UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA ENGENHARIA QUÍMICA

MORGANA FÁBIA OLIVEIRA DE SOUZA

ADSORÇÃO DE CORANTE DIAZO SECUNDÁRIO POR ZnAl/ HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

MACEIÓ

2022

MORGANA FÁBIA OLIVEIRA DE SOUZA

ADSORÇÃO DE CORANTE DIAZO SECUNDÁRIO POR ZnAl/ HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de Engenheira Química.

Orientador: Prof°.Dr. Lucas Meili

MACEIÓ

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

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

S729a	 Souza, Morgana Fábia Oliveira de. Adsorção de corante diazo secundário por ZnAl / hidróxido duplo lamelar / Morgana Fábia Oliveira de Souza. – 2022. 53 f. il. : figs. ; tabs. color.
	Orientador: Lucas Meili. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió,2022.
	Bibliografia: f. 48-53.
	1. Adsorção. 2. Hidróxido duplo lamelar. 3. Corantes. 4. Tratamento da
	cDU: 544.723.2





MORGANA FÁBIA OLIVEIRA DE SOUZA

ADSORÇÃO DE CORANTE DIAZO SECUNDÁRIO POR ZNAL/ HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente LUCAS MEILI Data: 29/12/2022 20:47:31-0300 Verifique em https://verificador.iti.br

Prof. Dr. Lucas Meili

gov.br

DANIEL PINTO FERNANDES Data: 26/12/2022 19:01:23-0300 Verifique em https://verificador.iti.br

Documento assinado digitalmente

Prof. Dr. Daniel Pinto Fernandes



Documento assinado digitalmente JOAO INACIO SOLETTI Data: 29/12/2022 20:23:53-0300 Verifique em https://verificador.iti.br

Prof. Dr. João Inácio Soletti

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar comigo em todos os momentos durante toda a jornada da graduação e por ter me permitido chegar até aqui.

Aos meus pais, Flávio e Magna, por todo esforço e dedicação que fizeram para eu estar onde estou hoje. Por acreditarem e investirem no meu sonho de fazer um curso de exatas em uma Universidade Pública, pois sem vocês nada seria possível. Á toda a minha família por estar junto na minha jornada.

Ao meu namorado George, pela parceria e compreensão nos momentos de alegria e de tristeza e por ter tornado essa jornada mais leve e feliz, me ajudando a relaxar nos momentos mais difíceis.

Às minhas amigas, Luanna, Thalyta e Gabrielle, que me proporcionaram diversos momentos de alegria, parceria e diversão, que foram fundamentais durante essa jornada.

Aos colegas do LaPro, pela ajuda e incentivo, em especial, Pollyanna, Daniely e Anamália.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Meili, pelos ensinamentos desde a época do PIBIC até a finalização do curso, pela atenção, apoio e disponibilidade de ajudar, passando seus conhecimentos e por toda cobrança.

Á CAPES pelo financiamento do projeto do PIBIC, o qual deu origem ao trabalho de conclusão de curso.

A todos que de certa maneira contribuíram com minha caminhada, muito obrigada!

"Construí amigos, enfrentei derrotas, venci obstáculos, bati na porta da vida e disse-lhe: Não tenho medo de vivê-la" (Augusto Curry)

RESUMO

A cada dia que passa diversos poluentes emergentes, tais como corantes, pesticidas, fármacos e hormônios são comumente detectados nas matrizes aquosas em todo o mundo e como são encontrados em baixas concentrações, necessitam de tratamentos específicos para que possam ser removidos da água nas estações de tratamento. Quando há necessidade de um tratamento de maior qualidade, os adsorventes vêm se tornando uma alternativa chave. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas, apresentam estruturas bidimensionalmente organizadas e poros flexíveis como os argilominerais. Além disso, são capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas. Devido às características únicas como: capacidade de troca iônica, elevada área superficial, porosidade e estabilidade térmica, os HDLs apresentam uma grande variedade de aplicações, podendo ser usados como adsorventes, trocadores aniônicos e catalizadores. Neste trabalho foi realizada a síntese do ZnAl/HDL através do método de coprecipitação contendo cátions de zinco e alumínio numa proporção molar de 3:1 (Zn:Al) pelo método de coprecipitação a pH crescente com a finalidade de analiar o potencial do material como adsorvente na remoção do corante vermelho congo. O material obtido foi caracterizado através de três técnicas: Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios-X (DRX), confirmando a presença dos cátions na superfície do HDL e posteriormente usado em testes de adsorção. Os estudos de adsorção comprovaram que o ZnAl/HDL teve afinidade com o corante vermelho congo obtendo uma remoção na faixa de 84% para uma massa de 0,1 g de material adsorvente. Para um aumento na dosagem do HDL na ordem de 0,3 g foi possível verificar que o processo de adsorção se tornou mais favorável, apresentando uma capacidade de remoção de aproximadamente 95%. Foram avaliados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o estudo cinético, o qual afirmou que o sistema entra em equilíbrio nos primeiros 240 minutos e os dados experimentais são melhores descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas são melhores representadas pelo modelo de Freundlich.

Palavras-Chave: Adsorção; Hidróxido duplo lamelar; Corante; Tratamento da água.

ABSTRACT

Every day, several emerging pollutants, such as dyes, pesticides, drugs and hormones are commonly detected in aqueous matrices around the world and, as they are found in low concentrations, they require specific treatments so that they can be removed from the water in the water stations. treatment. When there is a need for a higher quality treatment, adsorbents are becoming a key alternative. Lamellar Double Hydroxides (LDHs), also known as anionic clays, have bidimensionally organized structures and flexible pores like clay minerals. Furthermore, they are capable of incorporating negative species in the interlamellar region in order to neutralize the positive charges of the lamellae. Due to unique characteristics such as: ion exchange capacity, high surface area, porosity and thermal stability, HDLs have a wide variety of applications, and can be used as adsorbents, anion exchangers and catalysts. In this work, the synthesis of ZnAl/HDL was carried out through the coprecipitation method containing zinc and aluminum cations in a molar ratio of 3:1 (Zn:Al) by the coprecipitation method at increasing pH in order to analyze the potential of the material as adsorbent in the removal of Congo red dye. The obtained material was characterized by three techniques: Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (DRX), confirming the presence of cations on the surface of HDL and subsequently used in adsorption tests. The adsorption studies proved that ZnAl/HDL had affinity with the Congo red dye, obtaining a removal in the range of 84% for a mass of 0.1 g of adsorbent material. For an increase in the dosage of HDL in the order of 0.3 g, it was possible to verify that the adsorption process became more favorable, presenting a removal capacity of approximately 95%. The pseudo-first and pseudo-second order models were evaluated for the kinetic study, which stated that the system enters equilibrium in the first 240 minutes and the experimental data are better described by the pseudo-second order model. The isotherms are best represented by the Freundlich model.

Keywords: Adsorption; Lamellar double hydroxide; Dye; Water treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura molecular do corante vermelho congo14
Figura 2- Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)15
Figura 3- Representação da propriedade de efeito memória19
Figura 4- Ilustração do mecanismo de adsorção21
Figura 5- Ilustração das três etapas do mecanismo de Adsorção21
Figura 6 - Tipos de isotermas24
Figura 7- Fluxograma das atividades28
Figura 8- Fluxograma do processo de síntese do HDL
Figura 9- Elevação do pH da solução após adição do hidróxido de sódio
Figura 10- Compósito ZnAl/HDL após a etapa de centrifugação
Figura 11- Material formado após as etapas de secagem e peneiramento
Figura 12- Curva de Calibração do vermelho congo36
Figura 13- Espectro da região de infravermelho do ZnAl/HDL37
Figura 14- Difração de raio x do ZnAl/HDL
Figura 15- Efeito da dosagem do HDL na adsorção41
Figura 16-Ajustes dos modelos cinéticos para o ZnAl/HDL42
Figura 17- Isotermas de adsorção do corante vermelho congo pelo ZnAl/HDL, ajustadas pelos
modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Possíveis combinações de cátions metálicos M ²⁺ e M ³⁺ em HDL	16
Tabela 2 – Relação entre R_L e o tipo de isoterma	25
Tabela 3- Informações do adsorbato.	
Tabela 4- Concentrações das soluções de vermelho congo	35
Tabela 5-Análise Química para o adsorvente sintetizado	37
Tabela 6- Grupos funcionais identificados do espectro de FTIR para o ZnAl/HDL	
Tabela 7- Absorbâncias medidas no teste de afinidade	40
Tabela 8- Parâmetros cinéticos do ZnAl/HDL.	42
Tabela 9- Parâmetros isotérmicos do ZnAl/HDL, ajustado pelos modelos de L	.angmuir,
Freundlich e Redlich-Peterson.	44
Tabela 10- Determinação de Parâmetros termodinâmicos	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Vermelho Congo	13
2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares	14
2.2.1 Estrutura dos HDLs	15
2.2.2 Propriedades dos HDLs	17
2.2.3 Aplicações	19
2.2.4 Métodos de Síntese	19
2.3 Adsorção	20
2.4 Cinética de Adsorção	22
2.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	22
2.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	22
2.5 Isoterma de Adsorção	23
2.5.1 Langmuir	24
2.5.2 Freundlich	25
2.5.3 Redlich-Peterson	26
2.6 Termodinâmica de Adsorção	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Preparação do Adsorbato	
3.2 Síntese do ZnAl/HDL	29
3.3 Caracterização do ZnAl/HDL	31
3.4 Estudos de Adsorção	32
3.4.1 Teste de Afinidade	32
3.4.2 Teste de Dosagem	

3.4.3 Cinética de Adsorção	
3.4.4 Isoterma de Adsorção	
3.4.5 Termodinâmica de Adsorção	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 Determinação da curva de calibração	35
4.2 Caracterização do Adsorvente	36
4.2.1 Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX)	36
4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	
4.2.3 Difração de raios X (DRX)	
4.3 Estudo de Adsorção	40
4.3.1 Teste de Afinidade	40
4.3.2 Teste de Dosagem	40
4.3.3 Cinética de Adsorção	41
4.3.4 Isoterma de Adsorção	43
4.4 Parâmetros Termodinâmicos	45
5 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Diversos ambientes aquáticos dispersos em todo o mundo estão contaminados com diferentes compostos orgânicos antropogênicos, tais como compostos fenólicos, organoclorados, pesticidas e corantes sintéticos. Os corantes, um dos principais poluentes, têm sido amplamente utilizados durante muitos anos para várias aplicações, como por exemplo, na indústria alimentícia, têxtil e cosmética (SÁ, 2020).

