

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

POLLYANNA VANESSA DOS SANTOS LINS

**Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente  
adsorvente**

Maceió – AL

2018

POLLYANNA VANESSA DOS SANTOS LINS

**Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente adsorvente**

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

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Coorientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Maceió – AL

2018

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecário Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante

L759s Lins, Pollyanna Vanessa dos Santos.

Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente absorvente / Pollyanna Vanessa dos Santos Lins. – 2018.  
76 f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Lucas Meili.

Coorientadora: Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Mestrado (Dissertação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 66-76.

1. Biocarvão. 2. Absorvente. 3. Hidróxido duplo lamelar. 4. Azul de metileno. I. Título.

CDU: 66.091.3

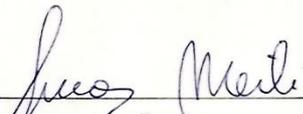
Pollyanna Vanessa dos Santos Lins

**Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino  
para aplicação como agente adsorvente**

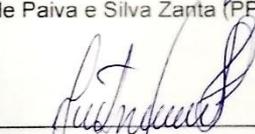
Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química

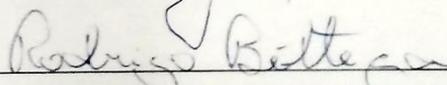
Aprovada em: Maceió, 15 de Março de 2018.

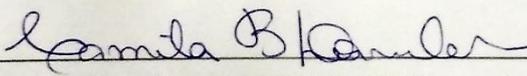
**BANCA EXAMINADORA**

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

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Drª. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL - Coorientadora)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Inácio Solétti (PPGEQ/UFAL)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Béttega (DEQ/UFSCar – Avaliador externa)

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Drª. Camila Braga Dornelas (ESEN FAR/UFAL - Avaliadora Externa)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar em todos os momentos e tornar possível os meus sonhos.

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

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

Ao meu namorado Daniel, pela compreensão nos momentos de ausência e pelo lazer que me proporcionou ao longo da caminhada, me ajudando a relaxar nos momentos mais tensos.

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

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

A toda minha família.

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

A minha coorientadora Profa. Dra Carmen Lucia, pela atenção e disponibilidade de ajudar, passando seus conhecimentos.

Aos amigos feitos no LASSOP, Amanda Peiter, Luana Tássia, Bárbara Carvalho, Rafaela Gabriel, Wedja Vieira, Livia Ribeiro, Flavia França, Danielly Carlos, Larissa Arruda e João Correia, pelo companheirismo, conselhos, momentos de descontração e principalmente pelas experiências e conselhos que me foram passados.

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

Aos mestres e doutores, em especial o Prof. Dr. João Inácio, pelos ensinamentos e dedicação.

À CAPES, pelo financiamento do projeto.

Ao pessoal do LASSOP, TECNANO, LSCat e LAPRO pelo trabalho em equipe.

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

“Se você encontrar um caminho  
sem obstáculos, ele provavelmente não  
leva a lugar nenhum” (Frank Clark)

## RESUMO

Estudos acerca da utilização de adsorventes vêm crescendo cada vez mais, principalmente, quando se trata de tratamento de efluentes. Biocarvões são denominados como as frações sólidas advindas de materiais lignocelulósicos carbonizados por pirólise e estão sendo usados como adsorventes para suportar partículas nanométricas, como por exemplo os hidróxidos duplo lamelares (HDLs). HDLs são também chamados de argilas aniônicas e consistem no empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions di e trivalentes onde os ânions hidratados ocupam os espaços entre as camadas. Neste trabalho foram sintetizados compósitos utilizando o carvão proveniente de osso bovino como suporte para o HDL contendo cátions de magnésio e alumínio, sintetizados em proporções molares diferentes de Mg:Al (2:1, 3:1, 4:1), pelo método de co-precipitação a pH crescente. Os compósitos sintetizados, bem como o biocarvão puro foram caracterizados pelas técnicas de EDS, EDX, FTIR, BET, TG, DTG e MEV, confirmando a presença dos cátions na superfície do biocarvão e posteriormente utilizados em testes de adsorção realizados em banho finito com a finalidade de remover azul de metileno. Nos estudos adsorptivos do azul de metileno foi possível verificar que o pH 12 da solução aquosa do corante é mais favorável ao processo de adsorção, apresentando uma capacidade de remoção superior a 95% para todos os compósitos, o estudo cinético afirma que o sistema entra em equilíbrio nos primeiros 20 minutos e os dados experimentais são melhores descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, as isotermas são melhores representadas pelo modelo de Redlich-Peterson, apresentando um valor de capacidade máxima de adsorção à 40 °C de 406,47 mgg<sup>-1</sup>. Para o poluente estudado, os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam a natureza física da adsorção, os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indicam que houve mudança na estrutura do adsorvente e aumento da aleatoriedade durante a fixação do corante e os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  confirmam a espontaneidade do processo. O compósito biocarvão/ MgAl 2:1 passou por seis ciclos de regeneração após os processos adsorptivos, porém, após o processo de regeneração os HDLs apresentaram dificuldades para manter sua estrutura devido à facilidade em que são esfoliados, dessa forma, após seis ciclos, observou-se que a capacidade de remoção do compósito foi reduzida.

**Palavras chave:** Biocarvão, adsorvente, hidróxido duplo lamelar, azul de metileno.

## ABSTRACT

Studies on the use of adsorbents have been increasing, especially when it comes to treatment of effluents. Biochars are referred to as solid fractions from lignocellulosic materials charred by pyrolysis and are being used as adsorbents to support nanometric particles, such as double-lamellar hydroxides (HDLs). HDLs are also called anion clays and consist of stacking mixed hydroxides of di and trivalent cations where hydrated anions occupy the spaces between layers. In this work, composites were synthesized using bovine bone charcoal as support for HDL containing magnesium and aluminum cations, synthesized in different molar proportions of Mg: Al (2:1, 3:1, 4:1), by the method of co-precipitation at increasing pH. The composites were synthesized as well as the pure biochars by EDS, EDX, FTIR, BET, TG, DTG and MEV, confirming the presence of the cations on the surface of the biochar and subsequently used in adsorption tests performed in the finite bath with the purpose of removing methylene blue. In the adsorption studies of methylene blue it was possible to verify that the pH 12 of the aqueous solution of the dye is more favorable to the adsorption process, presenting a removal capacity of more than 95% for all the composites, the kinetic study states that the system equilibrium in the first 20 minutes and the experimental data are best described by the pseudo-second order model, the isotherms are best represented by the Redlich-Peterson model, presenting a maximum adsorption capacity value at 40 °C of 406.47 mg.g<sup>-1</sup>. For the pollutant studied, the positive values of  $\Delta H^\circ$  indicate the physical nature of the adsorption, the positive values of  $\Delta S^\circ$  indicate that there was a change in the structure of the adsorbent and increase of the randomness during the fixing of the dye and the negative values of  $\Delta G^\circ$  confirm the spontaneity of the process. The biofilm/MgAl 2:1 composite underwent six cycles of regeneration after the adsorption processes, however, after the regeneration process the HDLs presented difficulties to maintain their structure due to the ease in which they are exfoliated, so, after six cycles, observed the composite removal capacity was reduced.

**Keywords:** Biocarbon, adsorbent, double lamellar hydroxide e methylene blue.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura molecular do azul de metileno.....	16
Figura 2: Representação esquemática das estruturas: (a) brucita ( $Mg(OH)_2$ ) e (b) hidrotalcita .....	21
Figura 3: Visão esquemática de fenômeno de adsorção antes e depois do equilíbrio. ....	29
Figura 4: Ilustração das três etapas do mecanismo de adsorção.....	30
Figura 5: Tipos de isothermas. ....	33
Figura 6: Classificação de Brunauer para isothermas. ....	34
Figura 7: Compósito preparado para ser introduzido na estufa.....	39
Figura 8: Difração de raio X do biocarvão puro e dos compósitos produzidos com HDL. ....	45
Figura 9: Espectro da região de infravermelho do biocarvão de osso bovino.....	46
Figura 10: Espectro da região de infravermelho do compósito biocarvão/MgAl 2:1. ....	47
Figura 11: Espectro da região de infravermelho do compósito biocarvão/MgAl 3:1. ....	47
Figura 12: Espectro da região de infravermelho do compósito biocarvão/MgAl 4:1. ....	48
Figura 13: Curva de adsorção/dessorção do biocarvão de osso bovino. ....	50
Figura 14: Curva de adsorção/dessorção do compósito biocarvão/MgAl 2:1. ....	50
Figura 15: Curva de adsorção/dessorção do compósito biocarvão/MgAl 3:1.....	51
Figura 16: Curva de adsorção/dessorção do compósito biocarvão/MgAl 4:1.....	51
Figura 17: Análise térmica do biocarvão de osso bovino.....	53
Figura 18: Análise térmica do compósito biocarvão/MgAl 2:1. ....	53
Figura 19: Análise térmica do compósito biocarvão/MgAl 3:1. ....	54
Figura 20: Análise térmica do compósito biocarvão/MgAl 4:1. ....	54
Figura 21: Microscopia Eletrônica de Varredura (500x): (a) biocarvão/MgAl 2:1; (b) biocarvão/MgAl 3:1 (c) biocarvão/MgAl 4:1.....	55
Figura 22: Remoção (%) do azul de metileno pelos compósitos produzidos em função do pH do corante. ....	56
Figura 23: Dados experimentais do biocarvão de osso bovino e dos compósitos produzidos com HDL ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. ....	57
Figura 24: Isothermas de adsorção do azul de metileno a amostra de 2:1 MgAl/Biocarvão, ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. ....	59
Figura 25: Ciclos de dessorção do compósito Biocarvão/MgAl 2:1 utilizando cloreto de sódio (0,5 mol/L) e metanol como agentes dessorvente. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes com trivalentes na formação de HDLs.	22
Tabela 2: Favor de separação e tipo de isoterma.	35
Tabela 3: Informações sobre o reagente utilizado para as soluções aquosas de poluentes.	37
Tabela 4: Informações sobre os reagentes utilizados na síntese dos HDLs.	37
Tabela 5: Informações sobre o biocarvão proveniente do osso bovino.	38
Tabela 6: Composição elementar do biocarvão de osso bovino e dos compósitos produzidos.	44
Tabela 7: Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (método BET) para o biocarvão de osso bovino e para os compósitos produzidos com HDL.	49
Tabela 8: Parâmetros cinéticos das amostras de biocarvão puro e dos compósitos produzidos.	58
Tabela 9: Parâmetros isotérmicos do compósito Biocarvão/MgAl 2:1, ajustado pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	60
Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos	63

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1. Geral</b> .....	15
<b>2.2. Específicos</b> .....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
<b>3.1. Azul de metileno</b> .....	16
<b>3.2. Carvões</b> .....	17
<b>3.3. Biocarvões</b> .....	18
<b>3.4. Hidróxidos duplo lamelares</b> .....	20
<b>3.4.1. Estrutura e composição dos HDLs</b> .....	21
<b>3.4.2. Propriedades dos HDLs</b> .....	23
<b>3.4.3. Aplicações</b> .....	25
<b>3.4.4. Métodos de síntese do HDL</b> .....	26
<b>3.5. Biocarvões utilizados como suporte</b> .....	27
<b>3.6. Adsorção</b> .....	29
<b>3.7. Cinética de adsorção</b> .....	31
<b>3.7.1. Modelo de pseudo-primeira ordem</b> .....	31
<b>3.7.2. Modelo de pseudo-segunda ordem</b> .....	32
<b>3.8. Isotermas de adsorção</b> .....	33
<b>3.8.1. Langmuir</b> .....	34
<b>3.8.2. Freundlich</b> .....	35
<b>3.8.3. Redlich-Peterson</b> .....	36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
<b>4.1. Materiais</b> .....	37
<b>4.1.1. Adsorbatos</b> .....	37

<b>4.1.2. Adsorvente</b> .....	37
<b>4.2. MÉTODOS</b> .....	38
<b>4.2.1. Síntese de HDL/Biocarvão</b> .....	38
<b>4.2.2. Caracterização dos MgAl/HDL-Biocarvão</b> .....	40
<b>4.2.3. Estudos de adsorção</b> .....	41
<b>4.2.4. Regeneração do agente adsorvente</b> .....	42
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	44
<b>5.1 Caracterização dos materiais</b> .....	44
<b>5.2. Estudo de adsorção para o azul de metileno</b> .....	55
<b>5.2.1. Efeito inicial do pH</b> .....	55
<b>5.2.2 Cinética de adsorção</b> .....	56
<b>5.2.3. Isotermas de adsorção</b> .....	58
<b>5.2.4. Ensaio de dessorção</b> .....	61
<b>5.5. Parâmetros termodinâmicos</b> .....	62
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	64
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	66

## 1. INTRODUÇÃO

A introdução de poluentes no meio ambiente através das atividades cotidianas e industriais, como o lançamento de esgoto doméstico não tratado e efluentes das indústrias, tem despertado preocupação devido ao aumento da poluição dos recursos hídricos, causando sérios impactos nos sistemas aquáticos (RAIMUNDO, 2011; BERNABEU et al., 2012). Com o aumento do uso de produtos industrializados, especialmente o corante azul de metileno, presente nas águas residuais das indústrias de têxteis, couro, papel e plásticos, os contaminantes dos corpos aquáticos, vem ganhando destaque no cenário das questões ambientais (BERNABEU et al., 2012).

A indústria de corantes produz uma grande quantidade de efluentes e estes são caracterizados por possuírem altas concentrações de poluentes aromáticos, com propriedades alcalinas, cor escura e compostos por componentes fracamente biodegradáveis. Dessa forma, no caso de vazamentos ou acidentes, onde os efluentes sejam despejados no meio ambiente, podem causar poluição grave, dessa forma o tratamento de águas residuais proveniente das indústrias têxteis é foco de pesquisa (FAN et al., 2017; LYU et al., 2018).

De acordo com estudos, os poluentes são nocivos ao meio ambiente e aos seres humanos, em geral, não estão incluídos em rotinas de monitoramento, com isso, é necessário maior investimento em pesquisa para entender seu destino e comportamento. Paralelamente ao surgimento de legislação para controle desses poluentes, é necessário que ocorra o desenvolvimento de metodologias eficientes de baixo custo e com baixa geração de resíduos que possibilite o tratamento dos mesmos, impedindo seu derrame no meio ambiente (GEISSEN et al., 2015; MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010; OROS et al., 2003; PETROVIC et al., 2004).

Diversos métodos vêm sendo empregados para o tratamento de efluentes, como por exemplo: adsorção, extração por solventes, troca iônica, filtração por membranas, precipitação e eletrólise (CHEN et al., 2009). Dentre esses métodos, a adsorção apresenta destaque em função do baixo custo, se mostrando eficaz e extremamente aplicável ambientalmente, tornando-se uma tecnologia cada vez mais estudada (CARABINEIRO et al., 2011; PATIÑO et al., 2015). A adsorção é um processo de separação amplamente estudado e utilizado no qual um adsorbato presente em um fluido se liga ao adsorbente sólido, por interações físicas ou químicas, baseado no processo de transferência de massa (RUTHVEN, 1984).

