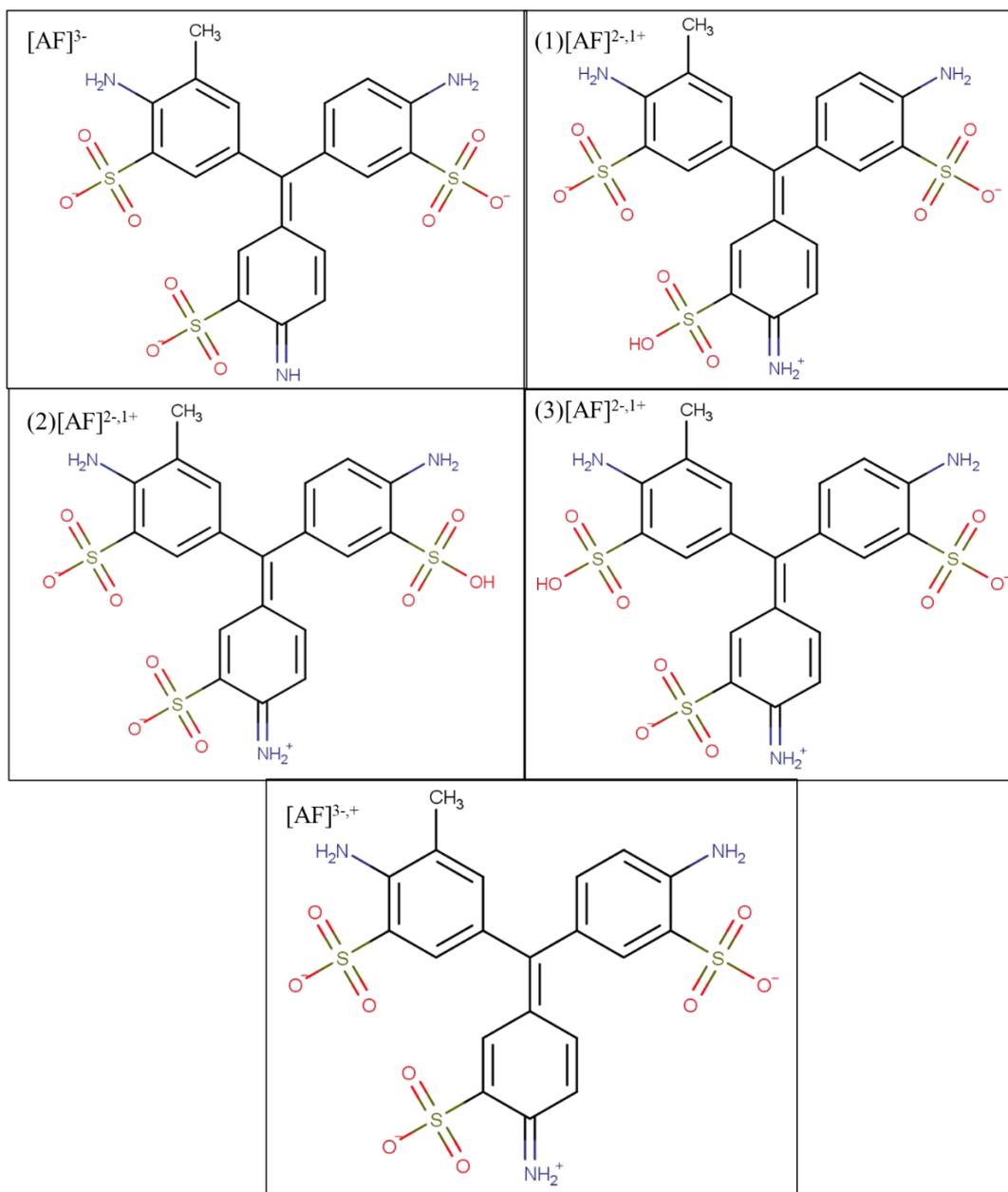
Fig. S.8. Speciation to the basic fuchsin.

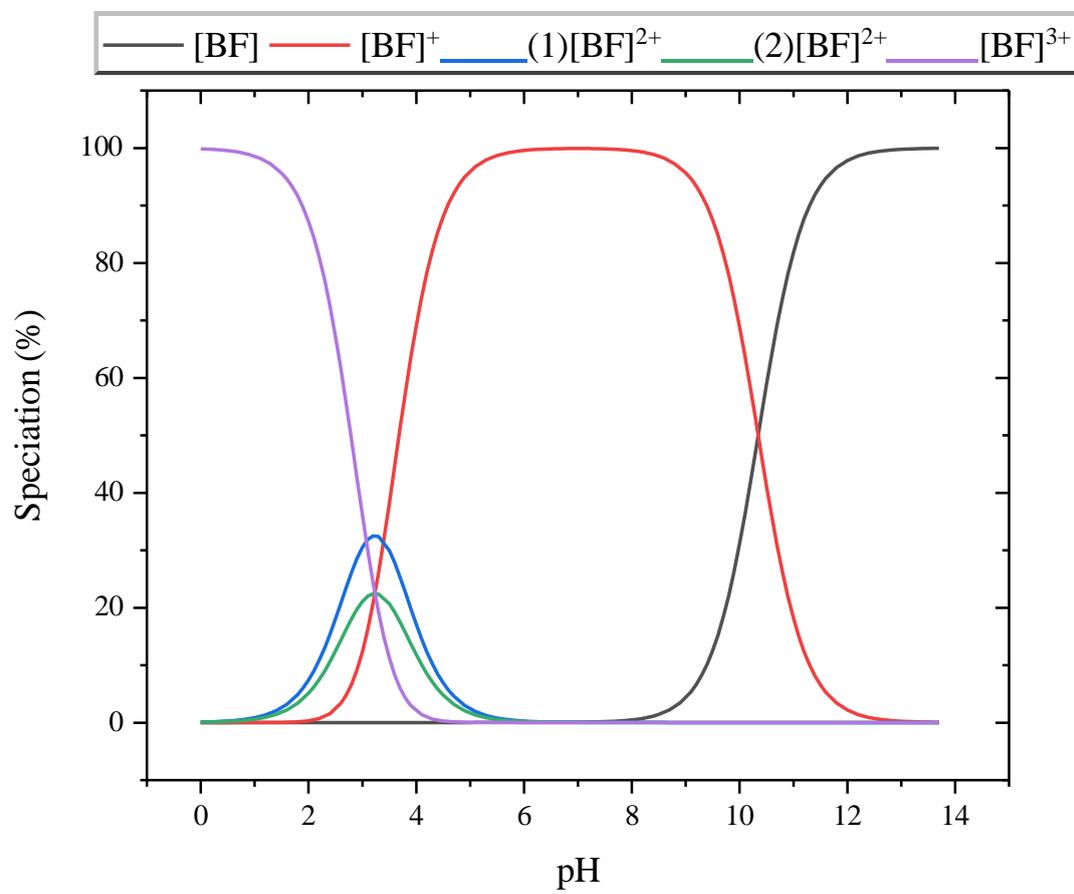
Fig S.9 Molecular states for the acid fuchsin.