No Brasil, o controle da qualidade da água potável distribuída para a sociedade baseiase em etapas de tratamento que basicamente visam a eliminação de microrganismos, ignorando o real risco da contaminação por compostos químicos, a exemplo da contaminação da água por corantes usados nas indústrias têxteis (RUMMENIGGE, 2013).

Devido à presença de grupos funcionais que absorvem radiação eletromagnética, os corantes mesmo em baixas concentrações em soluções aquosas são capazes de apresentar coloração forte. Essa característica reduz a penetração de luz, impedindo a fotossíntese no ambiente aquático. Sendo assim, se os efluentes forem despejados no meio ambiente devido a um vazamento ou acidente, podem causar grave poluição e, por isso, o tratamento de águas residuais proveniente das indústrias têxteis é foco de estudo (FAN et al., 2017; LYU et al., 2018).

Segundo pesquisas, os corantes são prejudiciais tanto para os humanos quanto para o meio ambiente, todavia, não costumam estar sob monitoramento. Nesse sentido, para que ocorra o controle desses poluentes nos corpos de água, faz-se necessário o desenvolvimento de processos eficientes com baixa geração de resíduos e com custo baixo que proporcione o seu tratamento, impossibilitando sua deposição no meio ambiente.

Um dos métodos mais usados para retirar contaminantes de soluções aquosas é a adsorção em materiais adsorventes, ou seja, o uso de um material que tenha habilidade de reter íons ou moléculas dos contaminantes em sua superfície. A adsorção se destaca em função do seu baixo custo associado, além de ser altamente eficaz, sendo cada vez mais pesquisada atualmente. (CARABINEIRO et al., 2011; PATIÑO et al., 2015).

A adsorção ocorre quando a superfície de um sólido, chamado de agente adsorvente é colocada em contato com um fluido, o que provoca o enriquecimento do adsorvente e a diminuição da concentração de moléculas que estão presentes no fluido (PATIÑO; DÍAZ; ORDOÑEZ, 2015).

Entre os materiais adsorventes mais usados nos processos adsortivos encontram-se materiais derivados de casca e sementes ativados, óxidos incorporados com polímeros, zeólitas, carvão ativado e compostos lamelares (AI, ZHANG e MENG, 2011; BHARALI e DEKA 2017; CARDOSO et al., 2011; YANG et al., 2015).

Nesse contexto, atualmente há um grande interesse nos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), os quais são materiais nanométricos de estrutura bidimensional com camadas carregadas positivamente de hidróxidos metálicos com balanceamento de carga. Esses materiais apresentam propriedades físicas e químicas como: boa capacidade de troca iônica e alta área superficial específica, o que os torna excelentes materiais adsorventes. Em comparação com outros materiais adsorventes como o carvão ativado, os HDLs possuem a vantagem de serem facilmente obtidos em laboratório a baixo custo e com pureza elevada, o que os tornam viáveis do ponto de vista científico e econômico.

Desse modo, o objetivo desse trabalho foi sintetizar o Hidróxido Duplo Lamelar (ZnAl/HDL) através do método de coprecipitação, caracterizar o material produzido a partir das análises de FTIR, EDX e DRX, avaliar a capacidade adsortiva por meio de estudos de adsorção, realizar o estudo cinético e isotérmico de adsorção e fazer um estudo termodinâmico acerca do processo realizado com o intuito de utilizar como agente adsorvente no tratamento da água poluída com o corante diazo secundário vermelho congo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nos últimos anos, vários tipos de corantes têm sido produzidos para uso industrial e doméstico devido a sua alta utilização e tornaram-se viáveis para fins lucrativos. Do ponto de vista ambiental, os corantes impactam significativamente o meio ambiente, haja vista que são compostos por substâncias tóxicas. Esses efluentes têxteis se tornaram um grande problema ambiental pelo seu descarte nas águas públicas, podendo acometer águas de uso populacional (LARA *et al.*, 2016).

2.1 Vermelho Congo

De maneira geral, os corantes podem ser classificados em três grupos de acordo com a sua carga através da dissociação em água: catiônicos, aniônicos e não iônico (Yagub *et al.*, 2014). Os corantes azo, por sua vez, são aniônicos e possuem dois cromóforos de ligação azo (-N=N) em sua estrutura, obtendo estabilidade físico-química, térmica, fotocatalítica e biológica, além de possuir resistência à ação de microrganismos e do tempo em função da sua estrutura aromática complexa e estável, o que dificulta a sua degradação (YANEVA e GEORGIEVA, 2012).

Segundo Debrassi *et al.* (2011), a maioria dos corantes utilizados em indústrias têxteis, de plásticos, cosméticos e papel são de origem sintética, ocasionando uma intensa produção de efluentes altamente tóxicos e de grande impacto ambiental. A maioria dos corantes sintéticos apresentam em sua estrutura molecular anéis aromáticos e grupamentos azo, além de serem susceptíveis ao catabolismo oxidativo e não serem biodegradáveis. Sendo assim, faz-se necessário técnicas que possibilitem a remoção desses componentes dos efluentes.

O corante vermelho congo, representante de corantes sintéticos, é um sal sódico do ácido benzidinodiazo-bis-1naftilamina-4-sulfônico cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. É um composto aromático, aniônico e solúvel em solventes orgânicos como o etanol (ALENCAR; ARAÚJO, 2020). Devido à presença de dois grupos azo (N=N) é classificado como corante diazo secundário. A estrutura molecular do corante é mostrada na Figura 1.





Fonte: (RODRIGUES et al., 2010)

O corante vermelho congo muda sua cor de acordo com a acidez do meio, podendo ser usado como um indicador de pH e em razão da cor vermelha intensa, possui importantes propriedades espectrométricas (SOUZA, 2019). Além disso, em razão da forte afinidade com fibras de celulose, esse composto foi muito usado na coloração de tecidos. Todavia, o uso foi quase que abandonado na indústria de celulose em função da alta toxicidade e por ser suspeito de ser cancerígeno e mutagênico. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Segundo Chung (2016), a remoção deste corante no ambiente se torna difícil através de métodos tradicionais, já que são estáveis à luz solar e resistentes a alguns processos de degradação. Dessa forma, novas técnicas têm sido desenvolvidas para retirar esse composto dos efluentes industriais, no sentido de minimizar os efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.

2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) também conhecidos como argilas aniônicas, são caracterizados por possuírem estrutura lamelar semelhante a hidrotalcita, tipo de argila encontrada na natureza ((MISHRA, DASH e PANDEY, 2018; LINS, 2018). Referem-se aos materiais inorgânicos sintéticos nanoestruturados bidimensionais que possuem camadas carregadas positivamente de hidróxidos de metal com carga balanceada (Sajid e Basheer, 2016; SANTOS et al., 2021). De maneira geral, esses materiais são representados pela equação [M_{1-x} $^{2+}$ M_x $^{3+}$ (OH)₂]^{p+} (Xⁿ⁻)_{p/n}. .yH₂O, onde M²⁺ representa um cátion metálico divalente e M³⁺ representa um cátion metálico trivalente, os quais se situam na posição octaédrica nas lamelas do HDL, enquanto que Xⁿ⁻ retrata um ânion intercalado que permite a troca iônica e *y* representa o número em mols de água (KHAN et al., 2009).

As argilas aniônicas naturais são raras e segundo a literatura vem sendo descrita desde o século XIX. Estão associadas a formas metamórficas, sendo comumente encontradas em ambientes salinos em condições de baixa temperatura e pressão (VIEIRA; PRETO, 2009; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). Enquanto que o primeiro material sintético foi produzido apenas em 1933 por Feitnetch por meio da reação de precipitação controlada de sais metálicos em soluções aquosas com uma base. Sendo assim, podem ser sintetizados facilmente em laboratórios, com uma pureza elevada e custo baixo (CREPALDI e VALIM, 1998; CONCEIÇÃO e PERGHER 2007).