Os HDLs são materiais nanométricos, que possuem estrutura bidimensional com camadas carregadas positivamente de hidróxidos metálicos, sendo considerados excelentes adsorventes de orgânicos e inorgânicos de águas contaminadas (MENEZES et al., 2014). No entanto eles não possuem resistência mecânica, podendo ser pulverizados quando utilizados em tratamentos contínuos ou em processos de regeneração. Dessa forma, uma boa alternativa para o uso dessas partículas, é suporta-las em partículas maiores, com potencial ambiental e que possuam características adsorptivas, como é o caso do biocarvão ativado (NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2010; TAKEHIRA, 2017). O biocarvão ativado possui características adsorptivas consagradas nas pesquisas, alta área superficial e volumes de poros, estrutura condensada e densidade de grupos funcionais (KIM et al., 2016). Recentemente muitos trabalhos de pesquisa apresentam a utilização desses materiais como suporte para partículas nanométricas a fim de reduzir sua aglomeração, aumentar a área superficial e diminuir a pulverização que ocorre com as nanopartículas quando utilizadas separadamente (ZHANG et al., 2013b; YAO et al., 2014; WANG et al., 2015b).

O objetivo do trabalho foi sintetizar os compósitos de biocarvão/ MgAl e utilizar esse material como adsorvente no tratamento de águas contaminadas, visando a remoção do corante azul de metileno.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

O objetivo do trabalho foi sintetizar compósitos de biocarvão/MgAl com a finalidade de avaliá-los como adsorvente no tratamento de água contaminada com o corante têxtil azul de metileno.

### **2.2. Específicos**

- Sintetizar compósitos de biocarvão/MgAl, pelo método de coprecipitação a pH crescente;
- Caracterizar os compósitos produzidos e o biocarvão puro;
- Identificar parâmetros que possam influenciar na capacidade de adsorção;
- Avaliar a capacidade adsortiva do material produzido;
- Realizar o estudo cinético, bem como o de equilíbrio da adsorção;
- Estudar a regeneração do agente adsorvente em batelada, com o uso de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

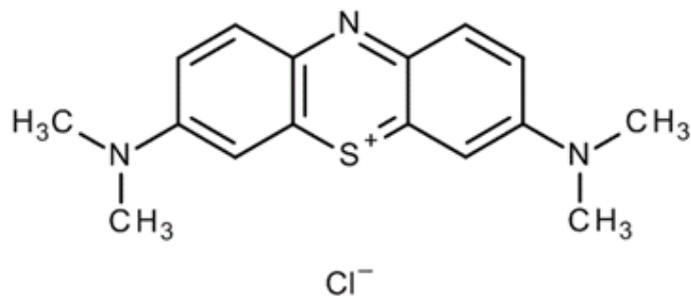
Nos últimos tempos, os corantes, tem sido produzidos para uso industrial e doméstico, como consequência de sua vasta aplicação, são encontrados em águas superficiais e subterrâneas. Uma parte dos compostos orgânicos usados para fins industriais ou domésticos entra em águas residuais, outra parte utilizada para fins agrícolas escorre para um corpo de água superficial, e por consequência pode atinge o sistema de águas subterrâneas. (MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010; GEISSEN et al., 2015;.BERNABEU et al., 2012).

#### 3.1. Azul de metileno

Uma grande quantidade de corantes está presente nos efluentes das indústrias, tais como têxteis, de impressão, plásticos, couro e alimentos. A cada ano cerca de 5-10% dos corantes são lançados na água, apresentando uma ameaça ao ecossistema (LI et al., 2017). Os corantes sintéticos são contaminantes aquáticos em potencial, devido à grande escala de produção, importância comercial, aplicação e toxicidade (MITTAL; MAITY; RAY, 2015; CHEN et al., 2012)

Como representante de corantes sintéticos, tem-se o azul de metileno, um corante orgânico, aromático, básico, catiônico e solúvel em água ou álcool. A estrutura molecular do azul de metileno pode ser observada na Figura 1. A exposição a este corante (> 7.0 mg / kg) pode causar diversos problemas a saúde dos seres humanos, como vômitos, icterícia, necrose tecidual e aumento na frequência cardíaca (LAFI et al., 2016), conseqüentemente a remoção de azul de metileno dos efluentes industriais vem sendo muito estudada. (HE et al., 2018<sup>a</sup>; CHEMICA, 2010; CHOI; KIM; KIM, 2008; LYU et al., 2018; HE et al., 2018b).

**Figura 1:** Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: (CHAUKURA; MURIMBA; GWENZI, 2017).

O azul de metileno é considerado um dos heterocíclicos orgânicos mais importante, pois é utilizado em diversos campos na indústria. Devido a sua estrutura aromática é resistente a biodegradação e estável em relação a tratamentos biológicos e químicos. Em sua composição o corante apresenta a estrutura da fenotiazina, composto presente em anti-histamínicos e antipsicóticos. Seu aquecimento pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico (KHODAM; REZVANI; AMANI-GHADIM, 2015).

### **3.2. Carvões**

Os materiais de carbono têm sido utilizados desde os tempos pré-históricos para purificar água, como os antigos egípcios que usavam a técnica de adsorção, utilizando os carvões como agentes adsorventes (AZARGOHAR; DALAI, 2008). A maioria dos materiais orgânicos contendo carbono podem ser considerados como matéria prima para produção de carvão, o mesmo pode ser produzido comercialmente a partir de materiais lignocelulósicos, tais como resíduos agrícolas ou subprodutos. A escolha dos materiais precursores do carvão é feita levando em consideração duas características importantes, sendo elas, o baixo conteúdo de materiais inorgânicos e alto conteúdo volátil. A primeira característica proporciona a produção de carvão com baixo teor de cinzas e a segunda característica ajuda no controle do processo de produção (AZARGOHAR; DALAI, 2008).

A demanda mundial por carvão ativado está aumentando cerca de 10% ao ano devido às diversas aplicações (DEHKHODA; GYENGE; ELLIS, 2016). O carvão possui uma estrutura porosa insuficiente para o uso prático na adsorção e precisa ser aprimorada pelo processo de ativação. A ativação química, bem como a física têm sido usadas por muitos pesquisadores para a produção de carvão ativado (AZARGOHAR; DALAI, 2008).

#### **3.2.1. Ativação física**

A técnica conhecida como ativação física, consiste no desenvolvimento de porosidade, utilizando um agente oxidante a temperatura elevada e longo período de tempo, por gaseificação. Dentre os agentes de ativação mais utilizados tem-se o vapor, o CO<sub>2</sub>, ou até mesmo a combinação de ambos (AZARGOHAR; DALAI, 2008) (CHEMICA, 2010).

### 3.2.2. Ativação química

Na ativação química o agente químico desidrata a amostra inibindo a evolução dos compostos voláteis, conseqüentemente aumentando o rendimento do processo de carbonização. Após a impregnação da amostra pelo agente químico e posterior tratamento térmico, o agente impregnado é removido por lavagem acida ou básica e água, tornando a estrutura porosa disponível (AZARGOHAR; DALAI, 2008; CHEMICA, 2010; DEHKHODA; GYENGE; ELLIS, 2016). A ativação química requer um curto período de tempo e pode alcançar uma alta área superficial e uma boa estrutura porosa, o que a torna viável para preparação do carvão ativado (CHEMICA, 2010). Os agentes ativantes mais comuns são hidróxido de potássio (GAO, 2016), ácido fosfórico (SUN et al., 2015a) e cloreto de zinco (DEHKHODA; GYENGE; ELLIS, 2016).

Devido à sua versatilidade, eficiência como agente adsorvente e juntamente com a capacidade de reagir com heteroátomos, os carbonos ativados têm sido estudados não apenas como adsorventes, mas também como catalisadores e suportes catalíticos (DEHKHODA; GYENGE; ELLIS, 2016). Apesar dessas características, a utilização de carvão ativado em processos industriais é limitada devido ao custo relacionado a fabricação e regeneração desse produto, conseqüentemente, os carvões ativados são muitas vezes substituídos por adsorventes eficazes (CABRITA et al., 2010; YANG et al., 2016; LI et al., 2015).

Nesse sentido, a utilização de resíduos como matéria prima para produção de agentes adsorventes de carbono é um meio interessante que permite solucionar o problema dos custos e também permite o reaproveitamento dos mesmos. Dessa forma, a utilização de resíduos para produção de biocarvão é bem atraente do ponto de vista da produção de adsorventes com baixo custo. É importante lembrar que a escolha do material precursor pode definir sua aplicabilidade, pois as propriedades químicas e físicas não dependem apenas das condições de ativação, mas também sobre a forma que são manipulados posteriormente e sobre a composição química do precursor bruto (CABRITA et al., 2010; CHEMICA, 2010; KUPRYIANCHYK et al., 2016).

### 3.3. Biocarvões

Os biocarvões são caracterizados pela boa afinidade com contaminantes orgânicos, como o biocarvão é um material ecológico e rentável, a sua utilização torna-se preferível e o

mesmo pode ser uma alternativa potencial em substituição ao carvão ativado (YAO et al., 2014; LI et al., 2014). Os resíduos de várias indústrias podem ser utilizados para produção de biocarvões, incluindo os agrícolas, como resíduos de lã (ZHANG et al., 2013b), casca de castanha (HU et al., 2015), folhas de cana-de-açúcar (XU et al., 2013). Além da vasta aplicação na adsorção, os biocarvões podem ser utilizados em áreas ambientais, como no enriquecimento de solo e sequestro de carbono, com isso tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica (FANG et al., 2015; AGRAFIOTI et al., 2013).

O biocarvão é obtido através de um processo conhecido como pirólise, nessa técnica os materiais lignocelulósicos produzem biocarvões com cerca de 20-30% de rendimento em peso, esses adsorventes mostraram resultados promissores na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas residuais, com capacidade de adsorção de até 300 mg/g (AZARGOHAR; DALAI, 2008; DEHKHODA; GYENGE; ELLIS, 2016).

Nessas aplicações é necessária a adaptação da estrutura porosa do biocarvão ativado, para que o mesmo possa atingir íons específicos e capacidade de adsorção desejada. Alguns parâmetros do processo de pirólise, tais como temperatura, tempo, velocidade de aquecimento e tamanho de partícula de matéria-prima podem afetar as características de qualidade e quantidade do biocarvão produzido. Entre estes parâmetros, a temperatura apresenta o maior efeito sobre a qualidade do biocarvão produzido. Um aumento na temperatura resulta em uma diminuição no rendimento de biocarvão, no teor de nitrogênio total, na capacidade de sorção de água e na capacidade de troca catiônica, enquanto que a diminuição da temperatura, aumenta o pH do biocarvão, a área de superfície, teor de carbono, nutrientes disponíveis e estabilidade de metais pesados. Dessa forma é evidente que a temperatura ótima de pirólise depende da aplicação pretendida. Biocarvão produzido a baixas temperaturas é adequado para usos agrícolas, enquanto temperaturas mais altas podem melhorar a sua porosidade e assim aumentar a sua eficácia na adsorção de contaminantes (AGRAFIOTI et al., 2013).

Alguns métodos de modificação foram desenvolvidos para aumentar a capacidade de adsorção de biocarvões. Por exemplo Wang et al. 2015a, descobriram que os biocarvões carregados de MnOx têm maior capacidade de sorção para cobre aquoso e arsênico. Agentes químicos de oxidação, como o peróxido de hidrogênio também foram usados para modificar biocarvões para aumentar a sua capacidade de sorção para metais pesados em soluções aquosas. Essas modificações alteram as propriedades de superfície dos biocarvões e podem aumentar sua capacidade de adsorção em soluções aquosas. Dessa forma, os biocarvões, podem ser utilizados como suporte para partículas nanométricas (DING et al., 2015; WANG et al., 2015a).

### 3.4. Hidróxidos duplo lamelares

Os hidróxidos duplo lamelares (HDL) são um grupo de minerais de argila conhecidos como aniônicas ou materiais do tipo hidralcita. Esses materiais estão sendo muito utilizados na remoção de contaminantes devido a sua alta capacidade de troca iônica (PERGHER, 2007). Os HDLs são nanopartículas compostas pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions di e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços existentes entre as lamelas positivamente carregadas. Em geral esses materiais são representados pela fórmula:  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2]^{+x} \cdot A^{-m}_{x/m} \cdot nH_2O$ , onde,  $M^{+2}$ , representa um cátion metálico divalente;  $M^{+3}$ , representa um cátion trivalente;  $A^{-m}$ , um ânion intercalado com carga  $m$ ;  $X$ , a razão entre os cátions di e trivalentes e  $n$  o número de mols de água (SHAN et al., 2015; THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

As argilas aniônicas são descritas desde o início do século XX por mineralogistas, apresentando uma grande diversidade de nomes de acordo com a variação da composição dos cátions, bem como da simetria apresentada, por exemplo: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio) e piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro) (VIEIRA; PRETO, 2009). Os HDLs citados foram encontrados primeiramente na Suécia, onde a hidrotalcita, um material branco que podia ser facilmente macerado, assemelhava-se a um talco, já a piroaurita era semelhante ao ouro quando aquecida (REIS, 2009).

As argilas aniônicas naturais são raras e estão associadas a formas metamórficas, sendo geralmente encontradas em ambientes salinos em condições de baixa temperatura e pressão (VIEIRA; PRETO, 2009; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). Já HDLs sintéticos foram produzidos pela primeira vez em 1933 por Feitnetch (BOOKER et al., 1991) pelo método de precipitação, que consiste na mistura de soluções aquosas de cátions metálicos na presença de uma base. Dessa forma, esses materiais podem ser facilmente produzidos em laboratório, ou até mesmo em escala industrial por inúmeros métodos, podendo produzir uma variedade de compostos no que diz respeito a composição química. (PERGHER, 2007).

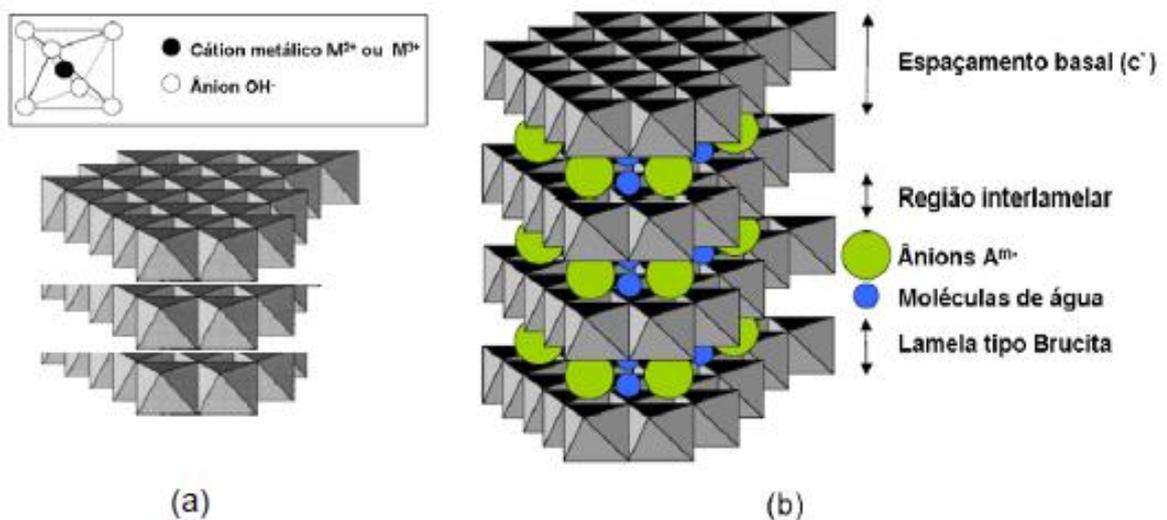
Como os HDLs podem ser constituídos de inúmeros cátions di e trivalentes, a principal característica dos mesmos está relacionada a elevada capacidade de modificação na sua composição química, devido as inúmeras combinações possíveis que podem ser realizadas. Dependendo de sua combinação química, os HDLs possuem inúmeras características e aplicações, produzindo materiais diferentes (VIEIRA; PRETO, 2009). Os HDLs tem seu uso aplicado em áreas ambientais, atuando como agentes adsorventes (SUEYOSHI et al., 2012), mas também tem despertado atenção na área da catálise, onde

exibe forte propriedade básica e pode ser usado como catalisador heterogêneo, na oxidação de matérias alquil aromáticos com  $O_2$ , transesterificação, entre outros (GAO et al., 2014).