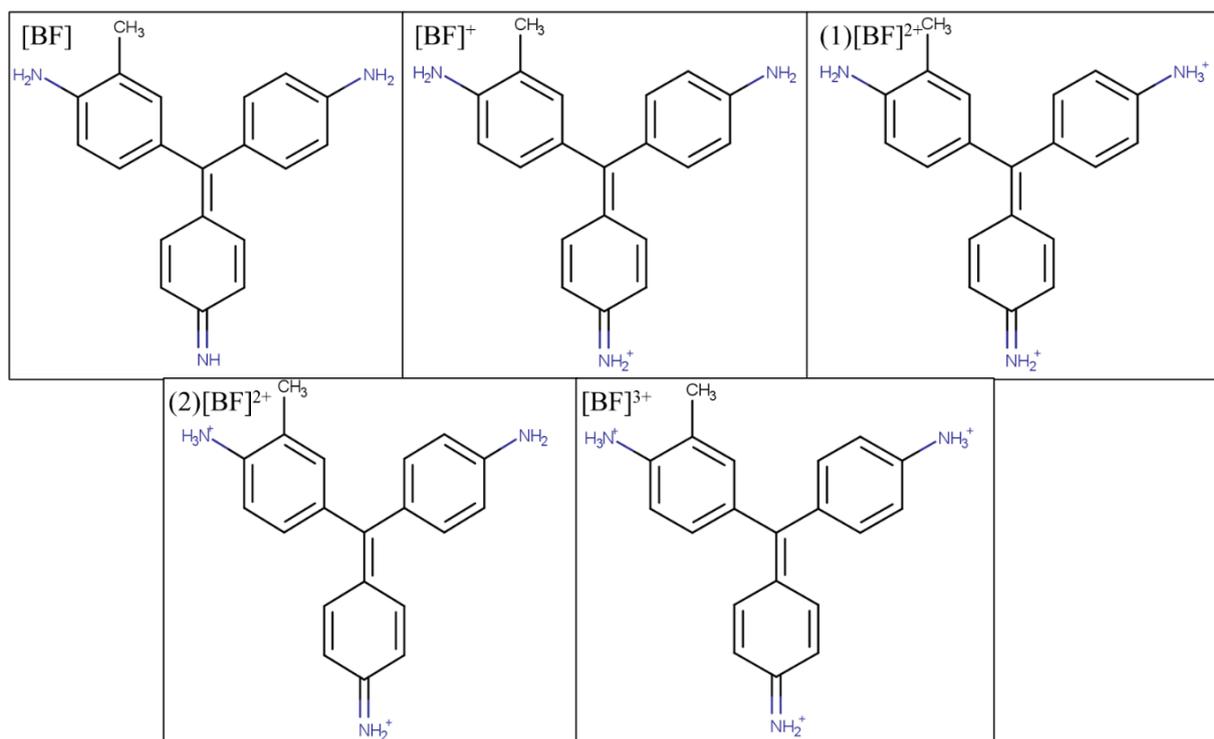
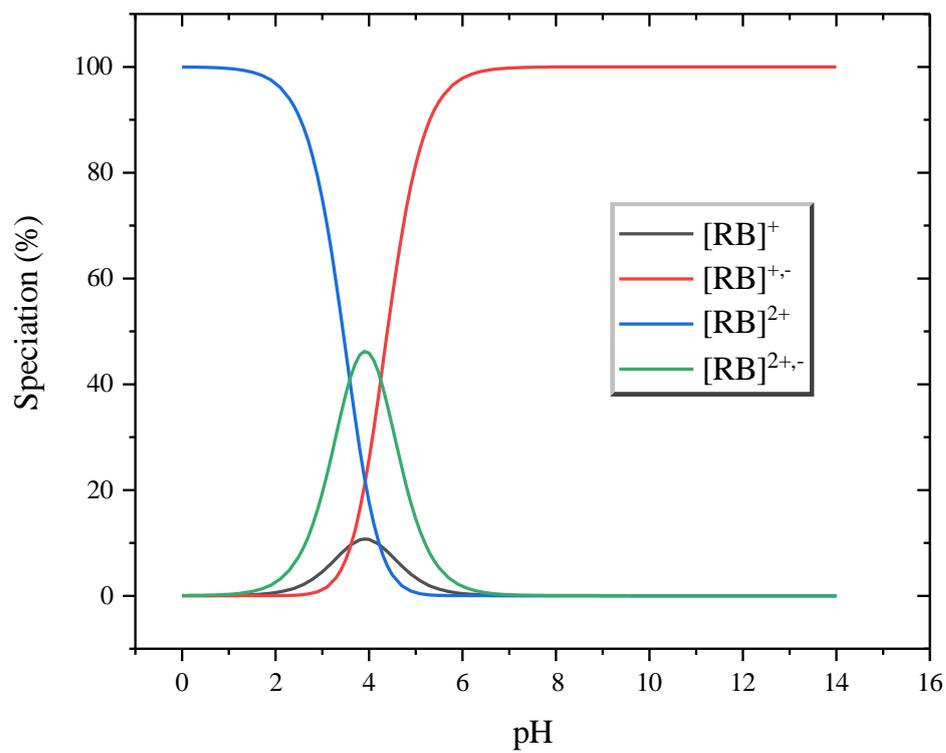
Fig. S.10 Basic fuchsin speciation diagram**Fig S.11** Molecular states for the basic fuchsin.