2.2.1 Estrutura dos HDLs

O termo Hidróxido Duplo Lamelar, refere-se às características estruturais, salientando a existência de dois cátions metálicos na lamela dos compostos (CREPALDI, VALIM, 1998). A estrutura dos HDLs aparenta-se com a da brucita [Mg (OH)₂], a qual é composta por camadas de íons Mg²⁺, os quais são coordenados octaedricamente, em que os vértices são feitos de ânions hidroxilas e os octaedros compartilham arestas com o objetivo de formar camadas neutras empilhadas através de ligações de hidrogênio conforme indicado na figura 2 (GOH; LIM; DONG, 2008).



Figura 2- Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Fonte: Adaptado de Mishra; Dash e Pandey (2018)

Nessa estrutura, uma fração de íons divalentes M^{2+} é trocada por íons trivalentes M^{3+} , obtendo uma carga residual positiva na camada lamelar. Com a finalidade de manter a eletroneutralidade do sistema é preciso a presença de água e de ânions para ocuparem os espaços entre as lamelas (VIEIRA; PRETO, 2009; CHEN et al., 2009). Dessa forma, a manutenção da estrutura irá depender da existência dos ânions interlamelares, os quais são pouco ordenados, tais como, carbonato, sulfato, nitratos, cloreto, fluoretos (CUNHA et al., 2010).

Segundo SANTOS et al., (2021), uma grande variedade de combinações e de proporções de cátions metálicos divalentes e trivalentes têm sido feitas para formação de HDLs em razão da grande possibilidade de combinações entre metais bi e tri valentes, como pode-se observar na Tabela 1. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Fe, Zn e Ni e os cátions trivalentes os de Al, Cr, Co e Mn (VIEIRA; PRETO, 2009; MILAGRES, 2015).

...

....

.

		,	Tabel	a 1- P	ossíve	is co	mbinações de c	cátion	s metá	licos	M ²⁺	e M ³⁻	+ em	HDL	
Cátions							Trivalentes								
Divalentes	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Se	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zn*
Mg	Х	Х	Х	Х	Х		Х	Х		Х	Х	Х	Х	Х	Х
Ni	Х	Х	Х	Х	Х	Х		Х		Х					
Zn	Х	Х	Х					Х	Х						
Cu	Х		Х												
Со	Х	Х	Х	Х					Х	Х					
Mn	Х		Х		Х			Х							
Fe	Х	Х													
Ca	Х														
Li**	х														
Cd	Х														

..

. .

....

**monovalente, *tetravalente

Fonte: Adaptado de BENÍCIO et al, 2015.

De acordo com Conceição e Pergher (2007), os cátions usados para produção de hidróxidos duplos lamelares precisam ter preferencialmente coordenação octaédrica e raio iônico no intervalo de 0,50-0,74 Å para que a estrutura seja formada. A cristalinidade do HDL depende da razão entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{+2}/M^{+3}) , a qual pode variar numa faixa de 1 a 8 que corresponde na fórmula geral de 0,14< x < 0,5. Esta razão está diretamente ligada com a densidade de carga presente na lamela do HDL, assim como com as propriedades de troca iônica.

Estudos de Samuei et al. (2016) relatam a síntese dos HDLs derivados de Mg/Fe, Mg/Al/Fe e Mg/Al/Zn/Fe. O estudo destacou que a presença do átomo de Fe ou Al aumenta a cristalinidade do material, o qual pode ser analisado observado por difração de raios-X. Além disso, quando estes compostos são usados para a remoção de corantes, observou-se que a presença do Al favorece a adsorção, contribuindo com maiores taxas de remoção de corantes.

2.2.2 Propriedades dos HDLs

Em razão das variedades de cátions e ânions que podem ser intercalados em decorrência do método de síntese usado e de condições experimentais, os HDLs apresentam inúmeras propriedades (SANTOS *et al.*, 2021). Dentre as principais estão: alta capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, porosidade, área superficial elevada e efeito memória.

• Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica dos hidróxidos duplos lamelares é uma das suas propriedades mais notáveis, haja vista que devido a esse mecanismo torna-se possível realizar diversas combinações de íons, ou seja, fazer síntese de muitos compostos diferentes, cada qual com suas características particulares (LINS, 2018). A troca aniônica acontece quando ânions intercalados no material precursor possuem fracas interações eletrostáticas com a lamela, fazendo com que se tenha uma facilidade na substituição de ânions. Além disso, o grau de troca depende do quanto o ânion interlamelar tem predisposição a substituição dos ânions a serem trocados, essa tendência é determinada pela densidade de carga de cada ânion. Sendo assim, quanto maior a densidade de carga maior será a interação eletrostática com as lamelas e, consequentemente, a capacidade de troca iônica é maior (CONCEIÇÃO e PERGHER 2007).

Ademais, a capacidade dos ânions de estabilizar a estrutura lamelar é um ponto relevante a ser considerado, já que quanto mais fraca for a interação do ânion com a lamela dos HDLs maior será a capacidade de troca iônica. Hidróxidos duplos lamelares que contém ânions carbonato são pouco eficientes para a troca iônica tendo em vista que tornam as lamelas bastante estáveis, enquanto que os intercalados com cloreto ou nitrato são bem eficientes nesse quesito. Portanto, a escolha dos ânions está diretamente relacionada com o objetivo desejado (REIS, 2009).

• Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos HDLs é determinada por meio da análise termogravimétrica (TGA) e da termodiferencial (DTA) e normalmente a decomposição ocorre basicamente em três etapas. Essa decomposição térmica está diretamente ligada com a natureza dos ânions interlamelares e dos cátions presentes. A primeira etapa corresponde a desidratação, retirando a água extrínseca numa temperatura que varia da temperatura ambiente até 100 °C e numa temperatura de 100 °C até 200 °C, ocorre a retirada da água intrínseca. Enquanto que a segunda etapa, numa faixa de 200 a 500 °C ocorre a decomposição das hidroxilas e do carbonato

intercalado, formando um óxidos-hidróxido duplo. Na terceira etapa, na faixa de 500 a 700 °C ocorre a decomposição dos grupos hidroxilas residuais e da estrutura lamelar que forma o HDL (CARDOSO, 2006; REIS, 2009). É importante salientar que os ânions orgânicos intercalados se tornam mais estáveis do que em sua forma livre, já que estrutura lamelar dos HDLs os protegem, admitindo que suas aplicações ocorram em temperaturas mais elevadas, portanto, o aumento da cristalinidade, aliado ao aumento da razão entre os cátions divalentes e trivalentes, tornam o material mais estável termicamente (REIS, 2009).

• Área superficial elevada e porosidade

A porosidade e a área superficial dos hidróxidos duplos lamelares são de grande importância para sua aplicabilidade, pois estão diretamente ligadas a aplicação desses materiais como adsorventes e catalisadores (CREPALDI e VALIM,1998). Na literatura em geral, encontram-se valores altos de 20-120 m²/g para a área superficial e quando submetidos a tratamentos térmicos, podem atingir valores ainda maiores. Todavia, as temperaturas não podem ser maiores que 200 °C, tendo em vista que a estrutura do material começa o processo de degradação. Ademais, fatores como tempo utilizado nesse tratamento térmico junto à velocidade de adição na coprecipitação podem afetar a área superficial do material (CREPALDI e VALIM,1998).

Os poros dos HDLs quando não calcinados podem apresentar diâmetro entre 75 a 300 Å, caracterizando materiais mesoporosos e quando colocado sob aquecimento ocorre a formação de um grande número de poros que varia de 20 e 40Å e um aumento da área superficial (REICHLE, 1986; CREPALDI e VALIM,1998).

• Efeito Memória

Os hidróxidos duplos lamelares calcinados possuem uma capacidade de incorporar ânions orgânicos ou inorgânicos, utilizando o método conhecido como reconstrução ou reidratação (YANG et al., 2016). Quando os HDLs são submetidos a uma calcinação em temperaturas entre 450°C- 500°C, ocasiona a decomposição das hidroxilas e dos ânions da região interlamelar. A partir dessa decomposição, formam-se óxidos mistos de metais, os quais causam uma dispersão homogênea de cátions metálicos com elevada área superficial. Dessa forma, quando o material calcinado é colocado na presença de ânions de interesse, juntamente em meio aquoso, a estrutura lamelar tem como retomar a sua forma original. Essa propriedade é conhecida como efeito memória, a qual pode ser representada na Figura 3 (ZUBAIR et al., 2017, MISHRA, DASH e PANDEY, 2018).



Figura 3- Representação da propriedade de efeito memória

Fonte: Rodrigues (2007)

A grande utilização de HDLs no processo adsortivo faz com que essa propriedade seja cada vez mais interessante, tendo em vista que ao obter a capacidade de regeneração, esses materiais aumentam a sua capacidade adsortiva ao serem submetidos a um tratamento térmico, em razão do aumento da área superficial. Além disso, possibilita que esses materiais sejam aplicados de maneira eficiente nos processos industriais, apresentando níveis satisfatórios de remoção por ao menos quatro ou até cinco ciclos de regeneração (VIEIRA, 2009).

2.2.3 Aplicações

Em razão de suas propriedades, os hidróxidos duplos lamelares possuem diversas aplicações, tais como: catalisadores em reações de hidrogenação, oxidação e polimerização; na indústria como estabilizadores de polímeros, retardante de chama e trocadores de íons; na medicina usado como antiácidos e oferecendo suporte para liberação controlada de fármacos; como adsorventes na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos dos efluentes, auxiliando no tratamento de águas contaminadas (NORA, 2020). A aplicação de HDLs como agentes adsorventes é promissora em razão da estrutura em camadas, alta área superficial e alta porosidade. Além do mais, ultimamente cientistas têm relatado a adsorção com vários tipos corantes (SHAN et al., 2014; CHEN et al., 2016).