### 3.4.1. Estrutura e composição dos HDLs

Para ajudar na compreensão da estrutura dos HDLs, pode-se interpretá-la como uma derivação da brucita ( $Mg(OH)_2$ ), onde os íons  $Mg^{2+}$  são coordenados octaédricamente por grupos hidroxila, compartilhando arestas e formando camadas neutras empilhadas através de ligações de hidrogênio (Figura 2a). Através da substituição nas lamelas de brucita dos cátions divalentes pelos trivalentes, tem-se uma carga residual positiva. A fim de manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânions que ocupam os espaços entre as lamelas, juntamente com a água, conforme está ilustrado na Figura 2b. Esta estrutura forma o HDL do tipo hidrotalcita (VIEIRA; PRETO, 2009; CHEN et al., 2009). De maneira geral, quando os íons divalentes  $M^{2+}$  são isomorficamente substituídos por íons trivalentes  $M^{3+}$ , uma carga residual positiva é gerada na lamela, esta carga é neutralizada por moléculas de água e pelos ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras, resultando desta forma, na estrutura dos HDLs (PERGHER, 2007; CREPALDI; VALIM, 1998; VIEIRA; PRETO, 2009). O carbonato está entre as espécies aniônicas mais utilizadas, para compensar a carga positiva da lamela, pois o uso de outros ânions pode contaminar com o  $CO_2$  presente em soluções aquosas (PERGHER, 2007; VIEIRA; PRETO, 2009).

Figura 2: Representação esquemática das estruturas: (a) brucita ( $Mg(OH)_2$ ) e (b) hidrotalcita



Fonte: (REIS, 2009).

A estrutura formada pelo compartilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando a região intermolecular, é comum a todos os compostos de hidróxidos duplo lamelares. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, e Ca e os cátions trivalentes são os de, Al, Cr, Mn, Fe, Co, e Ni, dessa forma, várias combinações de cátions podem ser realizadas para a síntese de HDLs. Na Tabela 1 pode-se observar as principais combinações que já foram estudadas (VIEIRA; PRETO, 2009; MILAGRES, 2015). Vários contaminantes aniônicos, orgânicos e inorgânicos podem ocupar as regiões entre as lamelas, tornando os HDLs partículas interessantes no uso como agentes adsorventes (PERGHER, 2007; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012).

**Tabela 1:** Combinações de cátions divalentes com trivalentes na formação de HDLs.

Cátions		Divalentes							
Trivalentes	Mg	Ni	Zi	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*
Al	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X							
Cr	X	X	X	X					
Co		X			X				
Mn						X			
Ni		X							
Sc	X								
Ga						X			

\*monovalente, \*\*tetraivalente.

Fonte: ADAPTADO (CREPALDI; VALIM, 1998)

Para que ocorra a formação da estrutura, os cátions metálicos utilizados para as sínteses de HDLs devem possuir preferencialmente coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å (PERGHER, 2007). É importante que não haja diferença muito grande entre os raios iônicos dos cátions, porém a formação de HDLs fora dos padrões citados é possível, como o cátion  $\text{Ca}^{2+}$ , com raio iônico de 1 Å. Os cátions com coordenação tetraédrica que também podem ser utilizados, porém não serão tão estáveis quanto os que apresentam estrutura octaédrica e a síntese de HDLs contendo mais de um cátion divalente ou trivalente (VIEIRA; PRETO, 2009).

A cristalinidade do material depende muito da razão entre os cátions di e trivalentes ( $\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$ ), podendo variar numa faixa de 1 a 8, correspondendo a fórmula geral de  $0,14 < x < 0,5$ . A razão entre os cátions di e trivalentes ( $\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$ ) está diretamente ligada com a densidade de carga na lamela dos HDLs, bem como, com as propriedades de troca iônica. A

cinética do processo de troca é dificultada com o aumento da densidade de carga, consequentemente mais elevada será a quantidade de íons intercalados, estes podem ser diminuídos com o aumento da razão entre os cátions. (PERGHER, 2007). Valores fora desses padrões produzem hidróxidos individuais ou sais dos metais utilizados (VIEIRA; PRETO, 2009). Para o sistema em que os cátions utilizados são os provenientes de magnésio e alumínio, a razão entre os cátions foi teoricamente definida para existir apenas entre 2 e 3,5, porém tem-se demonstrado que essa razão pode ser ultrapassada tanto para cima como para baixo (ZHANG et al., 2014; BRINDLEY; KIKKAWA, 1980).

A orientação em que os ânions devem ser intercalados entre as lamelas é um aspecto muito importante e deve ser considerado. Para que ocorra esta intercalação, os ânions devem ser orientados, de modo que a extremidade apolar fique voltada para o interior do domínio interlamelar, e a extremidade polar fique próximo a lamela. Estes ânions podem ser intercalados formando camadas duplas, consequentemente, aumentando o espaço basal, dependendo apenas do tipo e intensidade das interações entre os ânions (LV et al., 2007; PERGHER, 2007; VIEIRA; PRETO, 2009).

### **3.4.2. Propriedades dos HDLs**

Os hidróxidos duplo lamelares contém propriedades importantes como alta capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, porosidade e área superficial elevada, que dependem da composição e do método de síntese utilizados.

- Estabilidade térmica

A estabilidade térmica de diversos materiais pode ser avaliada pela análise termogravimétrica (TGA), bem como pela análise térmica diferencial (DTA). De modo geral a decomposição dos HDLs ocorre em três etapas, a primeira etapa corresponde a desidratação, que inicia retirando a água extrínseca, numa temperatura que varia desde a ambiente até 100°C e posteriormente, na retirada da água intrínseca, que ocorre numa variação de temperatura entre 100 – 200°C, na segunda etapa, numa variação de temperatura entre 200 – 500°C, ocorre a decomposição dos grupos hidroxilas, na terceira etapa, ocorre a decomposição dos hidróxidos residuais, consequentemente destruindo a estrutura lamelar dos HDLs, esta etapa ocorre numa temperatura que varia entre 500° C e 700° C (REIS, 2009).

É importante destacar que em alguns casos a faixa de decomposição dos ânions não obedecem as citadas, pois a decomposição dos ânions está relacionada com sua natureza, portando deve ser analisado individualmente. Os ânions orgânicos intercalados se tornam mais estáveis do que em sua forma livre, pois a estrutura lamelar dos HDLs oferecem proteção aos mesmos, permitindo que suas aplicações sejam feitas em temperaturas mais elevadas, de maneira geral, o aumento da cristalinidade, associado ao aumento da razão entre os cátions di e trivalentes, tornam o material mais estável termicamente (REIS, 2009).

- Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica dos HDLs é de extrema importância, uma vez que torna possível muitas combinações de íons, possibilitando a síntese de muitos compostos. Esta propriedade depende da razão  $M^{2+}/M^{3+}$ , que determina a densidade de carga na lamela do HDL, e da cristalinidade do material. A troca aniônica ocorre quando os íons intercalados do material apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende do quanto o ânion interlamelar tem tendência a substituição dos ânions a serem trocados, essa tendência é determinada pela densidade de carga de cada ânion, dessa forma, uma boa relação entre essas informações é que geralmente, a capacidade de troca iônica é maior quanto maior a densidade de carga e melhor a cristalinidade do material (PERGHER, 2007). Devido a alta capacidade de troca iônica (LV et al., 2007), que é a característica mais notável dos HDLs, esses materiais se tornam muito úteis para diversas aplicações (BARNABAS et al., 2016).

A capacidade dos ânions de estabilizar a estrutura lamelar é uma característica dos HDLs que também deve ser considerada, dessa forma, quanto mais fraca for a interação do ânion com a lamela dos HDLs maior será a facilidade de troca iônica. Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte sequência de interação:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ . Pela ordem, o HDL contendo ânions carbonato não são tão eficientes para a troca iônica, uma vez que estes tornam as lamelas bastante estáveis, enquanto que os HDLs intercalados com nitrato ou cloreto, são bem adequados para esta finalidade, dessa forma, a escolha dos ânions deve ser feita de acordo com objetivo desejado (REIS, 2009). A remoção de ânions de uma solução por HDLs usualmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. Alguns exemplos do processo de remoção através da troca aniônica incluem o tratamento de água para remoção de compostos de Cr (VI) e remoção de fosfatos (PERGHER, 2007; VIEIRA; PRETO, 2009).

- Porosidade e área superficial elevadas

Porosidade e área superficial elevada são duas características de extrema importância, não só para os HDLs, mas para qualquer material que tem o objetivo de ser usado como agente adsorvente, pois estas características estão intimamente relacionadas com a capacidade adsorvente do material. Em geral, as partículas dos HDLs possuem alta área superficial, entre 20-120m<sup>2</sup>/g, valores maiores que os citados são mais difíceis de se obter e reproduzir. Quando submetidos a tratamentos térmicos, os HDLs podem atingir maiores valores de área superficial, porém é importante salientar que essas temperaturas não podem exceder 200 °C, pois a partir desta a estrutura lamelar do material começa a ser degradada. Outro parâmetro que pode influenciar no tamanho da área superficial é o tamanho da partícula. Quando se trabalha com ânions orgânicos na síntese dos HDLs, a área medida pode ser diferente da real, pois pode ocorrer a adsorção dos ânions na superfície do material (LV et al., 2007) (REIS, 2009).

A caracterização das partículas de HDLs tem sido estudada por diversos pesquisadores, já foi observado a existência de poros com diâmetros que variam de 75 e 300Å para o MgAl-CO<sub>3</sub>, caracterizando um material mesoporoso. Alterar a medida desses poros pode ser possível através de novos métodos de síntese, como por exemplo combinar MgAl-CO<sub>3</sub> e partículas coloidais de poliestireno (REIS, 2009).

### 3.4.3. Aplicações

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de suas propriedades (composição, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas). Entre as aplicações mais exploradas pode-se citar o uso como catalisadores, adsorventes, trocadores aniônicos e em aplicações farmacêuticas. Catalisadores sólidos tem recebido cada vez mais atenção, os HDLs podem ser utilizados para este fim, devido a fatores como: facilidade de separação e preparação, baixo custo de produção, bem como o fato de poder ser reutilizado, tornando-o um material atrativo do ponto de vista ambiental e econômico (PERGHER, 2007; VIEIRA; PRETO, 2009).

Os HDLs tem sido utilizados como sorventes, bem como adsorventes, para remover espécies aniônicas de soluções aquosas (SHAN et al., 2014). A sorção pode ser utilizada pra reconstrução, partindo de um HDL calcinado em meio aquoso, dessa forma os ânions sorvidos ocupam os espaços entre as lamelas, já no caso da adsorção os ânions ocupam a superfície dos

HDLs (REIS, 2009). Sua aplicação é promissora na adsorção devido à sua estrutura em camadas, alta porosidade e alta área superficial. A adsorção de uma variedade de corantes tem sido relatadas por alguns cientistas (SHAN et al., 2014; CHEN et al., 2016).

#### **3.4.4. Métodos de síntese do HDL**

Os HDLs são materiais cuja síntese pode ser realizada de maneira simples e barata. Na síntese dos mesmos, algumas condições devem ser controladas com a finalidade de se obter compostos com propriedades mais cristalinas e puras, como por exemplo, pH, concentração de sais metálicos na solução, proporções de reagentes e tempo de reação. Essas propriedades podem ser influenciadas pelo método de síntese aplicado (MILAGRES, 2015). Na literatura existem diversos métodos para a síntese dos HDLs, sendo classificados em dois grupos: os métodos de síntese direta e os métodos de síntese indireta. (VIEIRA; PRETO, 2009; REIS, 2009).

Os métodos de síntese indireta são realizados a partir de um HDL, onde será substituído o ânion interlamelar, dando origem a um novo HDL. A substituição pode ser feita de inúmeras maneiras, dependendo da capacidade do ânion intercalado de estabilizar a lamela. Os métodos de síntese indireta mais estudados são: troca iônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição aniônica em fase dupla (VIEIRA; PRETO, 2009; CREPALDI; VALIM, 1998).

Os métodos de síntese direta, são baseados na união de soluções aquosas contendo os cátions di e trivalentes e o ânion que será intercalado, na presença de hidróxidos. Dentre os principais métodos de síntese direta temos: a coprecipitação e a síntese hidrotérmica. Além desses métodos, existem a hidrólise induzida, o método sol-gel e a síntese eletroquímica, porém são pouco utilizados (VIEIRA; PRETO, 2009). Dentre os métodos já citados um dos mais utilizado é o de coprecipitação, este pode ser realizado de duas maneiras diferentes: uma se baseia na coprecipitação a pH constante e a outra em pH variável (CREPALDI; VALIM, 1998). O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes a uma solução de hidróxido e o ânion que será intercalado, já na síntese a pH crescente, tem-se a mistura de soluções dos cátions, bem como do ânion a ser intercalado, esta solução fica em constante agitação ao mesmo tempo em que uma solução de hidróxido começa a ser gotejada na mesma, até que a solução atinja um determinado valor de pH, dependendo dos cátions que estão sendo utilizados, no caso do

magnésio e alumínio é necessário que se atinja o pH 10 de maneira crescente (VIEIRA; PRETO, 2009).

### 3.5. Biocarvões utilizados como suporte

Devido à grande atividade industrial, onde são gerados resíduos agrícolas e florestais por exemplo, bem como as diversas atividades que geram algum resíduo, a quantidade de matéria prima disponível para produção de biocarvão é muito grande. Com sua abundância e custo de obtenção relativamente baixo, o biocarvão se torna um bom material para ser utilizado como suporte para as nanopartículas dos HDLs (WANG et al., 2015c). Já existem muitas pesquisas baseadas no desenvolvimento de absorventes a partir de biocarvões para remover contaminantes de soluções aquosas, no entanto, os biocarvões normalmente possuem baixa capacidade de adsorção para ânions, que são muito comuns em águas residuais, devido as suas funções limitadas, que são herdadas da matéria prima (KIM et al., 2016; INYANG et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2015). Recentemente os HDLs tem recebido atenção de alguns pesquisadores, devido ao seu uso na adsorção, especialmente no tratamento de efluentes aquosos (OLIVEIRA et al., 2015; ZHANG et al., 2013b).

Neste cenário de pesquisa, a modificação do biocarvão, em compósitos juntamente com os HDLs, com a finalidade de melhorar sua capacidade adsortiva com os poluentes aniônicos, tem sido uma experiência importante para expandir as aplicações do biocarvão (JUNG et al., 2015; WANG et al., 2015c; TAN et al., 2016a).