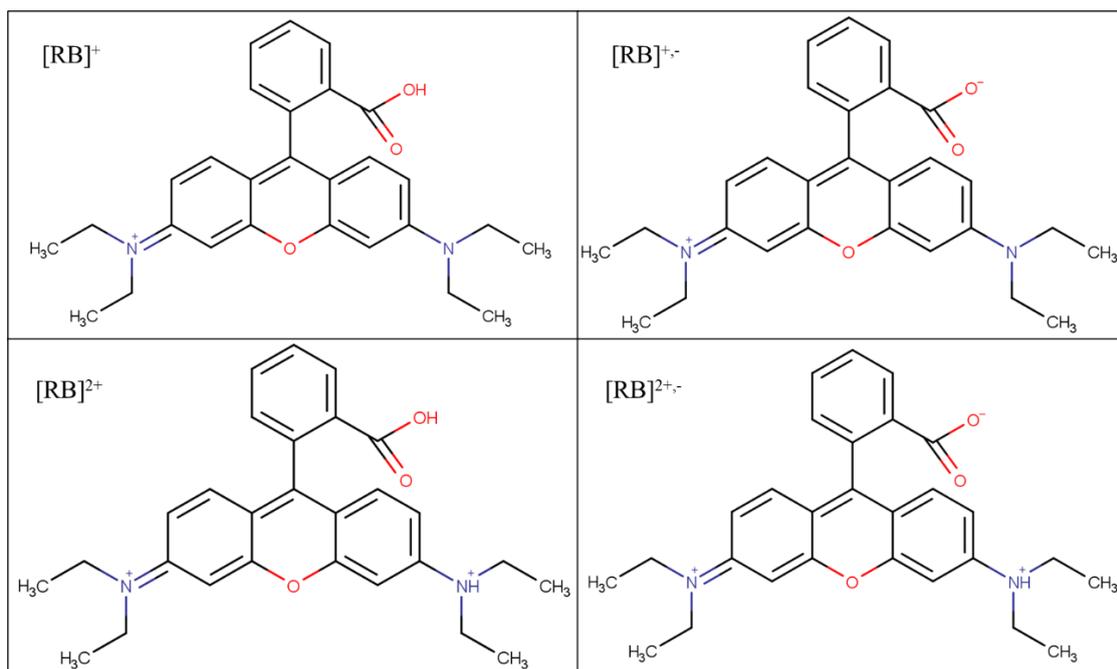
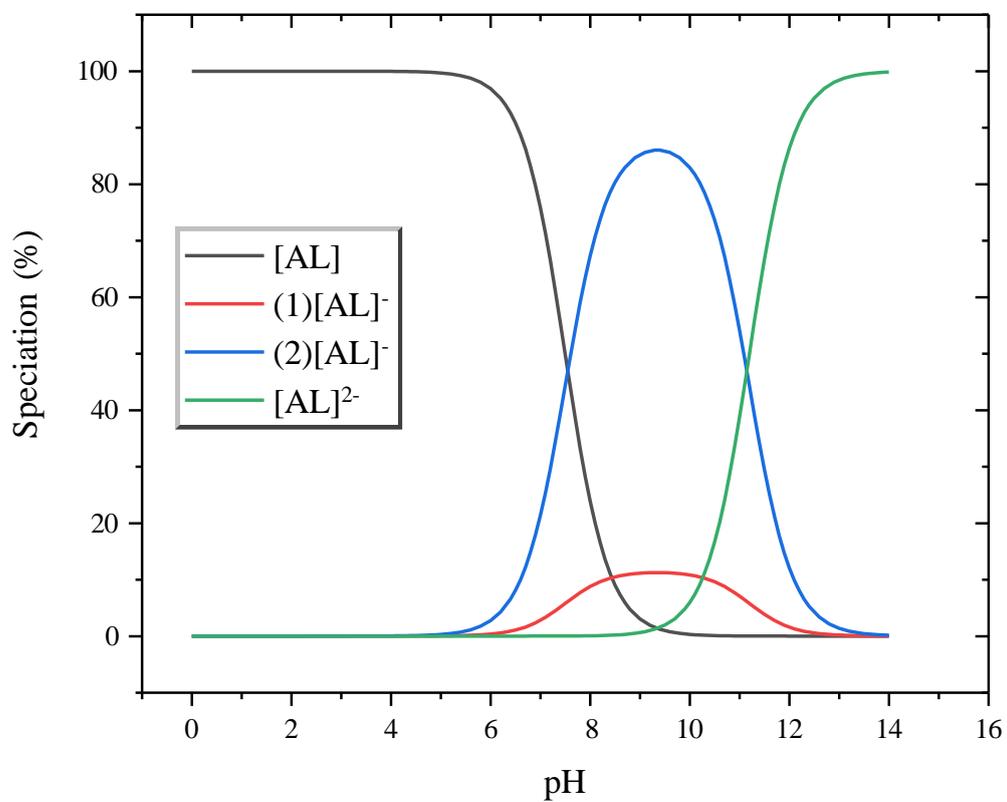
Fig S.12 Rhodamine B speciation according to the pH**Fig S.13** Rhodamine B states.

Fig S.14 Alizarin speciation according to the pH.