2.2.4 Métodos de Síntese

Os HDLs são materiais facilmente produzidos em laboratório de maneira simples e com custo baixo. Na síntese desses materiais, variáveis como pH, concentração, proporção de reagentes e tempo de reação precisam ser monitorados e controlados, a fim de obter HDLs com propriedades mais puras e cristalinas. Essas propriedades são diretamente influenciadas pelo método de síntese utilizado (MILAGRES 2015).

Na literatura são comentados diversos métodos de síntese de hidróxido duplo lamelar, sendo inicialmente separados em diretos e indiretos (VIEIRA; PRETO, 2009; REIS, 2009). Os métodos de síntese direta são baseados na junção de soluções que contém os cátions di e tri valentes com o ânion intercalado, na presença de hidróxidos, em que os mais usados são: coprecipitação e síntese hidrotérmica (VIEIRA; PRETO, 2009). Enquanto que no método indireto, um HDL previamente preparado por um método de síntese direta tem o ânion interlamelar trocado, originando um novo HDL, essa troca pode ser realizada de várias maneiras, a qual vai depender da capacidade do ânion intercalo de estabilizar a lamela. Os principais métodos de síntese indireta utilizados são: troca iônica direta em solução, regeneração do precursos, troca aniônica em meio ácido e substituição aniônica em fase dupla (VIEIRA; PRETO, 2009; CREPALDI; VALIM, 1998).

O método de coprecipitação também conhecido como método sal-base é o método direto mais usado e pode ocorrer tanto a pH constante quanto a pH variável. A pH constante, a solução alcalina e a solução dos sais são adicionadas no mesmo instante. A pH variável, a solução que têm os sais dos cátions divalentes e trivalentes é colocada sobre a solução que contém o hidróxido e o ânion a ser intercalado (CARDOSO, 2006). O método realizado a pH constante apresenta vantagens como maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade em relação ao método com pH variável, todavia, são usados aparatos mais caros quando comparados com a utilização a pH variável (CREPALDI; VALIM, 1998).

2.3 Adsorção

A adsorção é um processo em que superfície de um sólido, chamado de agente adsorvente, interage com um fluido, determinando a transferência dos poluentes dissolvidos para a superfície do adsorvente, causando a diminuição da concentração de moléculas que estão presentes no fluido (PATIÑO et al., 2015). Durante o processo de adsorção ocorre a transferência do adsorbato contido no fluido para o adsorvente, conforme ilustrado na Figura 4.





Fonte: Miranda, 2010.

De maneira geral, o mecanismo de adsorção acontece em três etapas: na primeira, o adsorbato se direciona para a superfície externa do adsorvente, movendo-se por meio do fluido; na segunda, as moléculas de adsorbato são adsorvidas na superfície do adsorvente através de interações moleculares; enquanto que na terceira, a penetração do adsorbato nos poros sólidos ocorre por difusão interna, conforme mostra a Figura 5 (SANGHI E BHATTACHARYA, 2002).

Figura 5- Ilustração das três etapas do mecanismo de Adsorção.



Fonte: Miranda, 2010.

Além disso, variáveis como temperatura, pH e concentração inicial da solução influenciam o processo de adsorção. A temperatura afeta a extensão da adsorção, haja vista comumente é um processo exotérmico. Enquanto que o pH da solução influencia o grau de adsorção, já que atua nos equilíbrios químicos em solução em razão de o processo ocorrer devido às forças intermoleculares e à presença de íons na solução (RUTHVEN, 1984).

2.4 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção avalia as taxas do processo químico e os fatores que as influenciam. De acordo com Nascimento et al. (2014), a cinética de adsorção pode ser interpretada como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em função do tempo, em que há transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do material adsorvente. A velocidade do processo de adsorção é influenciada a partir de diversos fatores como temperatura, pH, concentração inicial do adsorbato, força iônica, agitação, distribuição do tamanho dos poros e tamanho das partículas.

O estudo da cinética de adsorção permite avaliar as condições experimentais que influenciam o tempo de equilíbrio, assim como a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo material adsorvente (SCHIMMEL, 2008). Os modelos usados com maior frequência para descrever o mecanismo controlador do processo de adsorção são modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

2.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

No modelo de pseudo-primeira ordem, assume-se que uma única etapa é determinante para a velocidade de adsorção, ou seja, que a taxa de variação do soluto adsorvido em função do tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um tempo qualquer t (QIU et al., 2009). A expressão linearizada que descreve o modelo está disposta na Equação 1 (LAGERGREN, 1898).

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

Em que q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹, k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹), *t* é o tempo (min) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

2.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

No modelo de pseudo-segunda ordem, assume-se que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis, sendo a natureza do processo química e incluindo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (ANDIA, 2009; HO; MCKAY,1998). Além disso, o modelo afirma que ocorre o

envolvimento de duas etapas no processo adsortivo, a difusão externa e a difusão entre os poros do sólido adsorvente (HO; MCKAY,1998). A literatura tem reportado sucesso no uso desse modelo a diversos processos de adsorção, como no caso de herbicidas e corantes por exemplo. A expressão linearizada que representa o modelo está indicada na Equação 2.

$$q_t = \frac{k_2 \, q_e^2 \, t}{1 + k_2 \, q_e \, t} \tag{2}$$

Sendo q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), k_2 a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (min⁻¹), t o tempo (min) e q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

2.5 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção pode ser definida como a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e as partículas adsorventes numa determinada temperatura. Para que ocorra uma separação adequada no processo de adsorção é preciso conhecer a isoterma para selecionar os melhores adsorventes, tendo em vista que é capaz de informar a capacidade de adsorção em um intervalo de temperatura determinado (MCCABE et al.,1993; YANG, 2003).

Quando o material adsorvente e o adsorbato entram em contato, as moléculas ou íons tendem a fluir da fase fluída para a superfície do adsorvente até que o equilíbrio seja alcançado, o qual ocorre quando a concentração na fase fluída se torna constante, em que é possível determinar a capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). A isoterma de adsorção é obtida através da quantidade de soluto adsorvido em função da sua concentração na solução de equilíbrio, apresentando a distribuição de equilíbrio entre as duas fases do processo. Ademais, as isotermas ajudam na determinação do volume e na distribuição de poros do material adsorvente, assim como a magnitude da entalpia de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005; FALONE; VIEIRA,2004). De acordo com o estudo, as isotermas podem assumir vários formatos, os quais podem ser representados na Figura 6.

Figura 6 - Tipos de isotermas



Fonte: McCabe et al., 1993.

Conforme as curvas apresentas na Figura 6, na isoterma favorável, a quantidade adsorvida pode ser obtida com concentrações baixas, enquanto que as isotermas desfavoráveis podem ser obtidas com altas temperaturas. Na isoterma linear, a quantidade adsorvida do material é proporcional à concentração do fluido (BEZERRA, 2017; McCABE et al. 1993). A adsorção irreversível ocorre quando a quantidade adsorvida independe da concentração para valores baixos. Além disso, as isotermas desfavoráveis são raras de acontecer, porém são importantes para compreender o processo de regeneração, haja vista que a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluída possui características parecidas com as da isoterma favorável (McCABE et al. 1993).

O ajuste das isotermas de adsorção aos dados de pesquisa torna-se imprescindível para realizar análise dos resultados, tendo em vista que informa importantes características do processo. Ultimamente, diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever a natureza de equilíbrio da adsorção, em que os mais conhecidos são os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (ZHANG et al., 2014).

2.5.1 Langmuir

O modelo de Langmuir afirma que o mecanismo de adsorção ocorre em monocamada, partindo do pressuposto de que há uma quantidade fixa de sítios na molécula e que cada um pode agregar apenas uma molécula adsortiva. Essas moléculas não apresentam interações laterais. A isoterma de Langmuir é usada para representar isotermas favoráveis e o modelo é descrito pela Equação 3 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \tag{3}$$

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

A isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional R_L , chamada de fator de separação ou fator de equilíbrio. Sendo assim é possível prever a forma da isoterma, indicando se ela é favorável ou desfavorável. Esse parâmetro pode ser expresso pela Equação 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \tag{4}$$

Onde R_L é a forma da isoterma, se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável, K_L , constante da isoterma de Langmuir (L/mg) e C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg/L).

A Tabela 2 mostra a relação entre o fator de separação e a característica do processo adsortivo.

l'ipo de Isoterma
Desfavorável
Linear
Favorável
Irreversível

Tabela 2 – Relação entre R_L e o tipo de isoterma.

Fonte: Adaptado de ERDOGAN et al 2005.

2.5.2 Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich é uma equação empírica, em que o processo adsortivo ocorre em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor. A Equação 5 mostra a forma da isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \tag{5}$$

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

Os valores de 1/n indica a capacidade e intensidade de adsorção, ou seja, para valores de $1/n \neq 1$, a constante de Freundlich, K_F, dependem das unidades nos quais qe e Ce são expressos. De maneira geral, valores de n entre 1 e 10 indicam que a adsorção é favorável. Para valores de n igual a 1 a adsorção é linear, ou seja, a energia de adsorção é a mesma para todos os sítios. Enquanto que para valores de n maiores que 10 ocorre uma interação mais forte entre o agente adsorvente e o adsorbato (FEBRIANTO et al., 2009).