Estudos mostraram que a capacidade de adsorção de biocarvões para o violeta de cristal aumentam quando o biocarvão é modificado. Um biocarvão feito a partir de sabugo de milho foi produzido e aplicado para remoção deste poluente a partir da solução aquosa, apresentando uma capacidade de remoção de 81,96 mg/g a 25°C, num outro estudo um biocarvão magnético revestido de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi sintetizado e aplicado para remoção do violeta de cristal, apresentando uma capacidade adsortiva de 349,40 mg/g, para uma concentração inicial de 400 mg/L, pH 6,0 e numa temperatura de 40°C, ou seja, uma capacidade maior do que a apresentada pelo biocarvão puro (SUN et al., 2015b; TAN et al., 2016a).

Xue et al. (2015), estudaram a eficiência do biocarvão obtido por pirólise lenta a partir da palha do trigo modificado com partículas dos HDLs compostos por MgFe, na remoção de nitrato em soluções aquosas, numa concentração de 88mg/L. As análises de difração de raio-x indicam que as nanopartículas de HDLs foram depositadas na superfície do biocarvão, o

compósito mostrou uma grande capacidade de remoção, sendo a máxima para Langmuir de 24,8 mg/g, o ensaio que demonstrou este resultado foi conduzido a temperatura ambiente, com 2g/L de adsorvente para remover o nitrato da solução aquosa.

Li et al. (2016), estudaram a eficiência do biocarvão obtido a partir de folhas da cana de açúcar utilizado para suportar partículas de HDLs compostos por MgAl em proporções molares diferentes, na adsorção de fosfato. O compósito foi sintetizado pelo método de coprecipitação. Neste estudo foi observado que conforme a proporção molar Mg/Al aumenta, o espaços entre as lamelas do compósito também aumentam, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do material se torna maior. A capacidade máxima de adsorção foi observada no compósito em que a proporção molar de Mg/Al foi de 4/1, sendo 81,83 mg/g num pH 3. O processo de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, a isoterma de adsorção foi a de Langmuir, sendo a adsorção do fosfato controlada por trocas iônicas e atrações eletrostáticas.

Shan et al. (2015) sintetizaram os compósitos Mg-Al-CO<sub>3</sub>-HDL e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Mg-Al-CO<sub>3</sub>-HDL utilizando o método de coprecipitação a pH crescente, esses compósitos foram utilizados como agentes adsorventes na remoção de Cd (II). De acordo com os dados obtidos pelos ajustes da equação de Langmuir, a máxima capacidade de adsorção para o Mg-Al-CO<sub>3</sub>-HDL a 303, 313 e 323 K foram 61,4; 67,0 e 70,2 mg/g, respectivamente e da mesma forma para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Mg-Al-CO<sub>3</sub>-HDL magnético a 303, 313 e 323 K foram de 45,6; 50,5 e 54,7 mg/g, respectivamente, com isso, tem-se que os materiais sintetizados possuem boa capacidade de adsorção e além disso o compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Mg-Al-CO<sub>3</sub>-HDL pode ser facilmente separado na mistura via campo magnético, de acordo com este estudo o autor relata que após 10 segundos do processo de adsorção a separação já foi efetiva.

Zhang et al. (2013b) estudaram o compósito biocarvão/ MgAl-HDL, o biocarvão foi proveniente da madeira do algodão obtido através da pirólise a 600°C, o material foi sintetizado pelo método de coprecipitação. De acordo com a caracterização realizada no material foi possível observar que as nanopartículas foram depositadas na superfície do biocarvão, o compósito apresentou uma grande capacidade de adsorção para remoção do fosfato em soluções aquosas, apresentando uma capacidade máxima de aproximadamente 410 mg/g, sendo superior a outros adsorventes de HDL.

Tan et al. (2016) utilizaram rami (*Boehmeria nivea*), como matéria prima para a produção de biocarvão, este foi utilizado como suporte para produzir o compósito de biocarvão/MgAl-HDL, o adsorvente produzido foi testado para adsorver o corante cristal de

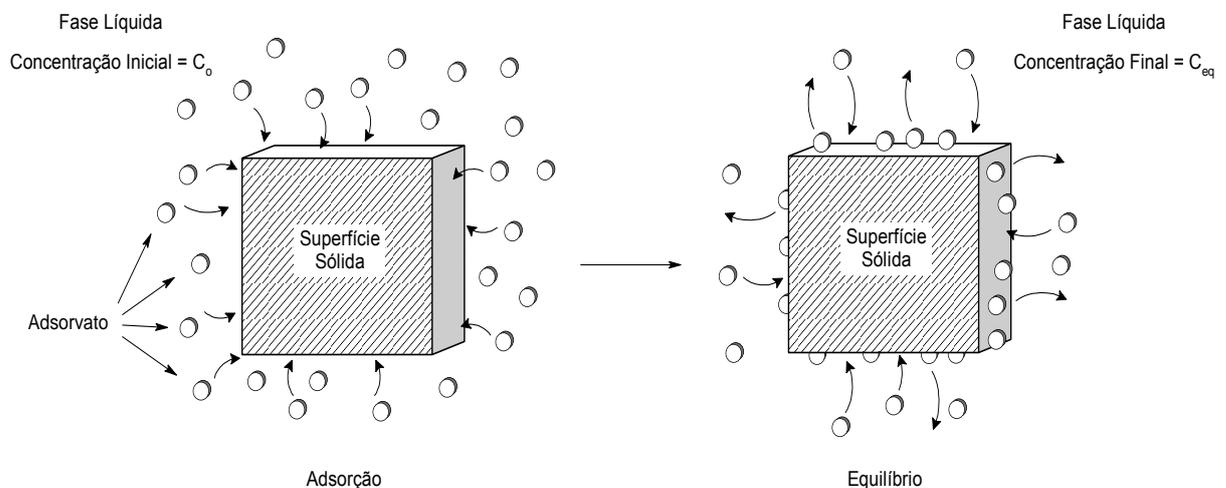
violeta presente em águas subterrâneas. Com base no modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção do composto para foi 374,68 mg/g a 319 K.

### 3.6. Adsorção

Promover a economia da água não parece ser suficiente para satisfazer as demandas mundiais de água doce e, portanto, a maioria dos países procuram novas estratégias para garantir a disponibilidade de água e uma gestão sustentável dos recursos hídricos (CABRITA et al., 2010). Existem alguns procedimentos para remover poluentes, dentre eles, as membranas e coagulação, métodos mais avançados também podem ser utilizados, como, irradiação UV na presença de  $H_2O_2$  e oxidação catalítica baseada em processos de cavitação, esses métodos, apresentam resultados razoáveis, porém como desvantagem apresentam deficiência na remoção de poluentes em baixas concentrações (PATIÑO et al., 2015; NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016)

Nesse sentido, a adsorção é uma técnica bastante utilizada para remediação de água com baixa concentração de poluentes. A adsorção é um técnica onde a superfície de um sólido, conhecido como agente adsorvente é colocada em contato com um fluido, provocando o enriquecimento do adsorvente e a diminuição na concentração de moléculas que estão presentes no fluido (líquido ou gás) (PATIÑO; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015). Na Figura 3 tem-se uma visão do fenômeno de adsorção.

**Figura 3:** Visão esquemática de fenômeno de adsorção antes e depois do equilíbrio.



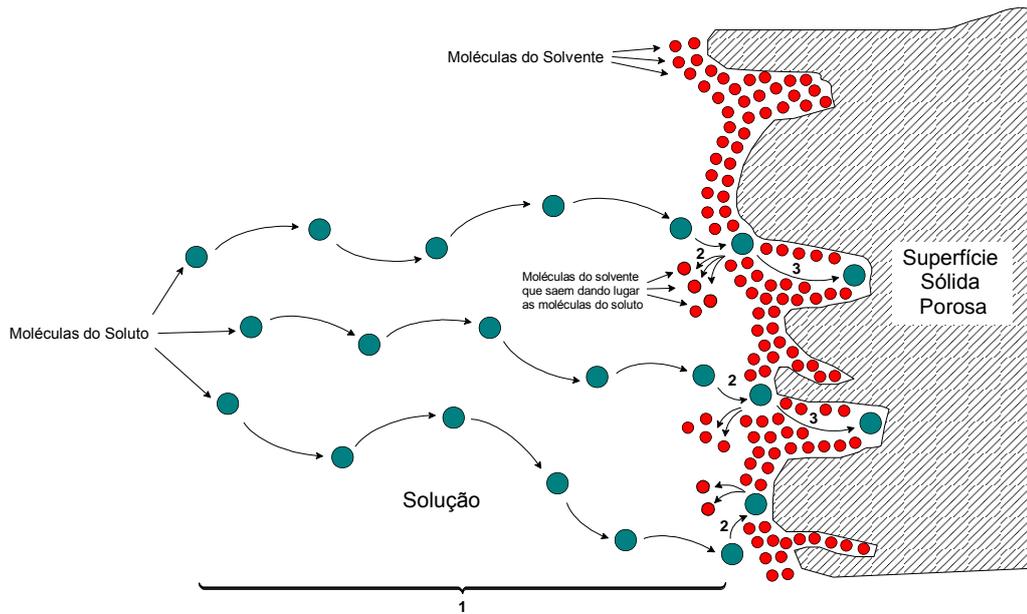
Fonte: Miranda, 2010.

Na adsorção, ocorre a transferência do adsorbato presente no fluido para o agente adsorvente sólido, esta transferência pode ser de natureza química, ocorrendo pelo

compartilhamento ou trocas de elétrons, conhecida como quimissorção ou adsorção química, e pode ocorrer também envolvendo as forças de Van der Waals, neste caso o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Por ser uma técnica de superfície é preferível que o agente adsorvente tenha uma área superficial grande, dessa forma são utilizados materiais porosos, a distribuição e tamanho dos poros também influencia no processo. Fatores como temperatura, pH, e concentração das soluções a serem tratadas também influenciam o processo de adsorção. A temperatura afeta a extensão da adsorção, que em geral é um processo exotérmico. O pH da solução influencia o grau de adsorção, pois o processo ocorre devido as forças intermoleculares e a presença de íons na solução (RUTHVEN, 1984).

Em geral, o mecanismo de adsorção envolve três etapas, na primeira, o adsorbato migra para a superfície exterior do agente adsorvente, através do fluido, na segunda, através de interações moleculares ocorre a adsorção das moléculas do adsorbato na superfície do agente adsorvente, por fim, na terceira etapa ocorre a penetração do adsorbato no interior dos poros do adsorvente. Na Figura 4, temos a ilustração das etapas do mecanismo de adsorção (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002).

**Figura 4:** Ilustração das três etapas do mecanismo de adsorção.



Fonte: Miranda, 2010.

Numerosos pesticidas, produtos farmacêuticos e corantes podem ser removidos de ambientes aquáticos usando como agente adsorvente o carvão ativado, seu grau de remoção é governado pelas propriedades físico-químicas do soluto e do sorvente (superfície, distribuição

de tamanho de poro, carga superficial, teor de oxigênio) (KIM et al., 2016; BERNABEU et al., 2012; GEISSEN et al., 2015).

### 3.7. Cinética de adsorção

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

Os estudos cinéticos ajudam a desenvolver modelos matemáticos que possam descrever e prever o comportamento do processo em estudo. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (BLANCHARD et al., 1984), estão entre os mais utilizados para prever as etapas que controlam a velocidade de adsorção (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

#### 3.7.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem assume que apenas uma etapa determina a velocidade de adsorção, sendo aplicado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido (ATKINS, 2003). A expressão deste modelo é descrita a partir da Equação 1 (LAGERGREN, 1898):

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

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

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

Expressando de forma não linear tem-se:

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

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

Em muitos processos de adsorção este modelo só é adequado para os 30 minutos iniciais de interação, dessa forma não é adequado para uma faixa maior de tempo. O valor de  $k_1$  depende da concentração inicial do adsorbato. Se a equação de pseudo-primeira ordem não couber bem em toda o tempo de interação, o processo de adsorção provavelmente estará seguindo um mecanismo mais complexo do que este com base na cinética de primeira ordem (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

### 3.7.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

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

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

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

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

Expressando de forma não linear tem-se:

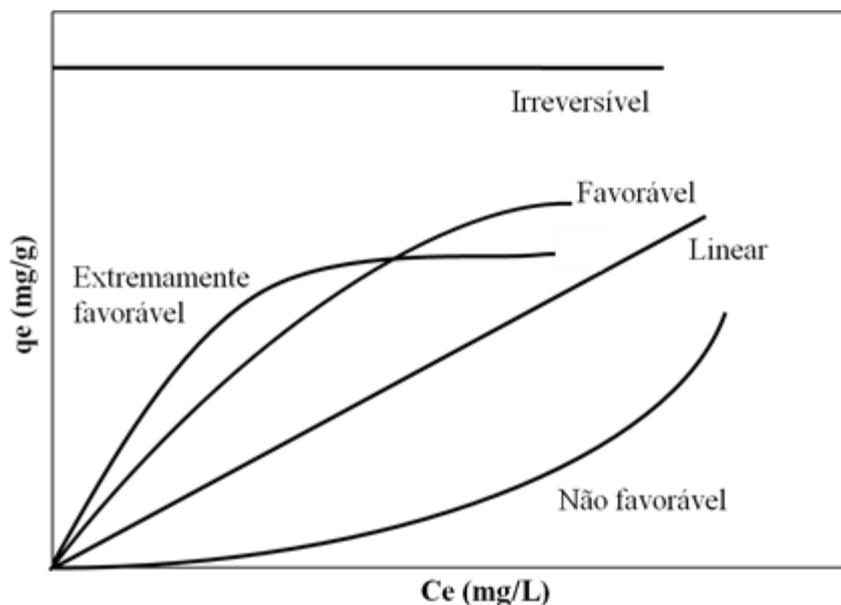
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

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

### 3.8. Isotermas de adsorção

No processo de adsorção o sólido está em contato com a fase fluida, inicialmente uma parte das moléculas do soluto é adsorvida e outras retornam para o fluido, sendo esta última etapa conhecida como dessorção, no início a taxa de adsorção é menor pois os poros do adsorvente ainda estão vazios. Porém com o preenchimento desses espaços a taxa de adsorção decai e a taxa de dessorção aumenta. Com o passar do tempo esse equilíbrio é atingido, normalmente este equilíbrio é representado por uma isoterma de adsorção em temperatura constante (BANSAL e GOYAL, 2005). As isotermas são obtidas através da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração do mesmo na solução de equilíbrio e apresentam a distribuição de equilíbrio entre as duas fases do processo, além dessas informações as isotermas ajudam na determinação do volume e distribuição de poros do adsorvente, bem como, a magnitude da entalpia de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005; FALONE; VIEIRA, 2004). As isotermas de equilíbrio podem possuir diferentes formas de acordo com o sistema em estudo. A Figura 5, apresenta os principais comportamentos possíveis

**Figura 5:** Tipos de isotermas.



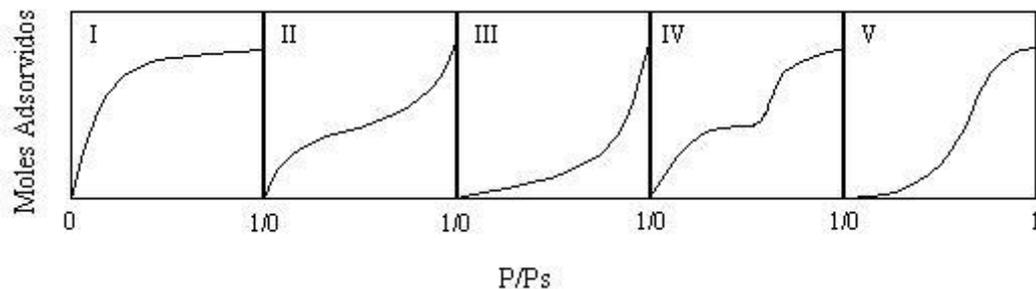
Fonte: McCabe et al., 1993.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 5, na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, nas isotermas favoráveis, as quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações e nas isotermas desfavoráveis, com

altas temperaturas. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta a fase fluida, quando a isoterma é favorável (BEZERRA, 2017; McCABE et al. 1993).