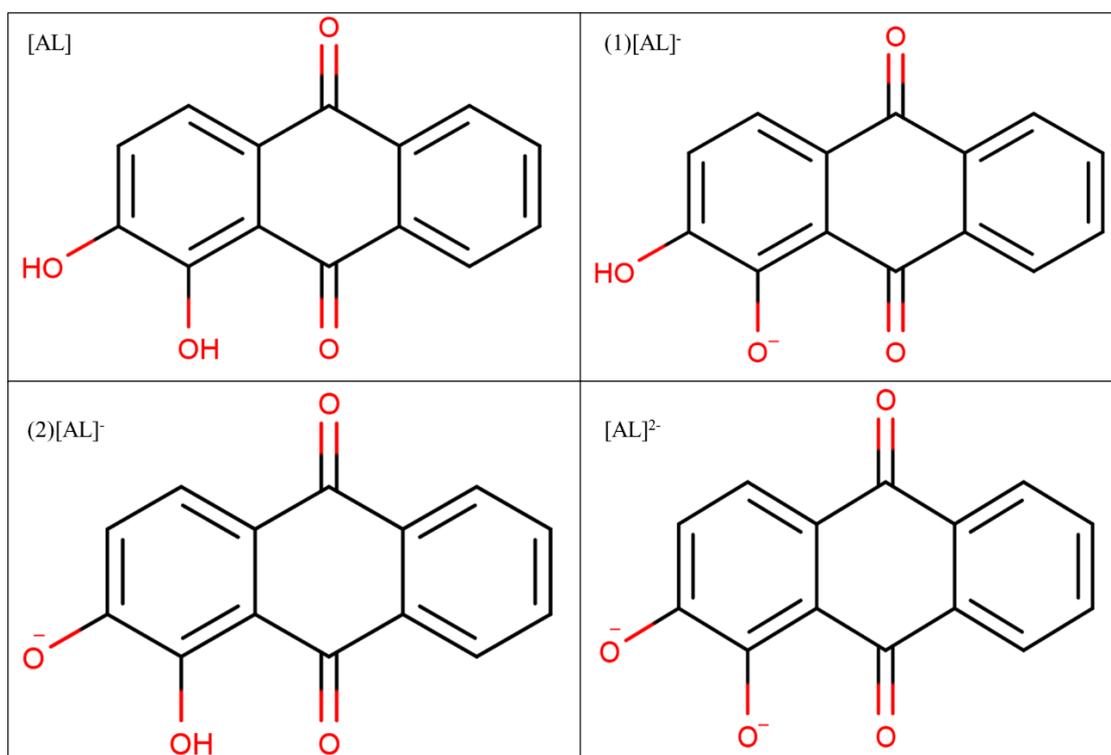


Fig S.15 Alizarin states.