2.5.3 Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é uma equação empírica que envolve três parâmetros capazes de representar equilíbrios de adsorção para uma ampla faixa de concentração. Esse modelo combina as características das isotermas de Langmuir e Freundlich em uma única expressão, como indicada na Equação 6 (REDLICH e PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_r C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \tag{6}$$

Onde K_R é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg), a_R é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg)^{β}, sendo β o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson, Ce é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

2.6 Termodinâmica de Adsorção

O estudo de parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção é de grande importância, tendo em vista que auxilia na investigação da influência da temperatura no processo adsortivo, assim como no entendimento de mecanismos associados ao processo.

A variação de entalpia (ΔH°) informa se o processo é considerado endotérmico ou exotérmico, implicando em valores positivos e negativos de ΔH° , respectivamente. Ainda, revela se a adsorção é química ou física, já que está relacionada a natureza do processo (ZAZYCKI et al.; 2018). A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) está associada à

espontaneidade do processo. Nesse sentido, para uma variação de energia livre de Gibbs positiva, o sistema é considerado não espontâneo e desfavorável. Para uma variação de energia livre de Gibbs negativa o sistema é considerado espontâneo e favorável (NORA, 2020; NASCIMENTO et al.; 2014). A variação da entropia (ΔS°), por sua vez, está associada com a ordem do sistema após o processo adsortivo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico estão descritas todas as etapas empregadas para a realização desse trabalho de síntese do ZnAl/HDL, incluindo as condições e os parâmetros adotados no processo para comprovar a eficácia do material na remoção de corante, as quais estão descritas na Figura 7.





Fonte: Autor, 2022.

3.1 Preparação do Adsorbato

Foi realizada a preparação de soluções padrão com uma concentração de 100 ppm para o vermelho congo usando água deionizada, as quais foram diluídas em diversas concentrações para realizar os estudos de adsorção. Na Tabela 3 estão dispostas as informações sobre o adsorbato usado no trabalho que foi o corante vermelho congo.

Tabela 3- Informações do adsorbato.

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca	Pureza		
Vermelho Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	Dinâmica	N.A		
Fonte: Autor, 2022.					

A construção da curva de calibração foi realizada fazendo as diluições da solução padrão do adsorbato para concentrações de 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 e 10 ppm. O valor do comprimento de onda estabelecido foi de 498 nm de acordo com o que consta na literatura (SANTOS, 2020), o

qual se caracteriza por obter uma banda de absorbância máxima. Além disso, mediram-se os diversos valores de absorbância e os dados lidos no equipamento foram usados para fazer a construção da curva de calibração, no sentido de posteriormente determinar as concentrações das soluções no decorrer do processo de adsorção.

3.2 Síntese do ZnAl/HDL

A síntese foi realizada a partir de uma adaptação do método de coprecipitação apresentado por (DOX et al, 2019), de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 8.



Figura 8- Fluxograma do processo de síntese do HDL

Fonte: Autor, 2022.

Incialmente, em béquers foram pesados 44,66 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O e 18,77 g de Al(NO₃)₃.9H₂O, posteriormente essas massas foram colocadas em um único béquer, onde foi adicionado 200 mL de água deionizada. Feito isso, a solução 1 citada acima ficou sob agitação constante por 20 min, com o uso de um agitador mecânico, até completa dissolução das massas.

Em seguida, em um béquer foi pesado 2,12 g de carbonato de sódio, onde foi adicionado 200 mL de água deionizada e, posteriormente, essa solução 2 ficou sob agitação constante por 5 min, com o auxílio de um agitador mecânico. Após as soluções 1 e 2 completarem o seu tempo de agitação, adicionou lentamente a solução 1 na solução 2 mantendo a agitação por 10

min. Posteriormente, gotejou o hidróxido de sódio na solução resultante. Esperou-se até atingir um pH 8, com o auxílio de um pHmetro, conforme a Figura 9.



Figura 9- Elevação do pH da solução após adição do hidróxido de sódio.

Fonte: Autor, 2022.

O procedimento citado durou cerca de 2 h. Após o fim do gotejamento, a solução foi envelhecida por 16 h a temperatura ambiente sob agitação constante, onde, ao término desta, a solução obtida foi transferida para tubos de plástico e seguiu para a centrifuga da marca SOLAB, modelo SL-700, onde permaneceu por 5 min a 2000 rpm.min⁻¹. Esse passo foi repetido 5 vezes e em cada passo a fase sólida foi lavada com água deionizada. Após as lavagens, distribuiu-se o material obtido em placas de Petri, conforme a Figura 10.

Figura 10- Compósito ZnAl/HDL após a etapa de centrifugação.



Fonte: Autor, 2022.

Em seguida, colocou-se na estufa da marca SP LABOR, por 24 h a 80°C. Posteriormente, o material foi macerado com o auxílio de almofariz e pistilo e, em seguida peneirado até atingir partículas com diâmetro inferior a 35 (mesh) com o auxílio de peneiras granulométricas, o resultado pode ser observado na Figura 11.



Figura 11- Material formado após as etapas de secagem e peneiramento.

Fonte: Autor, 2022.

3.3 Caracterização do ZnAl/HDL

O adsorvente foi caracterizado através seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) a fim de determinar as ligações químicas existentes na amostra, em que permitiu verificar a presença de grupos funcionais na superfície do material adsorvente, assim como a sua composição química em uma região de infravermelho; Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) para quantificar a matéria inorgânica presente na amostra e difração de raios-X (DRX) para saber a estrutura cristalina do material formado.

A análise de FTIR foi feita em um espectofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), onde a faixa espectral foi de 4000-400⁻¹ em resolução de - 4 cm⁻¹. A análise da técnica de EDX foi realizada no equipamento EDX 8000 Shimadzu. Ambas as análises foram feitas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano).

A análise de difração de raios X foi feita utilizando um Difratômetro de raios-X XRD 6000 Shimadzu no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais. O ensaio de difração de raios X foi realizado utilizando uma tensão de 40kV e uma corrente de 30 mA. Os padrões de difração foram efetuados variando de 5 a 90°, com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade angular de 2 graus/min. As fendas utilizadas de divergência e espalhamento foram de 1° e a de recepção de 0,30 mm, sendo a radiação utilizada CuK α .

3.4 Estudos de Adsorção

Com o intuito de avaliar a aplicabilidade do material como adsorvente na remoção do corante vermelho congo, foram feitos estudos de adsorção usando uma mesa agitadora com movimento orbital da marca SOLAB, modelo SL-180/DT. Todos os testes foram feitos em duplicatas, com o objetivo de minimizar os erros associados a prática experimental. A quantidade de adsorvente utilizada e as concentrações do adsorbato variaram de acordo com a análise.

A fim de avaliar a capacidade de adsorção do hidróxido duplo lamelar, foram calculados a quantidade adsorvida (q_t) em mg/g e a eficiência de remoção em porcentagem por meio das Equações 7 e 8 respectivamente.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_e).V}{w} \tag{7}$$

$$\% = \frac{(C_0 - C_e).V}{C_0} \tag{8}$$

Onde C_0 e C_e são as concentrações em mg/L da solução no início e no equilíbrio, respectivamente. W é a massa em gramas de HDL usado e V é o volume da solução em litros.

3.4.1 Teste de Afinidade

No sentido de avaliar o comportamento do material adsorvente produzido na remoção do corante diazosecundário vermelho congo, foi realizado o teste de afinidade. Inicialmente, foi pesada uma massa de 0,1 g do adsorvente, a qual foi colocada em contato com 50 mL da solução do corante com 100 ppm. Em seguida, colocou-se a solução para agitar em um shaker por 24 horas, na rotação de 150 rpm. Após esse período, colocaram-se as soluções para centrifugar por 15 minutos com 2000 rpm.min⁻¹ para que ocorresse a separação. Com as fases sólida e líquida separadas, fez-se a diluição das amostras numa proporção de 1:10 e, em seguida, fez-se a leitura da absorbância da fase líquida no espectro no comprimento de onda adequado para o corante vermelho congo. Para a realização do teste de afinidade não foi realizado ajuste de pH, ou seja, foi usado o pH da própria solução.

3.4.2 Teste de Dosagem

A análise do efeito da dosagem do material adsorvente tem por objetivo avaliar se o aumento ou diminuição da massa do adsorvente influencia a quantidade de remoção de adsorbato.

Esse estudo foi baseado em ensaios adsortivos, em que inicialmente variaram a quantidade de ZnAl/HDL contendo 0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 g do material. A essas massas foram adicionadas 50 mL de uma solução do corante vermelho congo de 100 ppm com pH ajustado de 3 a 9 a temperatura ambiente de 25°C. Posteriormente, as amostras foram colocadas em um shaker a 150 rpm por 24 h. Após esse período, as amostras foram retiradas e colocadas para centrifugar por 15 min com 2000 rpm.min ⁻¹ para que ocorresse a separação. Passado esse tempo, realizaram-se as leituras das absorbâncias das amostras via espectrofotômetro ajustado com um comprimento de onda de 498 nm.