Brunauer et al. (1938) propuseram classificações para as isotermas de adsorção física, que podem ser vistas na Figura 6. As isotermas do tipo I afirma que a adsorção ocorre com o uso de adsorventes compostos por microporos, onde o diâmetro do poro não difere muito do tamanho da partícula do adsorbato, pois o limite da isoterma indica a saturação do adsorvente pelo preenchimento dos poros. As isotermas II e III, ocorre em adsorventes que possuem uma variedade nos tamanhos dos poros, dessa forma, ocorre uma transição da adsorção em monocamada, multicamada e compensação capilar. Nas isotermas do tipo IV, tem-se a formação de duas camadas superficiais, sendo estas mais extensas que o diâmetro molecular do soluto, por fim a isoterma do tipo V apresenta um sistema de elevadas atrações intermoleculares (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

**Figura 6:** Classificação de Brunauer para isotermas.



Fonte: (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938)

Alguns modelos matemáticos são usados para descrever o comportamento dos adsorbato durante o processo de adsorção, dentre ele, tem-se os modelos de Langmuir Freundlich e Redlich-Peterson.

### 3.8.1. Langmuir

O modelo de Langmuir afirma que o mecanismo de adsorção ocorre em monocamada, dessa forma cada sítio pode agregar apenas uma molécula adsorviva, todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente iguais e não há interações laterais entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir é usada para representar isotermas favoráveis e este modelo é representado pela Equação 7 (LANGMUIR, 1918).

(7)

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

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

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

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

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

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

**Tabela 2:** Favor de separação e tipo de isoterma.

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

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

### 3.8.2. Freundlich

A isoterma de Freundlich é baseada numa equação empírica, onde a adsorção ocorre em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor e pode ser representada pela Equação 9: (FREUNDLICH, 1907):

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

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

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

### 3.8.3. Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, combina elementos das equações de Freundlich e Langmuir e representa o equilíbrio de adsorção numa elevada faixa de concentrações. A equação 10 representa este modelo de isoterma (REDLICH e PETERSON, 1959).

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

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

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Adsorbatos

O adsorbato utilizado nesse trabalho foi o corante azul de metileno. Foram feitas soluções em diversas concentrações para a realização do estudo adsortivo, utilizando água deionizada (18,2 MΩ). Algumas informações sobre o reagente pode ser vista na Tabela 3.

**Tabela 3:** Informações sobre o reagente utilizado para as soluções aquosas de poluentes.

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Pureza	Validade
<b>Azul de metileno</b>	$C_{16}H_{18}N_3SCl_3 \cdot 3H_2O$	Synth	P.A.	06/07/2021

Fonte: Autora, 2018

Os valores da absorbância foram determinados pelo espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR 2700, as leituras foram realizadas no comprimento de onda de 665 nm. O comprimento de onda foi determinado por apresentar a banda de absorbância máxima. Os valores lidos da absorbância foram utilizados para construir a curva de calibração e posteriormente determinar as concentrações das soluções no decorrer do estudo adsortivo.

#### 4.1.2. Adsorvente

Para produzir os Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL), foram utilizados cloreto de magnésio hexahidratado, cloreto de alumínio hexahidratado e hidróxido de sódio. Os reagentes foram utilizados como recebido e todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (18,2 MΩ). Na Tabela 4 tem-se algumas informações sobre os reagentes utilizados para a produção dos HDL.

**Tabela 4:** Informações sobre os reagentes utilizados na síntese dos HDLs.

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Pureza	Validade
<b>Coreto de Magnésio</b>	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Synth	P.A.	11/10/2019
<b>Cloreto de Alumínio</b>	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Synth	P.A.	13/10/2019
<b>Hidróxido de Sódio micropérola</b>	NaOH	Synth	P.A.	06/10/2019

Fonte: Autora, 2018

Para suportar o HDL, foi utilizado o biocarvão proveniente de osso bovino, fabricado na empresa Bonechar. Algumas informações especificações do biocarvão de osso bovino estão disponíveis no site da empresa onde o mesmo foi obtido e podem ser vistas na Tabela 5:

**Tabela 5:** Informações sobre o biocarvão proveniente do osso bovino.

<b>Propriedade</b>	<b>Especificação</b>
<b>Carbono</b>	9 – 11%
<b>Cinza solúvel em ácido</b>	< 3%
<b>Cinza insolúvel</b>	0,7%
<b>Fosfato tricálcico</b>	70 – 76%
<b>Carbonato de cálcio</b>	7 – 9%
<b>Sulfato de cálcio</b>	0,1 – 0,2%
<b>pH</b>	8,5 – 9,5
<b>Área superficial específica total (BET N<sup>2</sup>)</b>	120 m <sup>2</sup> /g
<b>Área superficial do carbono</b>	50 m <sup>2</sup> /g
<b>Tamanho de poro</b>	7,5 – 60000 nm
<b>Volume de poro</b>	0,225 cm <sup>3</sup> /g
<b>Umidade</b>	< 5%
<b>Densidade Aparente</b>	0,60 – 0,70 g/cm <sup>3</sup>
<b>Dureza</b>	>80

Fonte: Adaptado BONECHAR, 2018

Para separação do carvão no diâmetro de partícula adequado utilizaram-se algumas peneiras granulométricas da marca GRANUTEST. O tamanho selecionado foi referente as partículas que passaram da peneira 28 mesh (0,59mm) e ficaram retidas na peneira de 32 mesh (0,50mm).

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1 Síntese de HDL/Biocarvão**

A síntese foi realizada segundo o método de coprecipitação apresentado por (Zhang et al., 2013<sup>a</sup>). Em folhas de alumínio foram pesados 3,62 gramas de cloreto de alumínio e 6,09

gramas de cloreto de magnésio, posteriormente essas massas foram transferidas para um béquer de 50 mL, onde foi adicionado 20 mL de água deionizada (18,2 M $\Omega$ ). Feito isso, a solução ficou sob agitação constante, com o auxílio de um agitador magnético, por 30 minutos, até completa dissolução das massas (MENEZES et al., 2014).

Em um béquer de 500ml foi pesado 1 grama do biocarvão onde foi adicionada a solução preparada anteriormente. Esses reagentes ficaram sob agitação e com o auxílio de uma bureta foi gotejada uma solução de hidróxido de sódio (3M), até a solução atingir o pH 10. O procedimento citou durou duas horas, onde, ao término deste, a solução ficou agitando por mais duas horas.

Em seguida a solução foi distribuída em tubos de plástico específico e seguiu para a centrífuga da marca PETROTEST, modelo PETROCEN 6-15H, onde permaneceu por cinco minutos à 3000 rotações por minuto. Esse procedimento foi repetido seis vezes e em cada uma delas a fase sólida foi lavada com água deionizada. Após as lavagens, o material foi colocado em placas de petri e seguiu para a estufa na marca FANEM, modelo ORION 515, onde permaneceu por 16 horas a 60°C. O compósito preparado para ser introduzido na estufa pode ser visto na Figura 7.

**Figura 7:** Compósito preparado para ser introduzido na estufa.



Fonte: Autora, 2018

Ao sair da estufa o material foi macerado com o auxílio do almofariz e do pistilo, e posteriormente peneirado até atingir uma granulometria inferior a 35 mesh.

Todo o procedimento descrito anteriormente foi repetido alterando-se apenas a proporção molar de cloreto de magnésio e alumínio, onde a princípio o composto foi sintetizado numa proporção molar de 2 mols de cloreto de magnésio, para 1 mol de cloreto de alumínio (2:1) e posteriormente foi repetido numa proporção de 3:1 e 4:1 (LI et al., 2016).

#### **4.2.2 Caracterização dos MgAl/HDL-Biocarvão**

Os materiais sintetizados, bem como o biocarvão puro, foram caracterizados através das seguintes técnicas: Adsorção de Nitrogênio pelos métodos de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) afim de determinar a área superficial e o diâmetro dos poros dos materiais, Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de modo a determinar as ligações químicas existentes nas amostras, difração de raios-X (DRX) para saber a estrutura cristalina do material e, por fim, Análise Termogravimétrica (TG/DTG) que indica a temperatura de degradação dos materiais, a determinação dos elementos presentes na amostra foi realizada via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e a análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micromeritics. As análises de FTIR foram realizadas num espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, onde os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante para a preparação da amostra. As pastilhas foram obtidas pela razão KBr/SBA-15=167, homogeneizadas em um almofariz. O DRX utilizado foi o equipamento da marca Shimadzu DRX-6000, enquanto que a análise térmica foi realizada em uma termobalança Shimadzu DTG 60H, com uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde a temperatura ambiente até  $900^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram acondicionadas em cadinhos de platina de  $70\text{ }\mu\text{L}$  e massa de aproximadamente 14 mg. Para obtenção da microanálise elementar e da micrografia utilizou-se microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X, da marca LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo Leo 440i para o MEV e 6070, para o caso do EDS. Para os espectros de raio X utilizou-se tensão de aceleração de 20 KV e corrente de feixe de 600 pA.

### 4.2.3 Estudos de adsorção

De modo a avaliar o poder de adsorção do poluente, pelos compósitos sintetizados foram realizados experimentos em banho finito na incubadora da marca SOLAR, modelo Shaker SL 222. A concentração inicial do azul de metileno foi de 100 ppm.

O efeito do pH da solução aquosa do poluente na adsorção foi estudado misturando 0,1 g do compósito produzido em 50 mL da solução de azul de metileno. Os ensaios foram realizados a 30 °C e foram testados os seguintes valores de pH: 2; 5,5; 7; 9,5 e 12. As misturas foram levadas para a incubadora e agitadas a 140 rpm durante 24 h. Passado esse tempo, as amostras foram centrifugadas e realizada a leitura da absorbância via espectrofotômetro.

A capacidade de adsorção do material sorvente ( $q_t$ ) em  $\text{mg.g}^{-1}$  foi determinada por meio da Equação 11, onde  $C_0$ ,  $C_e$  e  $C_t$  são as concentrações em  $\text{mg.L}^{-1}$  da solução no início, no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.  $W$  é a massa em g de adsorvente utilizado e  $V$  é o volume da solução em litros.

A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) foi calculada pela Equação 12 (WEBER; FOLETTO; MEILI, 2013), enquanto que a eficiência de remoção em porcentagem foi calculada com base na Equação 13.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (12)$$

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (13)$$

A cinética de adsorção do poluente nas amostras dos compósitos foi examinada misturando 0,1 g de massa de agente adsorvente em 50 mL de solução aquosa de azul de metileno. Com o pH já escolhido através dos testes de adsorção realizados. A mistura foi colocada na incubadora a 140 rpm e foram retiradas alíquotas da solução aquosa em diferentes tempos: 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 240 minutos. Essas alíquotas foram centrifugadas de modo a garantir que nenhum sólido estivesse presente e, posteriormente tiveram suas absorbâncias lidas.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998, 1999, 2000), expressos nas Equações 14 e 15 respectivamente, foram utilizados para ajustar os dados experimentais de adsorção.

$$qt = qe(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (14)$$

$$qt = \frac{k_2 t qe^2}{(1 + k_2 t qe)} \quad (15)$$

Onde  $k_1$  e  $k_2$ , são constantes cinéticas de adsorção de primeira e segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$  e  $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) respectivamente,  $qt$  e  $qe$  são a quantidade de adsorvente adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente.

As isotermas de adsorção foram determinadas de forma semelhante as cinéticas. Foram misturados 0,1 g do compósito em 50 mL de solução aquosa do azul de metileno, em concentrações que variaram de 5 a 700 ppm. Foram testadas três temperaturas (30, 40 e 50°C), numa rotação de 140 rpm, por 2 h. Após esse tempo, as amostras foram filtradas e a absorbância foi determinada via espectrofotômetro (PAZ et al., 2013).

Os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959), representados nas Equações 16, 17 e 18 respectivamente, foram utilizados para isotermas de adsorção do corante

$$qe = \frac{ceQk_l}{1+(cek_l)} \quad (16)$$

$$qe = k_f ce^{1/n_f} \quad (17)$$

$$qe = \frac{cek_{rp}}{(1+a_{rp}ce^{b_{rp}})} \quad (18)$$

Onde  $Q$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg/g}$ ),  $k_l$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $k_f$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $^{-1/n_f}$ ,  $1/n_f$  é o fator de heterogeneidade,  $k_{rp}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $a_{rp}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) $^{b_{rp}}$  e  $b_{rp}$  são constantes de Redlich-Peterson.

#### 4.2.4 Regeneração do agente adsorvente

Com o objetivo de verificar se o agente adsorvente apresenta uma boa performance de restituição de sua capacidade adsortiva, foram realizados estudos de regeneração utilizando, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) como agentes no processo de dessorção. A adsorção do poluente pelos compósitos foi realizada misturando 0,1 g do agente adsorvente, a 50 mL da solução aquosa do corante azul de metileno (100 ppm). A mistura descrita seguiu

num erlenmayer para agitação a 140 rpm por 2 horas, na temperatura de 30 °C, posteriormente a solução foi centrifugada e a fase líquida teve sua absorbância medida, já a parte sólida foi lavada e posteriormente seca em uma estufa a 60 °C.

Com o material seco foi adicionado 20 mL da solução de metanol e novamente ficou sob agitação por uma hora a 140 rpm. Feito isso a solução foi centrifugada e amostra foi, mais uma vez lavada e seca. O material sólido foi reutilizado para outro ensaio de adsorção, esse procedimento foi repetido por seis vezes. Também foi utilizada uma solução de cloreto de sódio 0,5 M, para os testes de regeneração que foram realizados de forma semelhante ao metanol, como visto anteriormente (PAVAN et al., 2008; MACHADO et al., 2011; PROLA et al., 2013; SILVEIRA et al., 2014).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização dos materiais

A composição química dos materiais sintetizados, foi determinada através de análise elementar e está apresentada na Tabela 6.