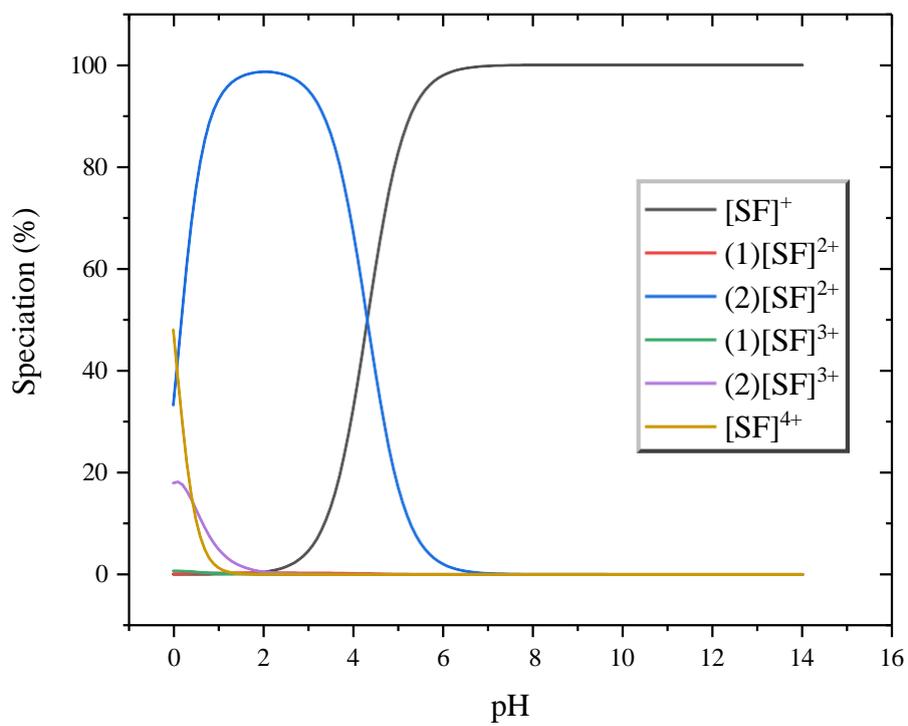


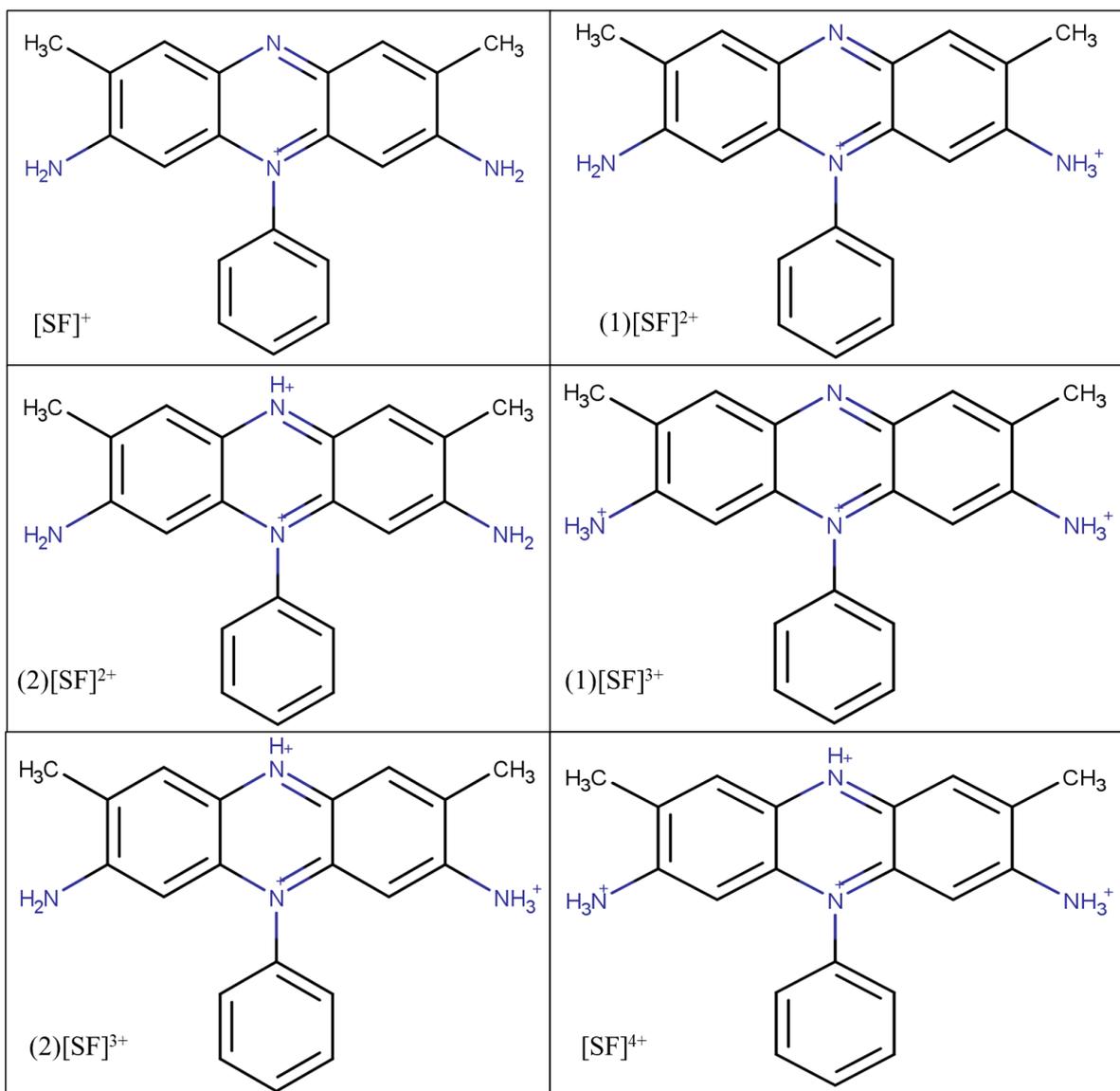
Fig S.16 Safranin speciation according the pH.

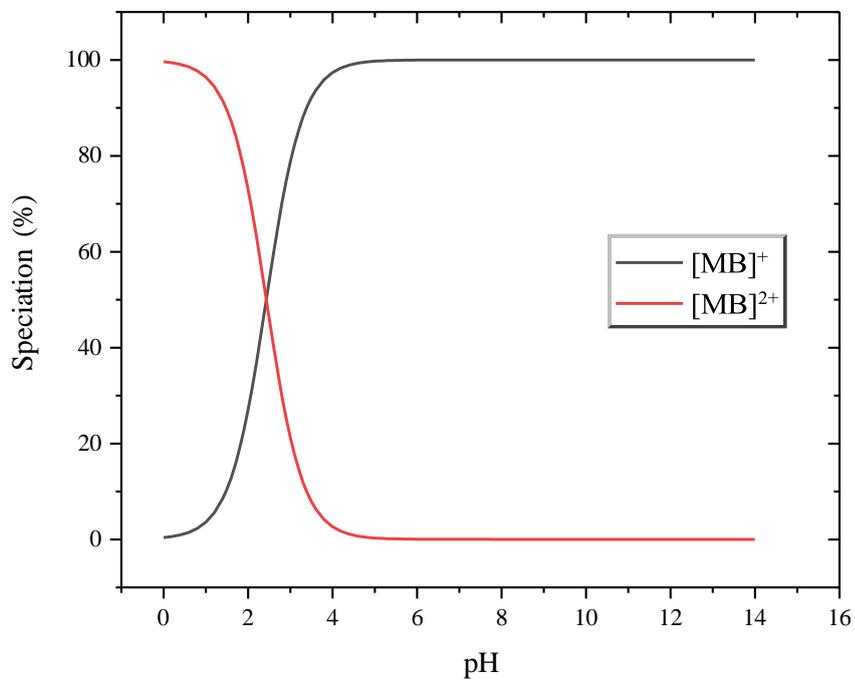
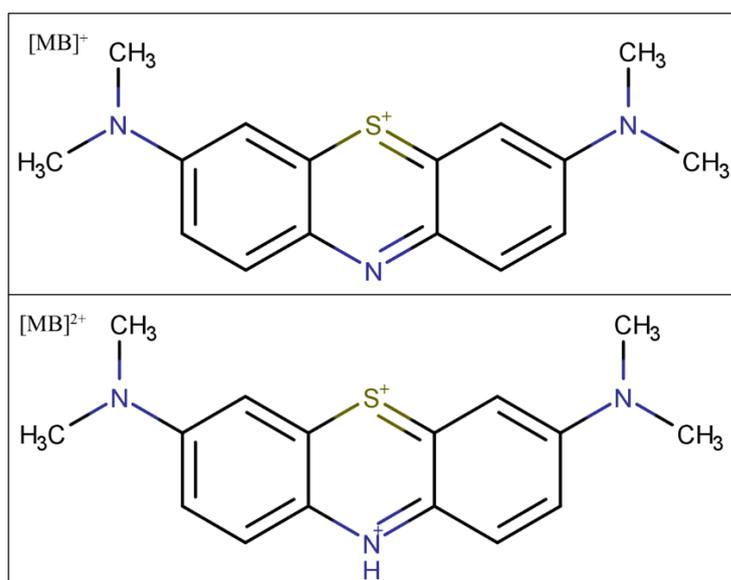
Fig S.17 Safranin molecular states.**Fig S.18** Methylene blue speciation according the pH.