3.4.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção do corante nas amostras de HDL foi examinada utilizando 0,3 g de adsorvente e 50 mL de solução aquosa de vermelho congo de 100 ppm. Os experimentos foram conduzidos na mesa agitadora a 150 rpm, a temperatura ambiente e variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Sendo assim, foram retiradas alíquotas da solução aquosa em diferentes tempos: 5, 20, 40, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos para a construção da curva cinética. As alíquotas coletadas foram centrifugadas de modo que nenhum sólido estivesse presente e, após uma diluição de 1:10 tiveram suas absorbâncias lidas.

Os dados obtidos foram ajustados através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda apresentados nas Equações 1 e 2, respectivamente, no sentido de descrever o comportamento da curva cinética de adsorção.

3.4.4 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas de forma semelhante as cinéticas. Foram utilizados os mesmos parâmetros como massa de 0,3 g de adsorvente em 50 mL do adsorbato, os quais ficaram em contato no tempo de equilíbrio obtido na cinética. As isotermas foram realizadas nas concentrações de 50,100, 200, 500 e 750 ppm, em que foram testadas três temperaturas de 30,40 e 50 °C numa rotação de 150 rpm. Após o tempo de equilíbrio

determinado na cinética de adsorção, as amostras foram filtradas e a absorbância lida via espectrofotômetro.

Os dados obtidos foram ajustados através dos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 5) e Redlich-Peterson (Equação 6).

3.4.5 Termodinâmica de Adsorção

Para os cálculos dos parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°) foi usada a Equação 9, juntamente com a elaboração do gráfico, em que os coeficientes de inclinação e intercepção da curva da temperatura (K) versus ΔG° (kJ mol⁻¹) fornecem os valores de ΔH° e ΔS° , respectivamente.

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln \left(K^{\circ} \right) \tag{9}$$

Onde R é a constante de gás universal (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura (K) e K é a constante de equilíbrio termodinâmico (L mg⁻¹). O valor de K foi estimado a partir dos parâmetros de melhor ajuste modelo isotérmico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação da curva de calibração

O comprimento de onda escolhido para a realização das leituras do corante vermelho congo foi de 498 nm, valor condizente com a literatura visto que vários trabalhos utilizam o mesmo comprimento de onda (SANTOS, 2020).

Foram medidos os valores de absorbância para as soluções de vermelho congo com concentrações conhecidas e usando o comprimento de onda disposto na literatura. Os valores medidos para cada concentração estão dispostos na Tabela 3.

Absorbância	Concentração (mg/L)
0	0
0,017	1
0,052	2
0,067	3
0,084	4
0,118	5
0,179	6
0,187	7
0,258	10

Tabela 4- Concentrações das soluções de vermelho congo

Fonte: Autor, 2022.

Os valores obtidos para curva de calibração estão de acordo aos limites exigidos pela Lei de Lambert-Beer, a qual estabelece uma relação entre a absorbância de uma solução e sua concentração quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática colimada, definindo que a seção transversal de absorção de luz precisa ser constante ao longo do intervalo de comprimento de onda.

Quando não está de acordo com os limites exigidos, a absorção muda de forma significativa sobre a largura de banda espectral e os gráficos de absorbância em função da concentração não são lineares (ALLEN et al., 1997; SKOOG et al., 2006, SALIDO, 2017). Segundo Mantele e Deniz (2017) a validade dessa lei ocorre com valores de absorbância máximos de 1 a 2, caso o comportamento da curva seja linear, visando uma absorbância máxima abaixo de 1 para que garanta esse comportamento. A Lei de Lambert-Beer é expressa pela função disposta na Equação 10.

$$A = \varepsilon bc \tag{10}$$

Onde A é a absorbância, a qual é diretamente proporcional à absortividade molar, ε , ao caminho óptico, b, e à concentração do adsorvente, representada por c (SKOOG et al., 2006).

Sendo assim, a curva de calibração para o corante vermelho congo está representada na Figura 12, a qual obteve uma relação linear dos valores de absorbância com a concentração.





Fonte: Autor, 2022.

4.2 Caracterização do Adsorvente

A realização das caracterizações é extremamente importante para analisar as propriedades físico-químicas dos adsorventes.

4.2.1 Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) baseia-se na excitação de elétrons da camada de valência, onde emitem linhas espectrais com energia característica do elemento e a intensidade está relacionada com a concentração do elemento na amostra, fazendo assim com que sejam detectados, ou seja, permite a determinação qualitativa e quantitativa de vários elementos na amostra (SANTOS, 2017; NASCIMENTO FILHO, 1997).

A análise realizada constatou a presença de alumínio, zinco e cálcio no ZnAl/HDL, a qual está disposta na Tabela 5.

Componente (HDL)	Porcentagem (%)
Zn	92,50
Al	7,43
Ca	0,06

Tabela 5-Análise Química para o adsorvente sintetizado

Fonte: Autor, 2022.

O material sintetizado apresentou os compostos esperados para a formação do HDL, onde o zinco e o alumínio estão relacionados com as lamelas catiônicas e o cálcio ao ânion intercalado. É possível observar que para a amostra a porcentagem de zinco foi maior quando comparada com a do alumínio. Isso se deve ao fato de que a proporção de zinco é três vezes maior que a de alumínio na realização da síntese. Com isso, pode-se dizer que houve a formação de HDL com os cátions e o ânion esperados.

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A partir da literatura é possível comparar e identificar os grupos funcionais ativos associados aos diferentes materiais, identificando as principais bandas de absorção das amostras conforme indicado na Figura 13 que mostra o espectro de FTIR do adsorvente ZnAl/HDL.





Fonte: Autor, 2022.

A partir da análise do espectro na região do infravermelho foi possível observar qualitativamente os componentes presentes na amostra, no sentido de verificar as estruturas presentes na mesma. De acordo com Mahjoubi et al. (2016), os resultados apresentam características de compostos do tipo hidrotalcitas.

As principais bandas observadas são em 3412, 1354 e 605 cm⁻¹. A banda de adsorção no comprimento de onda em torno de 3412 cm⁻¹ refere-se a vibrações de alongamento e flexão H-O-H e O-H. Essa banda sugere a existência de uma forte interação entre as moléculas de água interlamelares e dos grupos hidroxilas presentes nas camadas lamelares do HDL (LINS, 2018; FROST; KLOPROGGE, 1999).

A banda em torno de 1354 cm⁻¹ nas amostras do HDL corresponde ao alongamento assimétrico de CO3²⁻, que pode ser atribuído à contaminação por carbonato nas lamelas intermediárias do adsorvente, a qual é um acontecimento comum quando a síntese ocorre em atmosfera ar (ZHANG et al., 2013; DJEBBI et al., 2016; LU et al., 2017). Por fim, o pico em torno de 605 cm⁻¹ refere-se a vibrações de alongamento da banda de Al-O ou Zn-O, cátions pelos quais o material foi produzido. A existência dessas bandas reconhece a eficiência do processo de síntese usado para produzir o ZnAl/HDL (DJEBBI et al., 2016; LI et al., 2016; ABDELLAOUI et al. 2017).

A análise da caracterização foi feita considerando o intervalo do comprimento de onda de 500 a 4000 cm⁻¹, haja vista que valores menores que 500 cm⁻¹ foram desconsiderados em razão da existência de oscilações e ruídos.

A Tabela 6 apresenta os grupos funcionais identificados através da caracterização por FTIR.

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Estiramento
3412	Н-О-Н
1354	CO3 ²⁻
605	Al-O ou Zn-O

Tabela 6- Grupos funcionais identificados do espectro de FTIR para o ZnAl/HDL

Fonte: Autor, 2022.

4.2.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 14 apresenta o difratograma (DRX) do hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio obtido a partir da síntese. A análise da amostra foi feita na faixa de 5 a 90°, no sentido de verificar a ocorrência de formação de fase do material.





Fonte: Autor, 2022.

O difratograma para o ZnAl/HDL como pode ser observado, apresenta séries de picos basais característicos deste tipo de material, o que sugere a síntese deste HDL.

Os padrões de difração obtidos correspondem a formação de hidróxidos duplo lamelares com estrutura hexagonal e indicam que os hidróxidos foram sintetizados com alto grau de cristalização, confirmando que o material apresenta boa cristalinidade e organização estrutural (ZHAO et al., 2011a).

4.3 Estudo de Adsorção

O estudo de adsorção teve como objetivo analisar a utilização do material ZnAl/HDL para remover o corante vermelho congo, no sentido de verificar as melhores condições para que o processo acontecesse e, consequentemente, objetivando uma maior adsorção. Para isso foram realizados testes de afinidade e de dosagem com o corante para verificar o comportamento dos adsorventes. Posteriormente, foram realizados o estudo da cinética e da isoterma de adsorção seguidos de uma análise termodinâmica do processo.

4.3.1 Teste de Afinidade

Para o teste de afinidade realizado, verificou-se que para o ZnAl houve remoção significativa do vermelho congo. De acordo com a Tabela 7, os valores de absorbância medidos após o teste de afinidade entre o corante e o ZnAl/HDL tiveram as seguintes leituras.

Solução	Absorbância
1	0,034
2	0,031
Média	0,0325

Fonte: Autor, 2022.