**Tabela 6:** Composição elementar do biocarvão de osso bovino e dos compósitos produzidos.

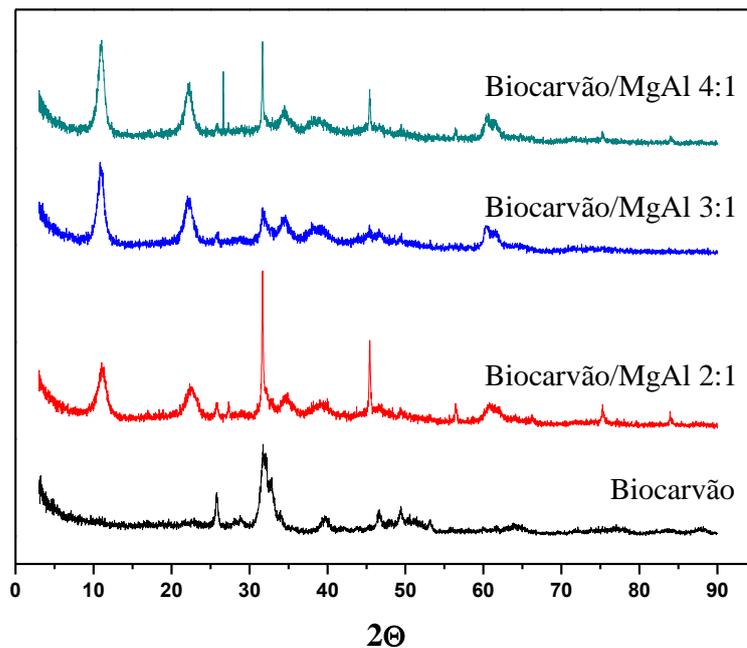
ELEMENTOS	Biocarvão/MgAl	Biocarvão/MgAl	Biocarvão/MgAl
	2:1	3:1	4:1
<b>O</b>	54,67%	55,83%	50,61%
<b>Na</b>	1,86%	0,59%	0,83%
<b>Mg</b>	11,31%	16,38%	22,91%
<b>Al</b>	9,06%	9,19%	8,02%
<b>P</b>	2,4%	2,37%	0,32%
<b>Cl</b>	15,73%	8,89%	15,55%

Fonte: Autora, 2018

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar que a quantidade de magnésio presente nas amostras está diretamente relacionada ao aumento da proporção molar em que os compósitos foram sintetizados, nesta mesma análise é possível notar que a quantidade de alumínio presente nas amostras se manteve no mesmo nível, como esperado, pois na síntese dos compósitos apenas a quantidade de magnésio é alterada e a quantidade de alumínio se mantém constante. Dessa forma, a partir da análise de EDS confirmou-se que com o aumento das proporções Mg:Al, 2:1, 3:1 e 4:1, houve aumento na quantidade de Mg (11,31%, 16,38% e 22,91%, respectivamente) e que a quantidade de alumínio manteve-se praticamente constante (9,06%, 9,19% e 8,02%, respectivamente).

A Figura 8 apresenta os difratogramas (DRX) do carvão proveniente de osso bovino puro e dos compósitos sintetizados impregnados com MgAl, as análises de DRX foram realizadas na faixa de 0 a 90° para todas as amostras, a fim de verificar a ocorrência de formação da fase dos materiais tipo hidralcita.

**Figura 8:** Difração de raio X do biocarvão puro e dos compósitos produzidos com HDL.



Fonte: Autora, 2018

Observa-se que há presença de pouca cristalinidade nos carvões, e essa cristalinidade é decorrente das cinzas, principal resíduo gerado da degradação de material carbonáceo. As cinzas do carvão por sua vez são compostas principalmente por sílica, alumínio, ferro, potássio e cálcio, elementos que pertencem às fases quartzo, microlínio e caulinita encontrados nos carvões (NASCIMENTO, 2015).

As condições de operação da pirólise, tais como temperatura, tempo de residência, assim como também a origem da biomassa, afetam a composição do carvão. No entanto, as fases cristalinas encontradas no carvão do osso bovino são semelhantes às fases encontradas por Viana (2013), o qual utilizou a técnica de DRX para caracterizar as fases cristalinas encontradas no carvão derivado do lodo de esgoto. As fases encontradas e suas respectivas composições foram as seguintes: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) entre 20-40°; microlínio ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ) entre 30-40°, dolomita ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CO}_2$ ) e caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) entre 40-60°. As fases citadas permanecem nos compósitos produzidos.

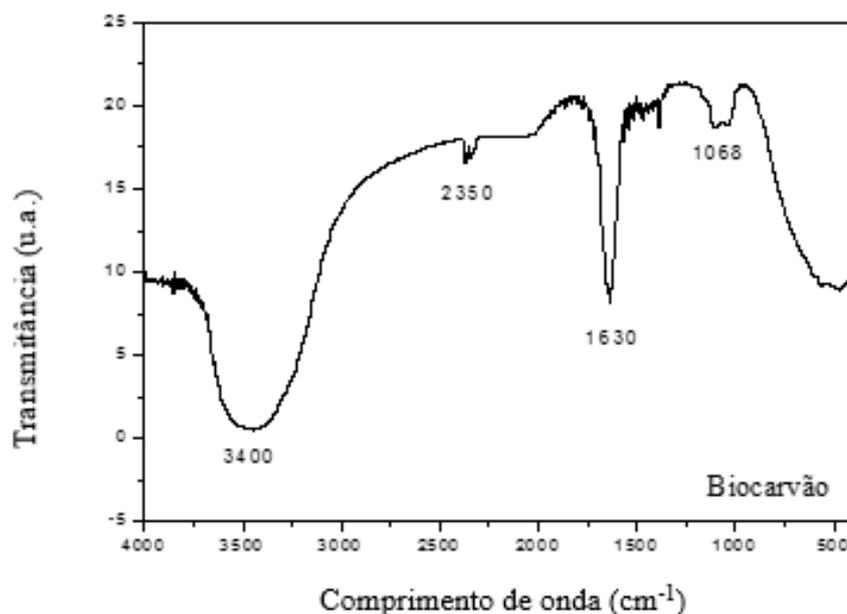
A impregnação dos HDLs formados pelos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na superfície do biocarvão pode ser afirmada pela presença de picos característicos entre 5-15°, picos estes, ausentes no biocarvão puro, indicando que o método de síntese proporcionou a formação da estrutura desejada. O DRX das amostras contendo MgAl mostra picos característicos dos

hidróxidos duplo lamelares em conformidade com os dados obtidos por Aguiar, 2012 (MILAGRES, 2015; AGUIAR, 2012).

Os padrões de difração apresentados correspondem a formação de hidróxidos duplo lamelares com estrutura hexagonal e sugerem que os hidróxidos foram sintetizados com alto grau de cristalização, pois nesse tipo de material o pico de difração entre 5-15° apresenta maior intensidade, indicando que o material apresenta boa cristalinidade e organização estrutural (ZHAO et al., 2011a).

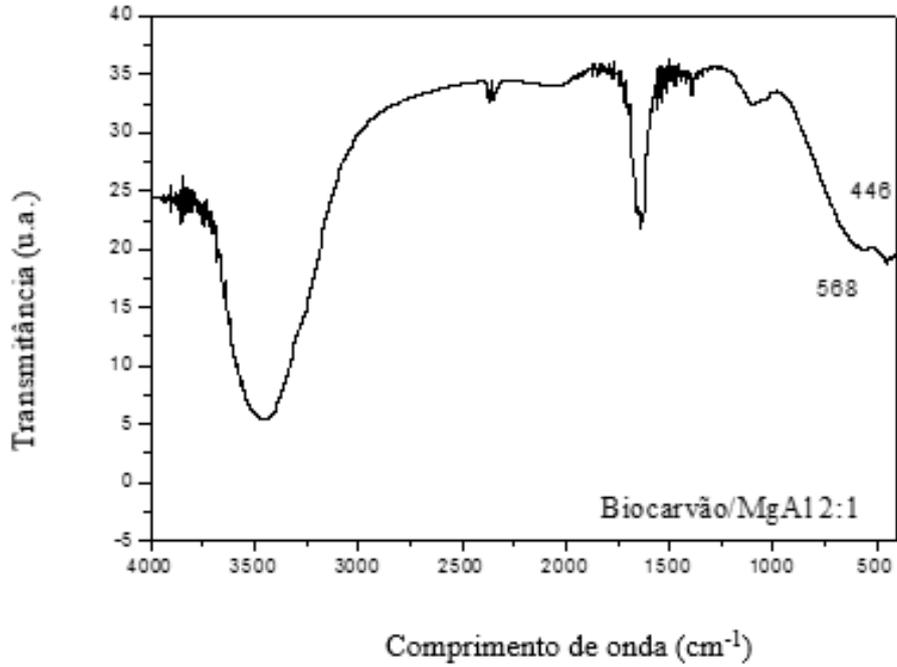
Com a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizada nos materiais, foi possível identificar as principais bandas de absorção das amostras, conforme indicado nas Figuras 9, 10, 11 e 12.

**Figura 9:** Espectro da região de infravermelho do biocarvão de osso bovino.



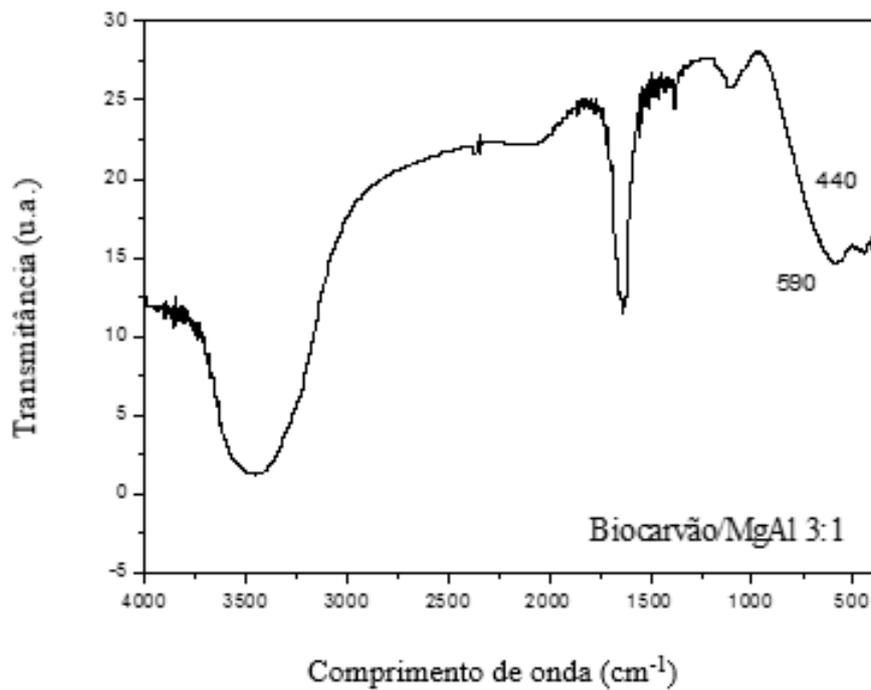
Fonte: Autora, 2018

**Figura 10:** Espectro da região de infravermelho do composto biocarvão/MgAl 2:1.



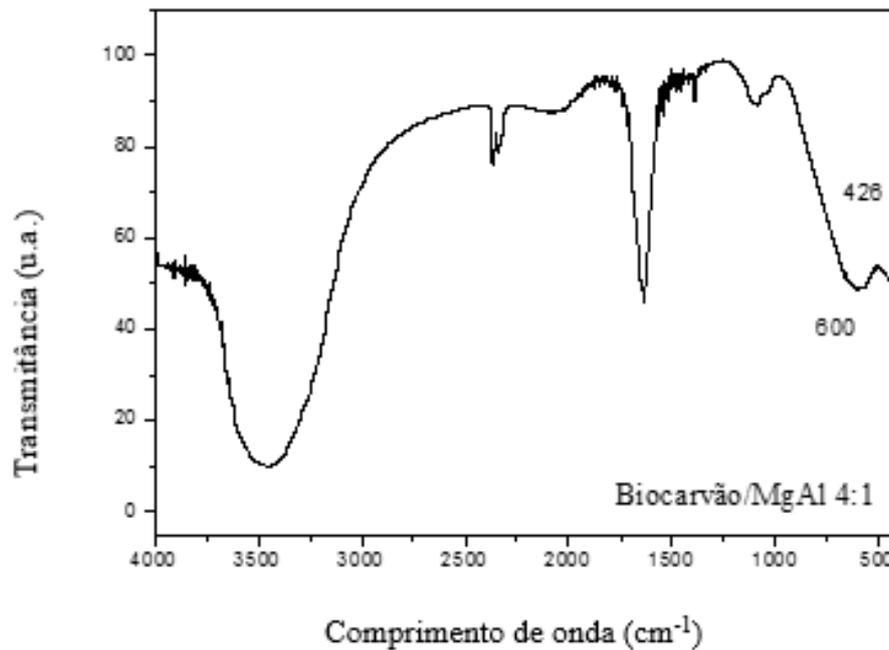
Fonte: Autora, 2018

**Figura 11:** Espectro da região de infravermelho do composto biocarvão/MgAl 3:1.



Fonte: Autora, 2018

**Figura 12:** Espectro da região de infravermelho do compósito biocarvão/MgAl 4:1.



Fonte: Autora, 2018

As bandas verificadas em 3400 e 1640 cm<sup>-1</sup>, são características de vibrações de alongamento O-H (νOH) e vibrações de alongamento e flexão H-O-H (flexão de δH<sub>2</sub>O) dos grupos hidroxila dos compósitos e/ou da água adsorvida e/ ou interlamelar do sorvente. As bandas localizadas em 2360 cm<sup>-1</sup>, aparentemente são devido ao fundo de CO<sub>2</sub> do sistema de medição. As bandas localizadas em torno de 1100 cm<sup>-1</sup> são vibrações referentes ao alongamento Al-OH, na região entre 500 e 800 são observados picos de vibrações referentes aos M-O ou M-O-M, caracterizando as ligações entre os cátions e o oxigênio, os picos existentes entre 500-800 cm<sup>-1</sup>, incluindo 568, 590, 600 cm<sup>-1</sup>, foram atribuídos as vibrações de alongamento da banda Al-O ou Mg-O. Os picos em torno de 450 cm<sup>-1</sup>, incluindo 426, 438 e 447 cm<sup>-1</sup>, são típicos de ligações Al-OH ou Mg-OH (FROST; KLOPROGGE, 1999).

Os resultados das propriedades texturais determinados a partir das medidas de adsorção de N<sub>2</sub> estão apresentados na Tabela 7. Nesta tabela estão listados os valores da área superficial (S<sub>BET</sub>), diâmetro dos poros de dessorção (D<sub>BJH</sub>), volume dos poros na dessorção (V<sub>BJH</sub>) e volume dos microporos (V<sub>micro</sub>).

**Tabela 7:** Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (método BET) para o biocarvão de osso bovino e para os compósitos produzidos com HDL.

	$S_{BET}$	$D_{BJH}$	$V_{BJH}$	$V_{micro}$
<b>Biocarvão</b>	94,3867	8,3212	0,2353	0,2397
<b>Biocarvão/ MgAl 2:1</b>	46,4306	8,0059	0,1167	0,1251
<b>Biocarvão/ MgAl 3:1</b>	59,6286	4,7371	0,0963	0,0993
<b>Biocarvão/ MgAl 4:1</b>	151,2591	3,5135	0,2003	0,1989

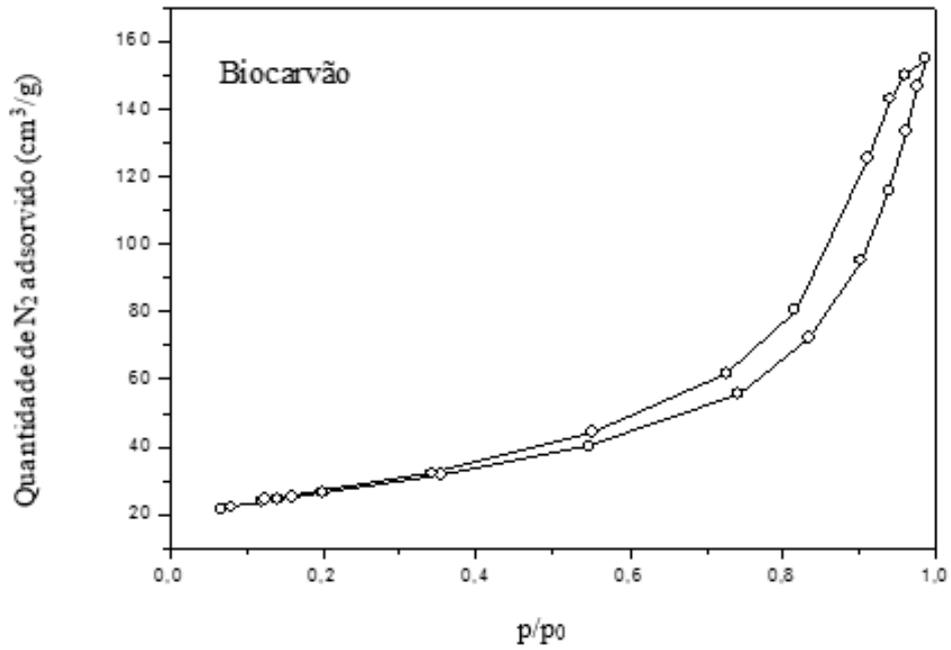
$S_{BET}$ : Área pelo método BET;  $D_{BJH}$ : diâmetro dos poros na dessorção;  $V_{BJH}$ : volume dos poros na dessorção e  $V_{micro}$ : volume de microporos.