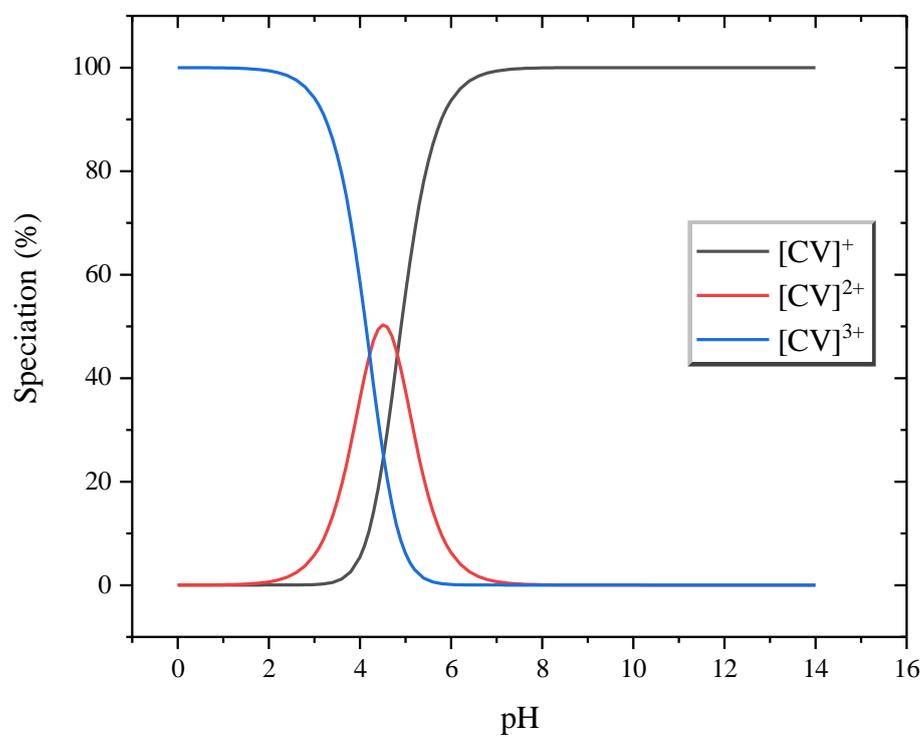
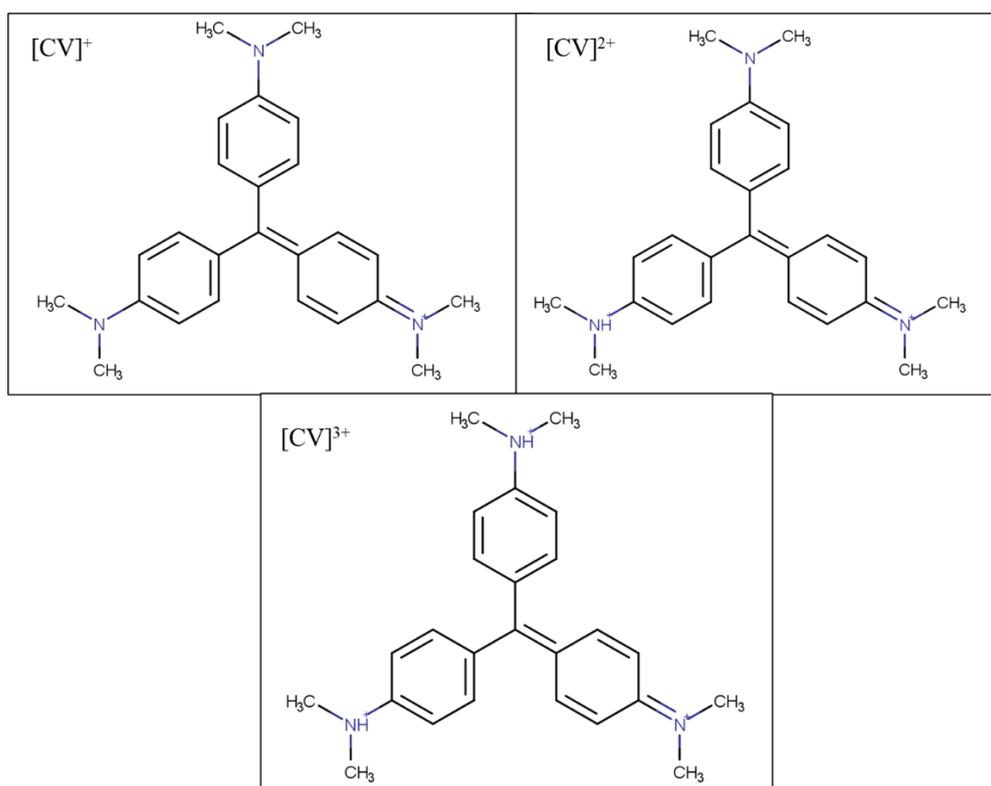
Fig S.19 Methylene blue molecular states.**Fig S.20** Crystal violet speciation according to the pH.