Além disso, foi realizado os cálculos da quantidade de corante adsorvida (q_t) em mg/g e a eficiência de remoção em porcentagem por meio das Equações 7 e 8 respectivamente. Com isso, obtiveram-se um valor de 40,92 mg/g para a quantidade de corante adsorvida pelo HDL, chegando a remover em níveis de 84,32% para uma concentração de 100 ppm. Como os resultados foram satisfatórios, tendo em vista que ocorreu a adsorção, foi realizado um teste de dosagem.

4.3.2 Teste de Dosagem

A influência da dosagem do material adsorvente na adsorção do corante vermelho congo foi realizada utilizando parâmetros fixos de velocidade de rotação 150 rpm e um tempo de contato de 24 horas, variando a massa do adsorvente.

A Figura 15 mostra o efeito da dosagem na adsorção do corante vermelho congo. É observado que para uma massa de 0,05 g do HDL a adsorção não é viável, haja vista que possui

percentual de remoção abaixo dos 50%. Nota-se que para faixa de massa de 0,1 a 0,3 g, a adsorção do corante ocorre de maneira linear e crescente, obtendo uma taxa de remoção de 95% para uma massa de 0,3 g.



Figura 15- Efeito da dosagem do HDL na adsorção

4.3.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é um dos parâmetros mais importantes para avaliar um material adsorvente, a qual foi determinada com o objetivo de mensurar a taxa de adsorção do corante pelo ZnAl/HDL, com o intuito de determinar o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo necessário para que o vermelho congo seja adsorvido na superfície do material sintetizado. A Figura 16 apresenta os dados experimentais e a Tabela 8 os ajustes cinéticos feitos usando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, em que pode ser observado o efeito do tempo de contato na adsorção do corante pelo ZnAl/HDL. É verificado que para o ZnAl/HDL na concentração de 100 ppm, o tempo equilíbrio é atingido em torno de 4 horas de contato.

Fonte: Autor, 2022.



Figura 16-Ajustes dos modelos cinéticos para o ZnAl/HDL

Fonte: Autor, 2022.



Modelo	ZnAl/HDL
Pseudo-primeira ordem	
$q_e (mg/g)$	10,55107
k1 (min ⁻¹⁾	0,017109
R²	0,77432
Pseudo-segunda ordem	
$q_e(mg/g)$	12,11541
k2 (min ⁻¹)	41,37649
R ²	0,83210

Fonte: Autor, 2022.

De acordo com os modelos matemáticos da cinética de adsorção e com a interpretação do gráfico, observa-se o comportamento do adsorvente como também o mecanismo que controla o processo de adsorção. Para o adsorvente ZnAl/HDL na concentração de 100 ppm é possível constatar que o ajuste feito para os dois modelos representou bem os dados obtidos. No entanto, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste, tendo em vista que obtiveram um coeficiente de correlação linear do modelo (R²) mais próximo a 1, resultando em menor erro médio relativo quando comparado com o de pseudo-primeira ordem.

4.3.4 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção foi obtida com o objetivo de estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente. As isotermas de adsorção do vermelho congo, assim como os ajustes realizados, utilizando os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson na sua forma não linear à 30,40 e 50 °C são demonstradas na Figura 17.

Figura 17- Isotermas de adsorção do corante vermelho congo pelo ZnAl/HDL, ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.



Fonte: Autor, 2022.

Pode-se observar na Figura 17 que os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson descreveram de forma coerente a isoterma de adsorção. Pode-se notar que o aumento da temperatura favorece o aumento da quantidade adsorvida, indicando que o processo possui características endotérmicas (MITTAL et al., 2015). Nesse sentido, quanto maior a temperatura e concentração maiores são os deslocamentos da concentração de equilíbrio, o que favorece o processo de adsorção.

A adequação dos modelos foi verificada através de parâmetros estatísticos obtidos no coeficiente de correlação (R²), erro médio relativo (ARE) e critério de informação de Akaike (AIC). Para o modelo de Langmuir foi realizado o cálculo do fator de separação R_L para as concentrações usadas nas diferentes temperaturas.

De acordo com os valores de R² é notado que o modelo de Freundlich apresentou valores mais coerentes além de apresentar menor erro médio relativo (ARE) numa temperatura de 50°C. Ademais, pelo critério de informação de Akaike (AIC), os menores valores foram apresentados pelo modelo de Freundlich. Portanto, pode-se afirmar que a adsorção ocorre de maneira heterogênea em vários tipos de sítios ativos de acordo com os pressupostos de Freundlich.

Ainda, segundo os valores de R_L obtidos a isoterma em 40°C é considerada favorável, haja vista que os valores estão entre 0 e 1. Verificando o fator de heterogeneidade calculado a partir da isoterma de Freundlich, nota-se que o processo de adsorção foi favorável tendo em vista que os valores de n se comporta no intervalo de 1,004 a 2,06. Esse estudo foi importante para determinar quais modelos devem ser escolhidos para análise experimental dos dados. Esses parâmetros estatísticos, bem como os valores dos ajustes das isotermas estão expostos na Tabela 9.

Modelo	Dados	30°C	40° C	50°C
Langmuir	$Q_{m \acute{a} x} \left(m g / g ight)$	12,08	196,4310	48,39
	K _L (L/mg)	-199363	0,001069	153070
	R_L 50 ppm	0,0001	0,951	0,0001
	200 ppm	0,00005	0,906	0,00007

Tabela 9- Parâmetros isotérmicos do ZnAl/HDL, ajustado pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

	500 ppm	0,000026	0,828	0,00003
	750 ppm	0,000010	0,658	0,00001
		0,000007	0,562	0,000009
	R ²	0,445	0,976	0,19386
	ARE	0,00035	8,56	5,12
	AIC	27,38	27,48	51,26
Freundlich	n	2,059464	1,299511	1,003672
	K _F	0,819972	0,552894	0,159643
	R²	0,982	0,962	0,999
	ARE	7,26	15,16	1,48
	AIC	6,81	15,02	2,08
Redlich-Peterson	K _R	162669,5	0,209736	480395,8
	A _R	193629,2	0,001927	1075250
	β	0,518380	0,908132	0,165241
	R²	0,981	0,954	0,990
	ARE	7,04	12,94	14,14
	AIC	0,57	27,85	24,83

Fonte: Autor, 2022.

4.4 Parâmetros Termodinâmicos

No sentido de avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção fez-se a análise dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante vermelho congo para melhor compreensão do fenômeno, os dados da isoterma de adsorção do corante no ZnAl/HDL foram aplicados. Os valores de entalpia (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (ΔS°) foram determinados usando a Equação 9 e o gráfico de temperatura versus energia livre de Gibbs. A Tabela 10 resume os parâmetros termodinâmicos obtidos.

Parâmetro	$\Delta \boldsymbol{G}^{\circ} (\mathbf{kJ.mol}^{-1})$			ΔH°	ΔS°
Temperatura (K)	303	313	323	(kJ.mol ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)
Vermelho Congo	-44,015	-34,233	-23,575	1,022	-353,83

Tabela 10- Determinação de Parâmetros termodinâmicos

Fonte: Autor, 2022.

Os valores de energia livre de Gibbs indicam se um processo ocorre, ou não, espontaneamente (DO NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com os valores negativos da energia livre de Gibbs pode-se confirmar a espontaneidade do processo, a qual torna-se menos favorável com o aumento da temperatura do processo. O valor de ΔH° positivo indica que a troca iônica que ocorre durante o processo adsortivo têm natureza física e endotérmica, obtendo fracas forças de adsorção. Neste trabalho, com o ZnAl/HDL usado para a adsorção do corante vermelho congo, pode-se concluir que as interações entre o adsorvente e o adsorvato envolvem forças fracas de atração.

O valor da variação da entropia determina se a entropia aumenta ou diminui no processo de adsorção, pois existe uma relação entre a ordem-desordem da interface corante-adsorvente (MARTINS FILHO, 2012). Nesse sentido, o valor negativo de ΔS° indica que há menor interação entre solido-liquido, por suas partículas serem organizadas durante a adsorção do corante vermelho congo.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, pode-se comprovar que o material adsorvente produzido ZnAl/HDL foi sintetizado de maneira eficiente, de acordo com as caracterizações feitas. Foi possível avaliar a estrutura do material sintetizado e constatou-se que possui características promissores no que se refere a adsorção.

A partir das técnicas de caracterização foi possível constatar a presença dos cátions de zinco e alumínio na superfície do ZnAl/HDL. Nos resultados obtidos pelo FTIR e DRX observaram-se que houve impregnação do ZnAl na superfície do material adsorvente em razão da presença das bandas observadas em torno de 605 cm⁻¹ referente ao alongamento Al-O e Zn-O, cátions pelos quais o ZnAl/HDL foi formado, da presença de água nas lamelas devido à banda em torno de 3412 cm⁻¹ e pelas séries de picos basais, respectivamente. Enquanto que a técnica de EDX conseguiu verificar qualitativamente a presença dos cátions e ânions característicos.

A partir dos estudos de adsorção, foi constatado que o ZnAl/HDL apresenta eficiência na remoção do corante, obtendo remoção de 84% para o HDL para 0,1 g de material. Para o vermelho congo, o aumento da dosagem do adsorvente influenciou diretamente o comportamento do processo adsortivo, resultando em maiores capacidades de adsorção, em razão do aumento do espaço entre as lamelas do material, obtendo remoção de aproximadamente 95% para uma concentração de 100 ppm, sendo melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem em razão do coeficiente de correlação linear ser mais próximo de 1.