Fonte: Autora, 2018

Nesta análise é possível observar que de modo geral com o aumento da proporção de magnésio temos o aumento da área superficial e conseqüentemente a diminuição do volume e diâmetros dos poros, isso ocorre provavelmente devido ao fato das lamelas do hidróxido duplo lamelar ficarem suportadas nos poros do biocarvão, fazendo com que os mesmos diminuíssem de tamanho, aumentando a área superficial das amostras. O compósito sintetizado na proporção 4:1 difere dos demais resultados, isso provavelmente deve ter ocorrido devido ao excesso de magnésio utilizado na síntese, causando o aumento exagerado da área superficial.

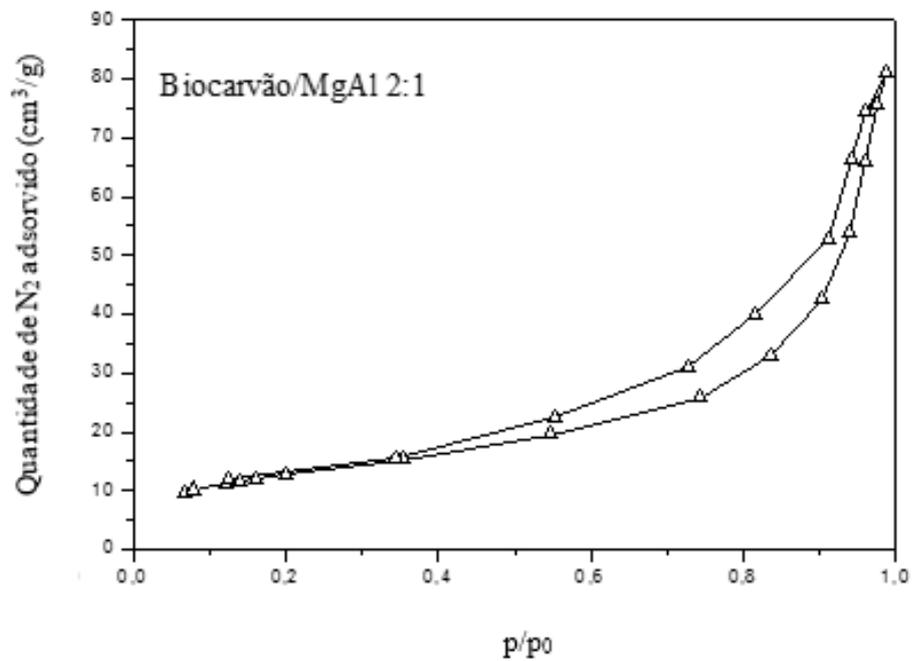
Com os resultados da técnica de adsorção, foi possível construir as chamadas isotermas de adsorção, a qual revelam detalhes sobre as características do material, Figuras 13, 14, 15 e 16.

**Figura 13:** Curva de adsorção/dessorção do biocarvão de osso bovino.



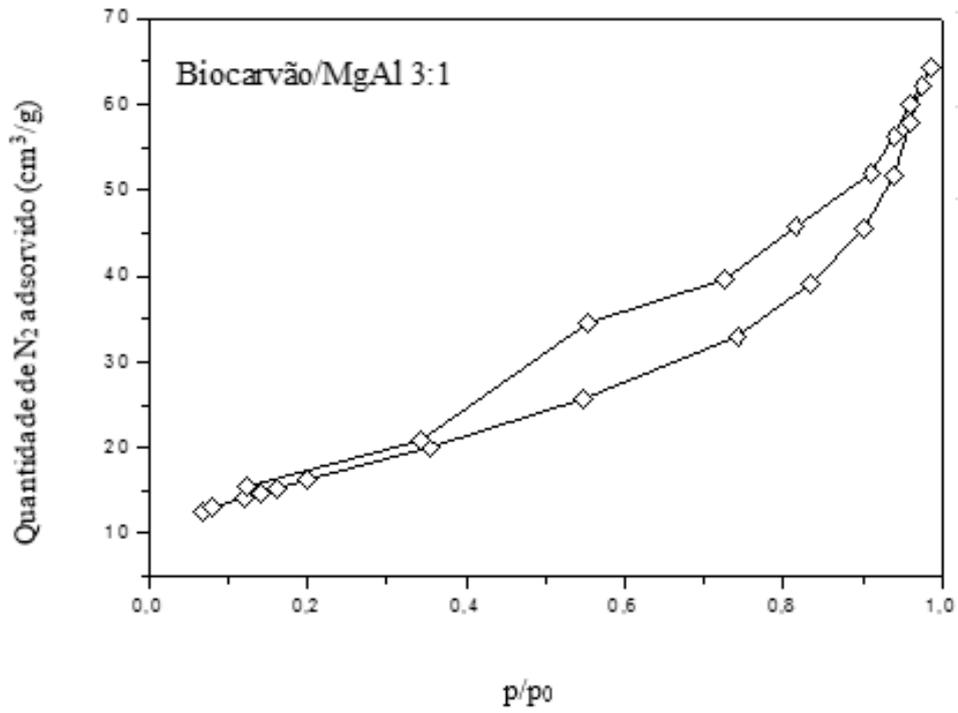
Fonte: Autora, 2018

**Figura 14:** Curva de adsorção/dessorção do composto biocarvão/MgAl 2:1.



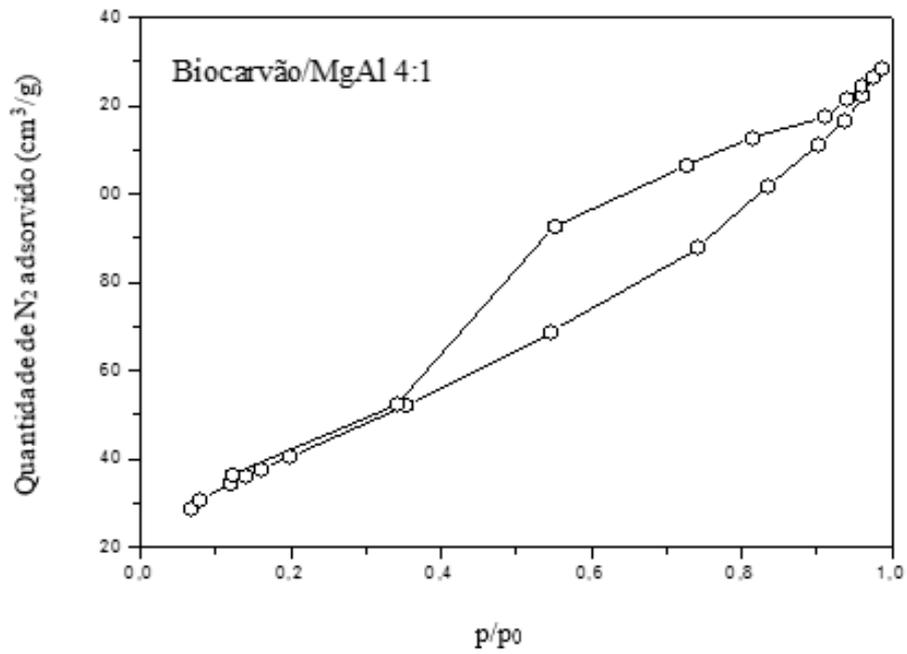
Fonte: Autora, 2018

**Figura 15:** Curva de adsorção/dessorção do compósito biocarvão/MgAl 3:1.



Fonte: Autora, 2018

**Figura 16:** Curva de adsorção/dessorção do compósito biocarvão/MgAl 4:1.



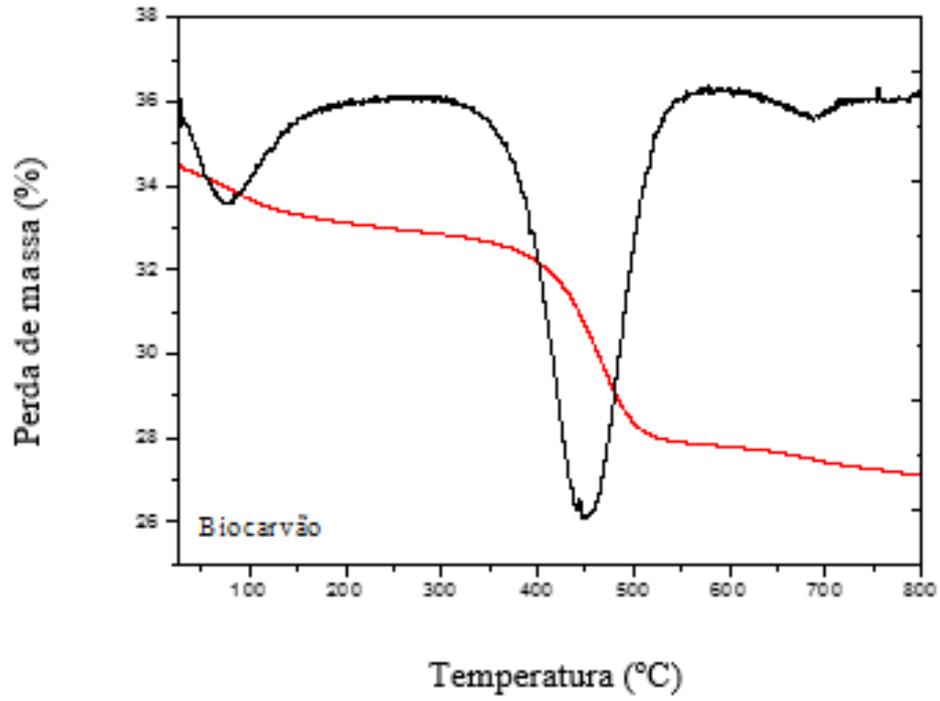
Fonte: Autora, 2018

A construção da isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois seu formato revela detalhes sobre as características do material. De acordo com a IUPAC (international union of pure and applied chemistry), existem seis tipos de isotermas, por comparação dos formatos das isotermas podemos afirmar que todos os materiais estudados são do tipo IV. A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histerese, os materiais estudados são do tipo H1, caracterizada por poros em formato de placas paralelas. A histerese ocorre quando a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, este fenômeno pode ser explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação dos capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas IUPAC (1985).

Estas características estão relacionadas a materiais com poros de seção transversal, cilíndrico ou hexagonal, onde os adsorventes são mesoporosos (2 e 50 nm). Nas isotermas do tipo IV existem três regiões distintas, na primeira região a adsorção ocorre em monocamadas sobre a superfície externa e interna do material, sobre a adsorção em monocamadas começa a se desenvolver multicamadas de nitrogênio em pressões relativamente altas, caracterizando a segunda região, em seguida ocorre um aumento repentino e íngreme da quantidade de nitrogênio que é adsorvido na amostra, caracterizando a terceira região. A inclinação acentuada para valores pequenos da razão  $P/P_0$  indica a presença de microporos associados aos mesoporos, fato confirmado com os dados apresentados na tabela, as inflexões em torno de  $P/P_0$  entre 0,5 e 0,8 confirmam as características estruturais dos poros (NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2010; AGUIAR, 2012).

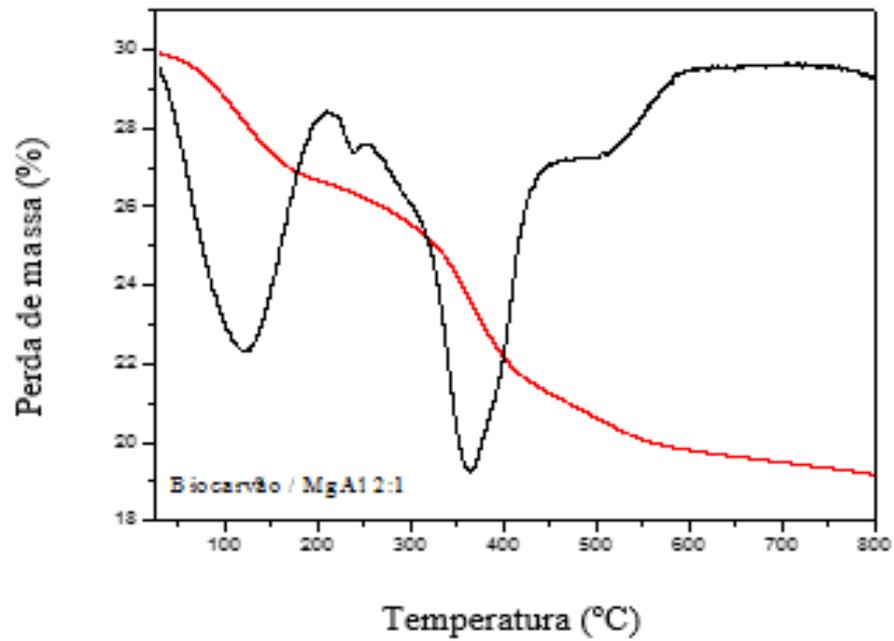
Analisando as curvas de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), mostradas nas Figuras 17, 18, 19 e 20 foi possível identificar as faixas de decomposição dos compósitos. De modo geral, os HDL's contendo cloreto como ânion interlamelar apresentam três etapas de decomposição (KAMEDA; TAKEUCHI; YOSHIOKA, 2008). Três picos endotérmicos foram encontrados a partir da análise, a primeira perda de massa ocorre em torno de 100 °C e está associada a decomposição das moléculas de água interlamelares e adsorvida no composto. As outras etapas entre 300 e 500 °C, são referentes a desidroxilação estrutural e a conseqüente perda da estrutura lamelar, acompanhada pela formação de HCl (CHOUDARY et al., 2002; ISLAM, PATEL, 2009).