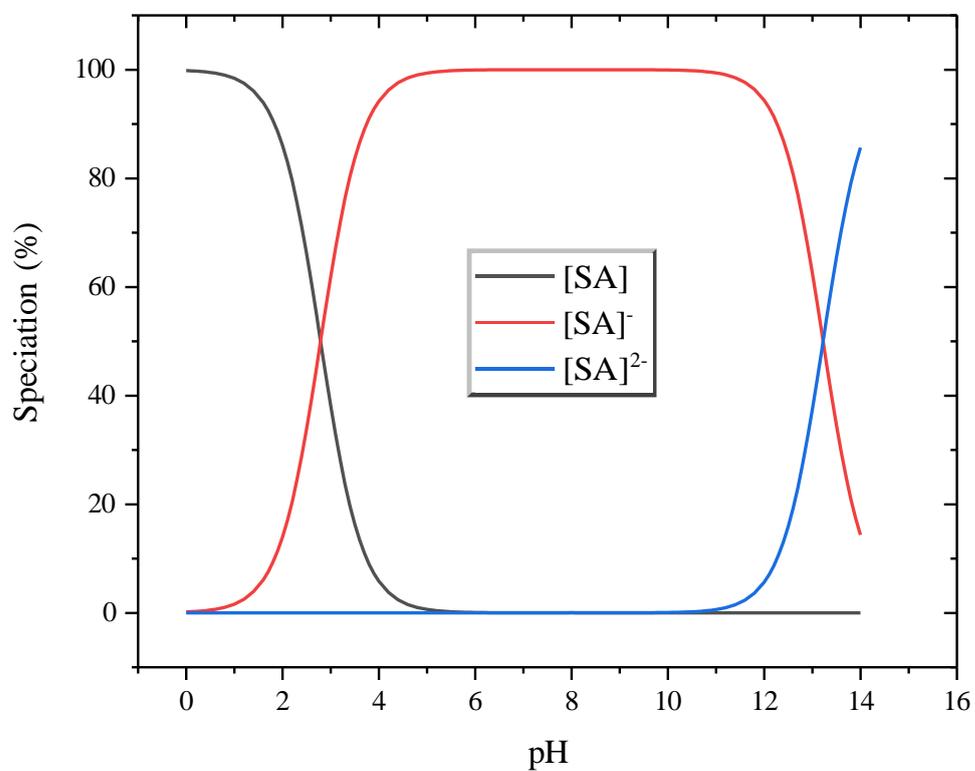
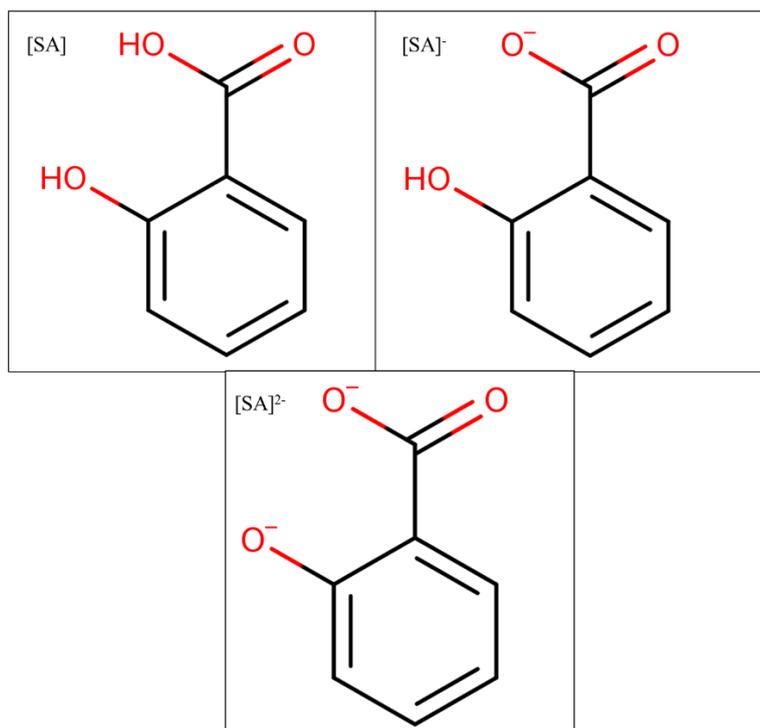
Fig S.21 Crystal violet molecular state.**Fig S.22** Salicylic acid speciation according the pH.

Fig S.24 Sa Rifampicin speciation according to the pH.