Para as análises da isoterma de adsorção, foi visto que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou de acordo com os parâmetros estatísticos, demonstrando que o mecanismo de adsorção ocorre em multicamadas, além de prever que o processo de adsorção do corante vermelho congo pelo HDL foi favorável em razão da análise do fator de heterogeneidade. Por fim, os cálculos dos parâmetros termodinâmicos (ΔG^{o} , $\Delta H^{o} e \Delta S^{o}$) apontam que a adsorção do corante vermelho congo em ZnAl/HDL é espontânea e endotérmica.

6 REFERÊNCIAS

ABDELLAOUI, K. et al. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. Applied Clay Science, v. 143, p.142-150, jul. 2017.

ALLEN, H. C.; BRAUERS, T., FINLAYSON-PITTS, B. J. Illustration of Deviations in the Beer-Lambert Law in an Instrumental Analysis Laboratory: Measuring Atmospheric Pollutants by Differential Optical Absorption Spectrometry. Journal Of Chemical Education, v. 74, n. 12, p.1459-1463, dez. 1997.

AI, L.; ZHANG, C.; MENG, L. Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide. Journal of Chemical & Engineering Data. v. 56, p. 4217-4225, 2011.

ANDIA, J. P. M. Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção, 2009.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agri culture. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 39, n. 1, p. 113, 2015.

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

BHARALI, D.; DEKA, R. C. Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, p. 2056 - 2067, 2017.

CARDOSO, L. P. Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas. Tese (Doutorado em Química). 162p Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2006.

CARDOSO N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T. AMAVISCA, C. V. ROYER, B. CUNHA, M. L.; FERNANDES. T. H. M.; PINTO, I.S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desalination, v. 269, p.92-103, 2011.

CARABINEIRO, S. A. C. et al. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4583–4591, 2011.

Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Chatterjee, B. P.; Guha, A. K.; Colloids Surf., A 2007, 299, 146.

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

CHEN, L. et al. Hollow LDH nanowires as excellent adsorbents for organic dye. Journal of Alloys and Compounds, v. 687, p. 499–505, 2016.

CHUNG, King Thom. Azo dyes and human health: A review. Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews, [S. l.], v. 34, n. 4, p. 233–261, 2016. DOI: 10.1080/10590501.2016.1236602. Disponível em: https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lesc21. Acesso em: 03/10/2022.

CONCEIÇÃO, L. da; PERGHER, S. B. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. Química Nova. v. 30, n. 5, p.1077-1081, 2007.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Química Nova, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

CUNHA, V. R. R., FERREIRA, A. M. C., CONSTANTINO, V. R. L. C. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. Química. Nova, Vol. 33, no. 1, 159-171, 2010.

DJEBBI, M. A. et al. Preparation and optimization of a drug delivery system based on berberine chloride-immobilized MgAl hydrotalcite. International Journal Of Pharmaceutics, v.506, n. 1-2, p.438-448, jun. 2016.

DO NASCIMENTO, R.F.; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza, 2014. UFC. 255p. ISBN: 978-85-7485-186-0. Disponível em:< http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf> Acesso em: 28 de novembro de 2022.

DOX, K. et al. Optimization of phosphate recovery from urine by layered double hydroxides. **Science of the Total Environment**, v. 682, p. 437–446, 2019.

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

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

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. Z. Phys. Chem., vol. 57, p. 385, 1906.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T. Infrared emission spectroscopic study of brucite. v. 55, p. 2195–2205, 1999.

Guaratini, C. C. I. E Zanoni, M. V. B. (2000). Química Nova, v.23, p. 71-78.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. Process Safety and Environmental Protection, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

KHAN, A. I.; RAVAGAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M.; DUNBAR, T.G.; WILLIAMS, G.R.; O'HARE, D. Recent Developments in the Use of layered Double Hydroxides as Host Materials for the Storage and Triggered Release of Functional Anions. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v.48,2009, p.10196-10205.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal** of the American Chemical Society, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.

LARA, Everaldo Batista de *et al.* **Remoção de Corantes em Efluentes Industriais por Hidróxido Duplo Lamelar**. 2016. 38 f.- Curso de Técnico em Química, Instituto Federal Catarinense, Araquari, 2016. LI, R. et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. Science Of The Total Environment, v.559, p.121-129, jul. 2016.

LINS, POLLYANNA VANESSA DOS SANTOS. Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente adsorvente. Orientador: Lucas Meili. 2018. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

LU, L. et al. Synthesis of novel hierarchically porous Fe3O4@MgAl–LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, v. 46, p.315-323, fev. 2017.

LYU, H. et al. Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, n. October 2017, p. 110–119, 2018.

MAHJOUBI, F. Z.; KHALIDI, A.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Zn-Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterization and dye removal properties. Journal for Science of Taibah University, v.1, n.1, p.90-100, 2017.

MARTINS FILHO, R. T. Biossorventes – biomassa de aguapé e esferas de alginato/goma do cajueiro – para adsorção de azul de metileno. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. Ed. McGraw Hill, 5a ed., 1993.

MILAGRES, L. M. Preparo E Avaliação Do Hidróxido Duplo Lamelar De Cálcio E Alumínio Na Remoção De Cobre(Ii), Níquel(Ii), Zinco(Ii) E Cromo(Vi) De Solução Aquosa. n. Ii, 2015.

MIRANDA, P. R. B. Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: Mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada. 2010, 86f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2010.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 153, n., p. 172-186, mar. 2018. Elsevier BV. Disponível em: < <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021</u>>

MITTAL, H.; MAITY, A.; RAY, S. S. Synthesis of co-polymer-grafted gum karaya and silica hybrid organic–inorganic hydrogel nanocomposite for the highly effective removal of methylene blue. Chemical Engineering Journal, v. 279, p.166-179, nov. 2015.

NASCIMENTO FILHO, V.F. Fluorescência de raios X por reflexão total: fundamento e aplicações. Piracicaba: CENA/USP, p.93, 1997.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NORA, Fabíola Balzan Dalla. **Potencial de Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn-Al e Mg-Fe para adsorção de 2-nitrofenol**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Santa Maria, [*S. l.*], 2020. PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. **Chemosphere**, v. 119, p. S124–S130, 2015.

PATIÑO, Y. et al. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 136, p. 174–180, 2015.

PENHA, A. V. S.; MOURA, K. O.; PAZ, G. L. Contaminated Water Treatment: a review on adsorption of amido black 10b dye. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 581-592, 2021. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <u>http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210010</u>.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University Science A, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

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

REICHLE, W. T.; Solid State Ionics 22, 135, 1986.

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

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

RODRIGUES, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RUMMENIGE, K. A Utilização da Água no Mundo. Sete Lagoas: MG, 2013.

RUTHVEN, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, 7th ed. Springer, Berlim.

SÁ, Christiane Siqueira De Azevedo. Obtenção De Sistemas Nanométricos Do Tipo O/A De Óleos Cymbopogon Winterianus Jowitt E Azadirachta Indica A. Juss Para Aplicações Em Materiais Têxteis Na Área Da Saúde. 2020. Tese (Pós Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [*S. l.*], 2020.

SALIDO, E. M. et al., Phototransduction early steps model based on Beer-Lambert optical law. Vision Research, v. 131, p.75-81, fev. 2017

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. Coloration Technology, v. 118, n. 5, p. 256–269, 2002.

SANTOS, M. C. Obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão (litopenaeus vannamei) e avaliação da sua aplicabilidade para utilização como adsorvente na remoção de corantes de meio aquoso. Orientador: Carlos Pérez Bergmann. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

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

SHAN, R. R. et al. Magnetic Fe3O4/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 38–46, 2014.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, p.678. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOUZA, Andreza Alves de. Efeito do Tipo de Metal da Estrutura Perovsquita nas Características Estruturais e na Utilização como Adsorvente na Remoção do Corante Vermelho Congo. 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2019.

VIEIRA, A. de C. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

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

ANEVA, Z. L.; GEORGIEVA, N. V. Insights into Congo Red Adsorption on AgroIndustrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. International Review of Chemical Engineering, v. 4, n. 2, p. 127-146, 2012.

Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science 2014, 209, 172-184.

YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. USA – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

YANG, S.; WANG, L.; ZHANG, X.; YANG, W.; SONG, G. Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor. Chemical Engineering Journal, v. 275, p. 315-321, 2015.

YANG, Z.; WANG, F.; ZHANG, C.; ZENG, G.; TAN, X.; YU, Z.; ZHONG, Y.; WANG, H.; CUI, F. 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.

ZAZYCKI, M. A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57-65, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.007>

ZHANG, Y. X.; HAO, X. D.; WANG, T.; MENG, Y. X.; HAN, X. MnO x-modified ZnAlLDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 18, p. 6667-6676, 2014.

ZHANG, M. 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, ago. 2013.

ZHAO, D. et al. The adsorption of Pb(II) on Mg2Al layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 167–174, 2011a.

ZUBAIR, M.; DAUD, M.; MCKAY, G.; SHEHZAD, F. Recent progress in layered double hydroxides (LDH) - containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 279-292, 2017.

ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; MANZAR, S. A.; AI-HART, M.; DAUD, M.; MU'AZU, N. D.; HALADU, S. A. Adsorption of eriochrome black from aqueous phase on MgAl-, CoAl and NiFe-calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 344-352, 2017.

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