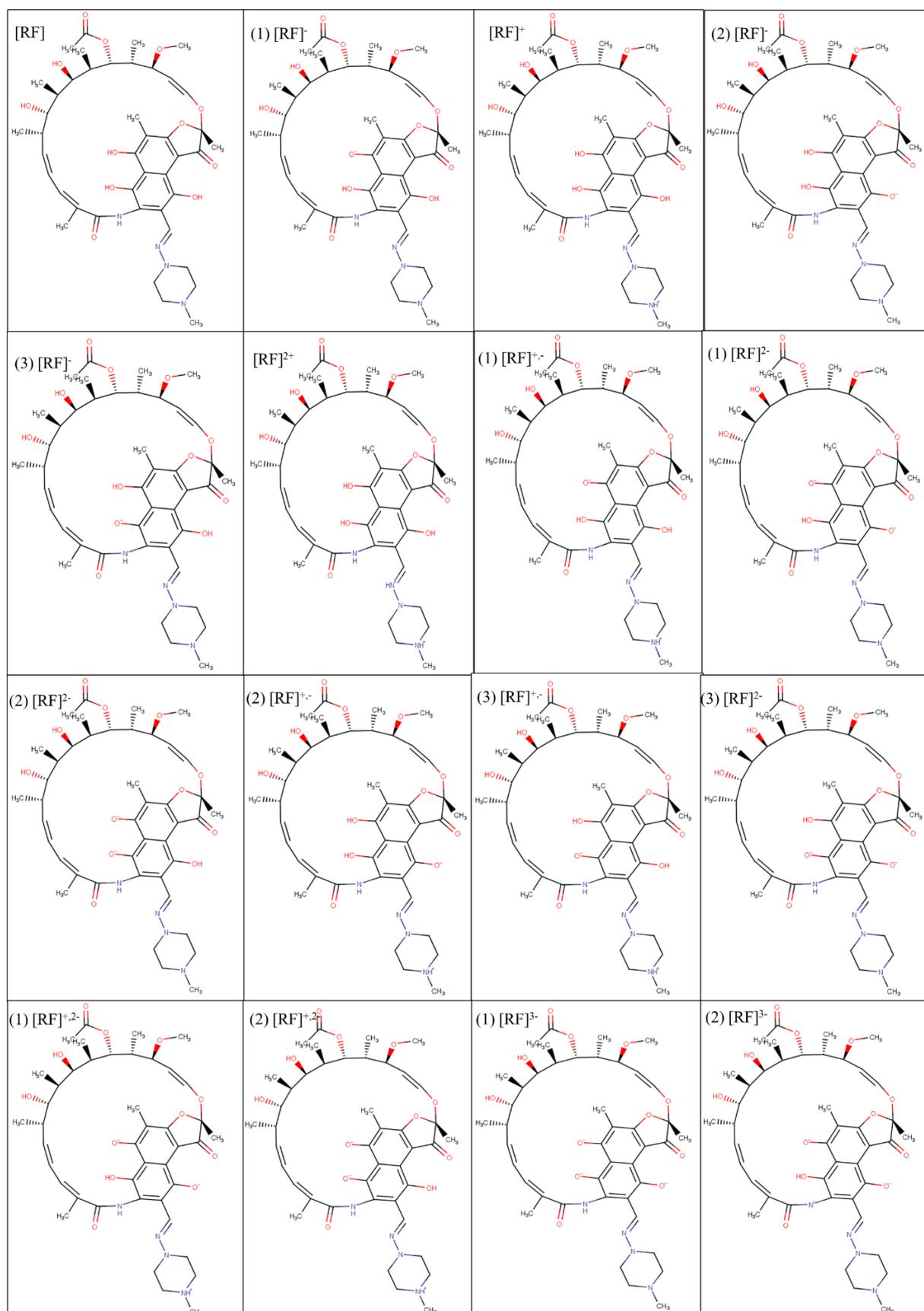


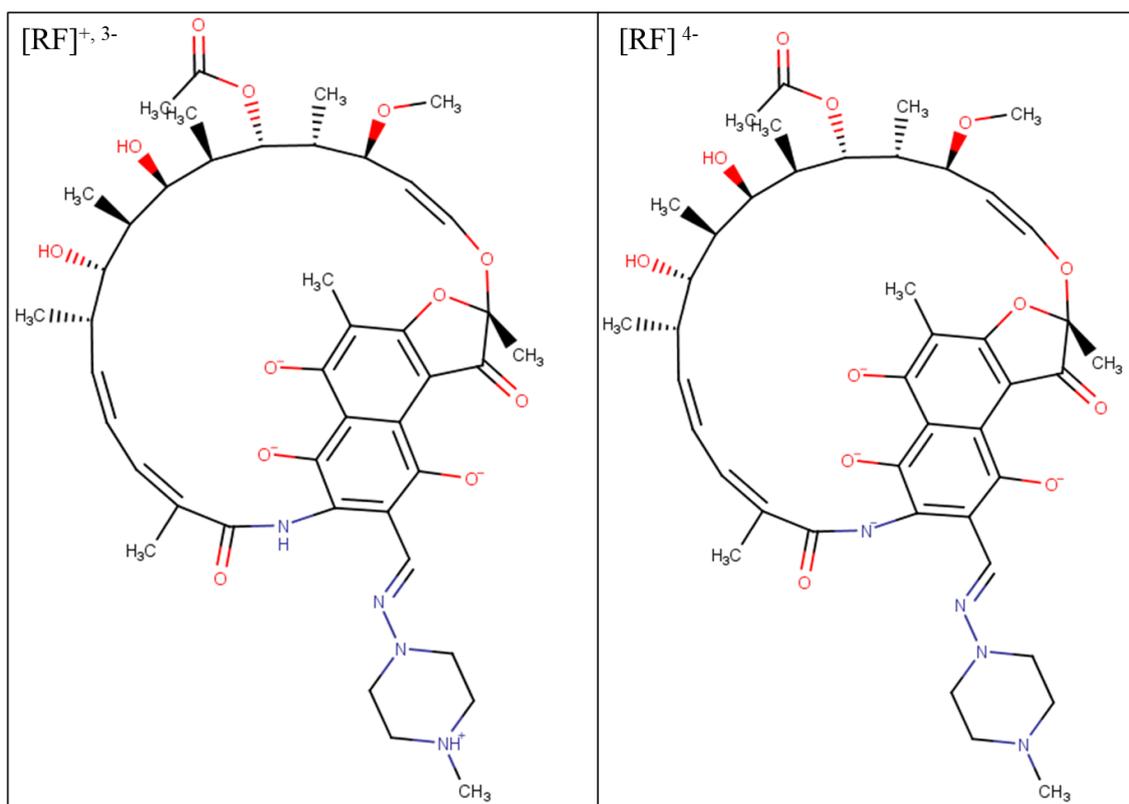
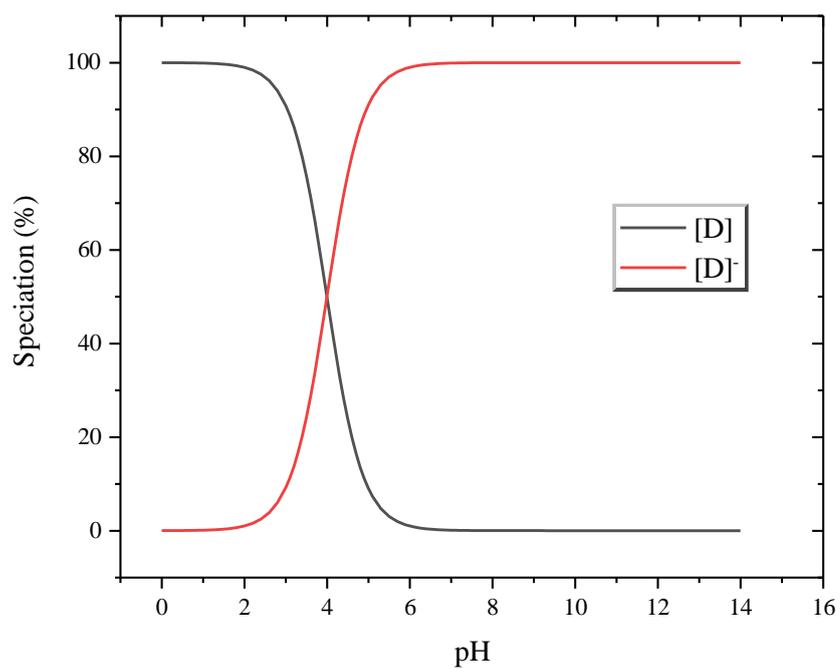
Fig S. 25 Rifampicin molecular states**Fig S. 26** Rifampicin molecular states, continuation

Fig S. 27 Speciation diagram for the diclofenac.