**Figura 17:** Análise térmica do biocarvão de osso bovino.



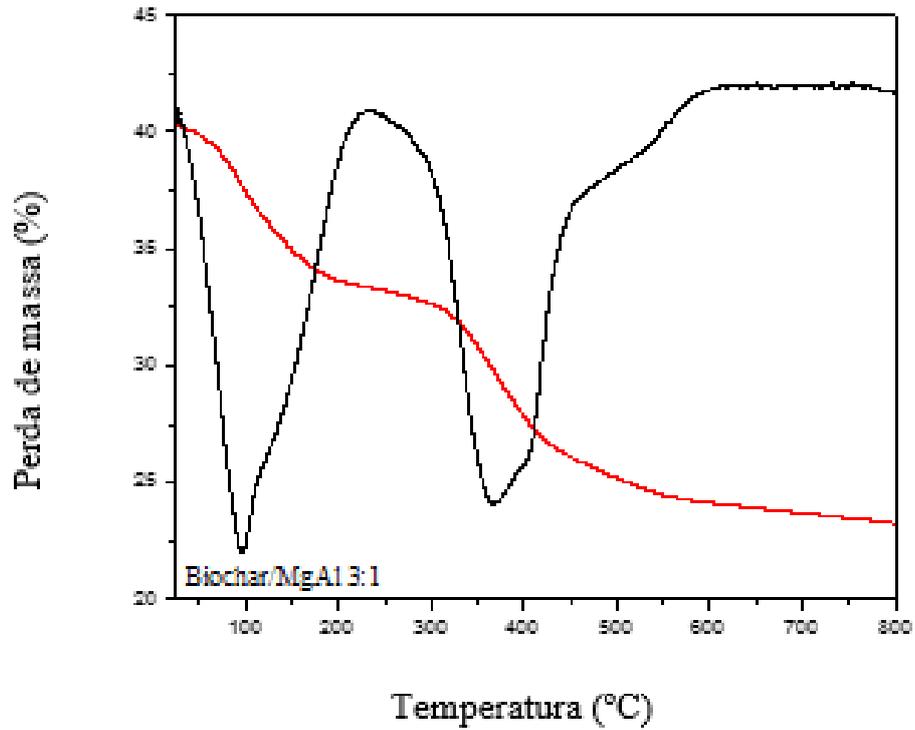
Fonte: Autora, 2018

**Figura 18:** Análise térmica do compósito biocarvão/MgAl 2:1.



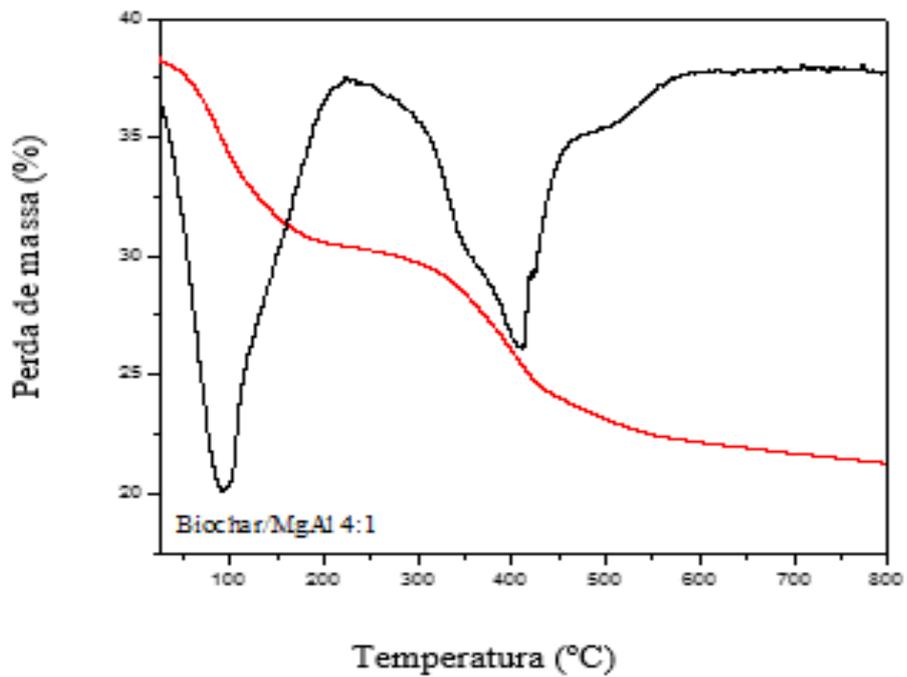
Fonte: Autora, 2018

**Figura 19:** Análise térmica do compósito biocarvão/MgAl 3:1.



Fonte: Autora, 2018

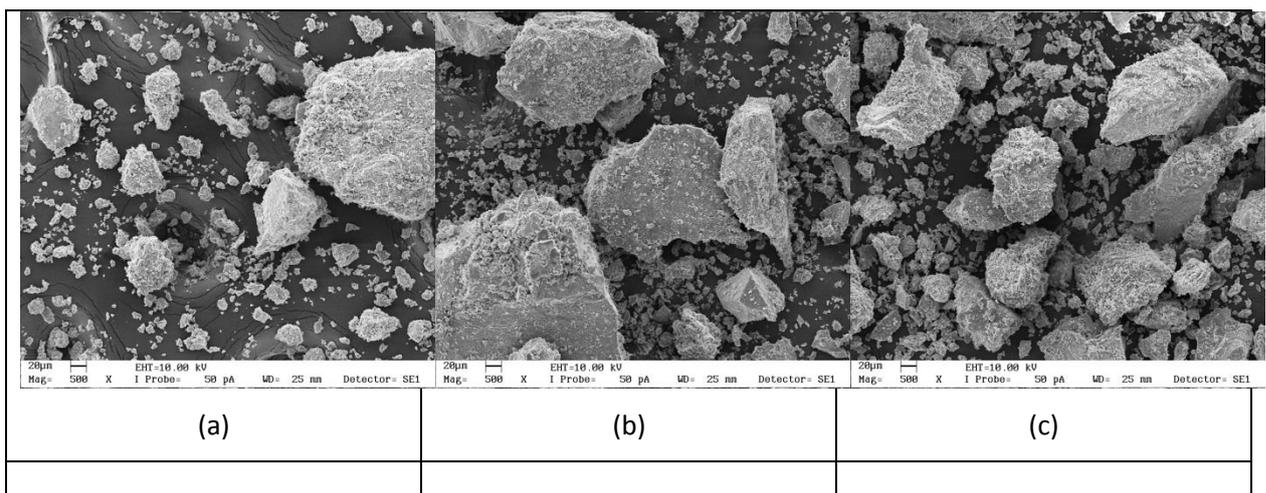
**Figura 20:** Análise térmica do compósito biocarvão/MgAl 4:1.



Fonte: Autora, 2018

A morfologia dos materiais foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21, é possível observar uma boa distribuição das partículas dos HDLs na superfície do biocarvão proveniente de osso bovino, o que ocasiona o aumento na área superficial, e a ocupação dos poros do carvão, reduzindo, desta forma o volume dos poros, confirmando que houve a formação do compósito.

**Figura 21:** Microscopia Eletrônica de Varredura (500x): (a) biocarvão/MgAl 2:1; (b) biocarvão/MgAl 3:1 (c) biocarvão/MgAl 4:1



Fonte: Autora, 2018

## 5.2. Estudo de adsorção para o azul de metileno

### 5.2.1. Efeito inicial do pH

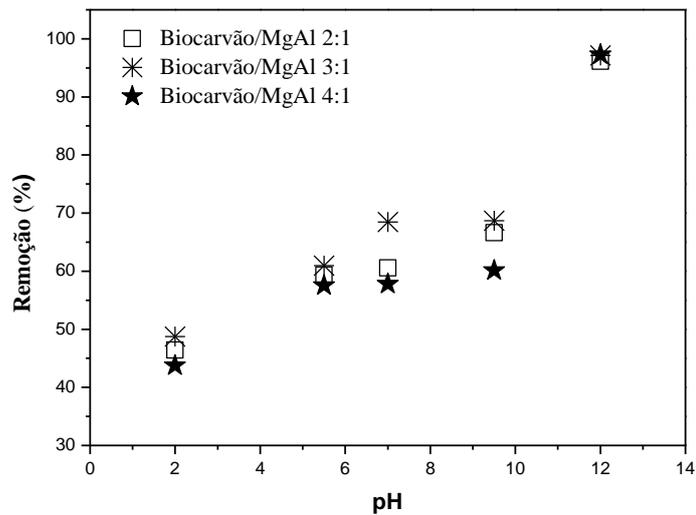
Nesse trabalho, o efeito do pH inicial da solução do corante azul de metileno foi avaliado numa faixa de 2 a 12, para o corante numa concentração de 100ppm a 30°C, durante 24 horas numa rotação de 140 rpm e os resultados são apresentados na Figura 15.

É possível observar que, para todas as proporções de HDL impregnados na superfície do biocarvão, mais de 95% do corante foram adsorvidos na superfície do compósito quando utilizado pH 12. O pH interfere no grau de dissociação do corante e em pH's inferiores a 4.0 ocorre a dissolução do HDL. Além disso é possível observar que não há uma diferença considerável na adsorção em pH 12 nas amostras estudadas, onde a proporção de Mg e Al são diferentes. É possível observar que há um rápido crescimento na adsorção com o aumento do pH. Segundo Zhao et al. (2011) o aumento acentuado da adsorção com relação ao aumento do

pH pode ser atribuído a carga superficial e a disponibilidade de locais de ligação apresentados na superfície dos compósitos, característica essa herdada dos HDLs (ZHAO et al., 2011b)

Na Figura 22 pode-se observar que em pH inferior a 4.0 ainda há a remoção do corante em percentuais acima de 40% para os compósitos. Neste caso, é provável, que a adsorção ocorre em maior parte na superfície do carvão remanescente do compósito, devido à dissolução do HDL suportado (LI et al., 2009) (MITTAL et al., 2010) (TAN et al., 2016a) (ZHAO et al., 2011b)

**Figura 22:** Remoção (%) do azul de metileno pelos compósitos produzidos em função do pH do corante.



Fonte: Autora, 2018

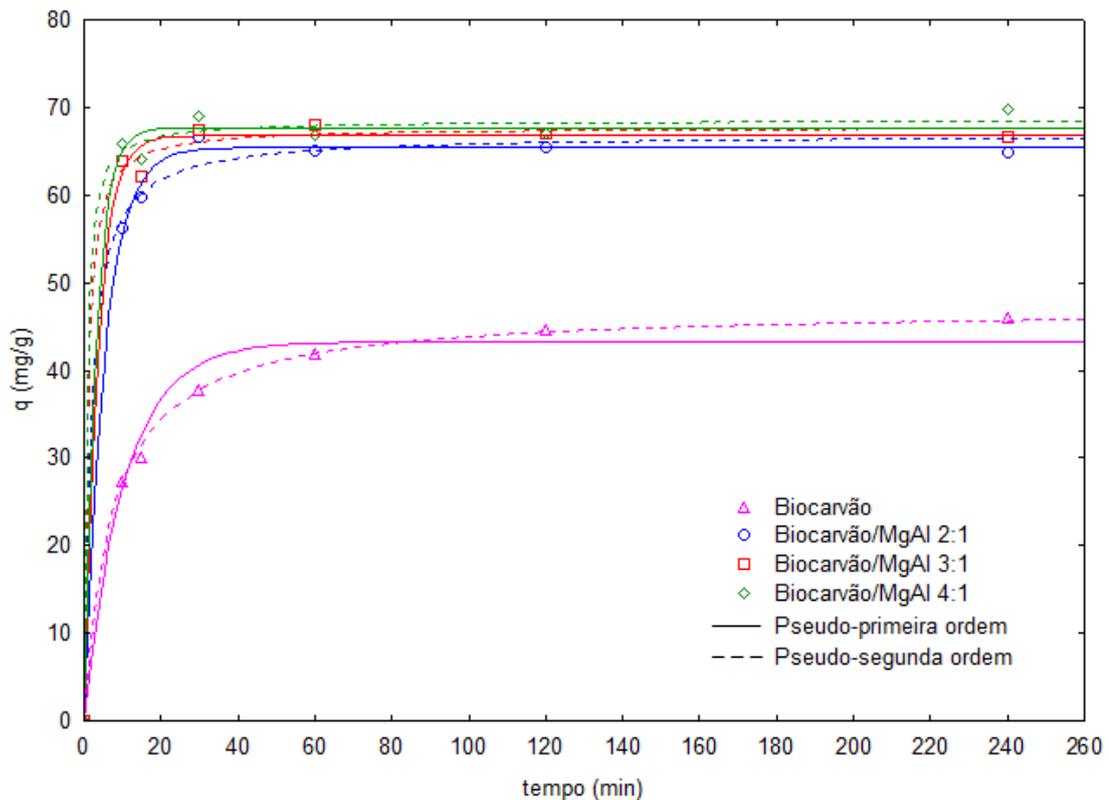
### 5.2.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um dos fatores mais importantes na avaliação da eficiência de um adsorvente, a mesma é utilizada com o intuito de determinar o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo necessário para que o corante azul de metileno seja adsorvido na superfície do material em estudo. A Figura 23 apresenta os dados experimentais obtidos e os ajustes cinéticos realizados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na sua forma não linear.

Pode-se observar que os compósitos conseguem adsorver uma maior quantidade de corante se comparado ao biocarvão puro, isso acontece provavelmente devido a maior

capacidade de troca iônica dos hidróxidos duplo lamelares, também é notável que o aumento da proporção de magnésio é diretamente proporcional ao aumento da taxa de adsorção, isso deve ocorrer devido a presença de uma maior quantidade de cátions livres. Outro fato que deve ser levado em consideração ao analisar a figura é que a adsorção de azul de metileno realizada pelos compósitos entra em equilíbrio um pouco mais rápido se comparado ao biocarvão puro e independe das frações molares de MgAl utilizadas na síntese, sendo para os compósitos em torno de 20 minutos e para o biocarvão puro 60 minutos. O curto período de tempo indica uma boa eficiência dos compósitos sintetizados, na remoção dos corantes (RUTHVEN, 1984).

**Figura 23:** Dados experimentais do biocarvão de osso bovino e dos compósitos produzidos com HDL ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autora, 2018

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados na Tabela 8. É possível observar que para todas as amostras o modelo de PSO foi que apresentou melhor ajuste quando comparado ao modelo de PPO, com valores de  $q_{\text{experimental}}$  e  $q$  calculado bem próximos, os menores valores de erro médio relativo (ARE) e maiores valores do coeficiente de correlação  $R^2$  (YAN et al.,

2010). Embora os modelos estudados não descrevam o mecanismo de adsorção, os dois assumem que a força motriz que ocasiona a adsorção é a diferença entre a concentração média da fase sólida e a concentração de equilíbrio. Desta forma, a taxa de adsorção seria proporcional à força motriz para o modelo PPO e proporcional ao quadrado da força motriz para o modelo PSO. Assim, os resultados dos ajustes dos modelos corroboram com o observado experimentalmente, onde a adsorção realizada pelos compósitos foi muito mais rápida que no biocarvão puro (CHANG; JUANG, 2004; YANG; AL-DURI, 2005).

Finalizados os testes de cinética, foi possível avaliar que os materiais impregnados na proporção de 3:1 e 4:1 não mostraram eficiência de remoção muito superior ao 2:1. Por conta disso, para os testes da influência de temperatura e concentração foram utilizados apenas o compósito biocarvão/MgAl 2:1.

**Tabela 8:** Parâmetros cinéticos das amostras de biocarvão puro e dos compósitos produzidos.

Modelo	Biocarvão	Biocarvão/MgAl	Biocarvão/MgAl	Biocarvão/MgAl
		2:1	3:1	4:1
<b>q<sub>e</sub>experimental</b>	<b>46,123</b>	<b>65,600</b>	<b>67,352</b>	<b>68,244</b>
<b>PPO</b>				
q1 (mg g <sup>-1</sup> )	43,330	65,448	65,983	67,697
k1 (min <sup>-1</sup> )	0,094	0,187	0,610	0,323
R <sup>2</sup>	0,987	0,999	0,996	0,998
ARE (%)	6,376	1,183	2,187	1,893
<b>PSO</b>				
q2 (mg g <sup>-1</sup> )	47,195	66,970	67,135	68,590
k2 (min <sup>-1</sup> )	0,003	0,009	0,036	0,026
R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,998	0,998
ARE (%)	1,590	1,538	1,517	1,780

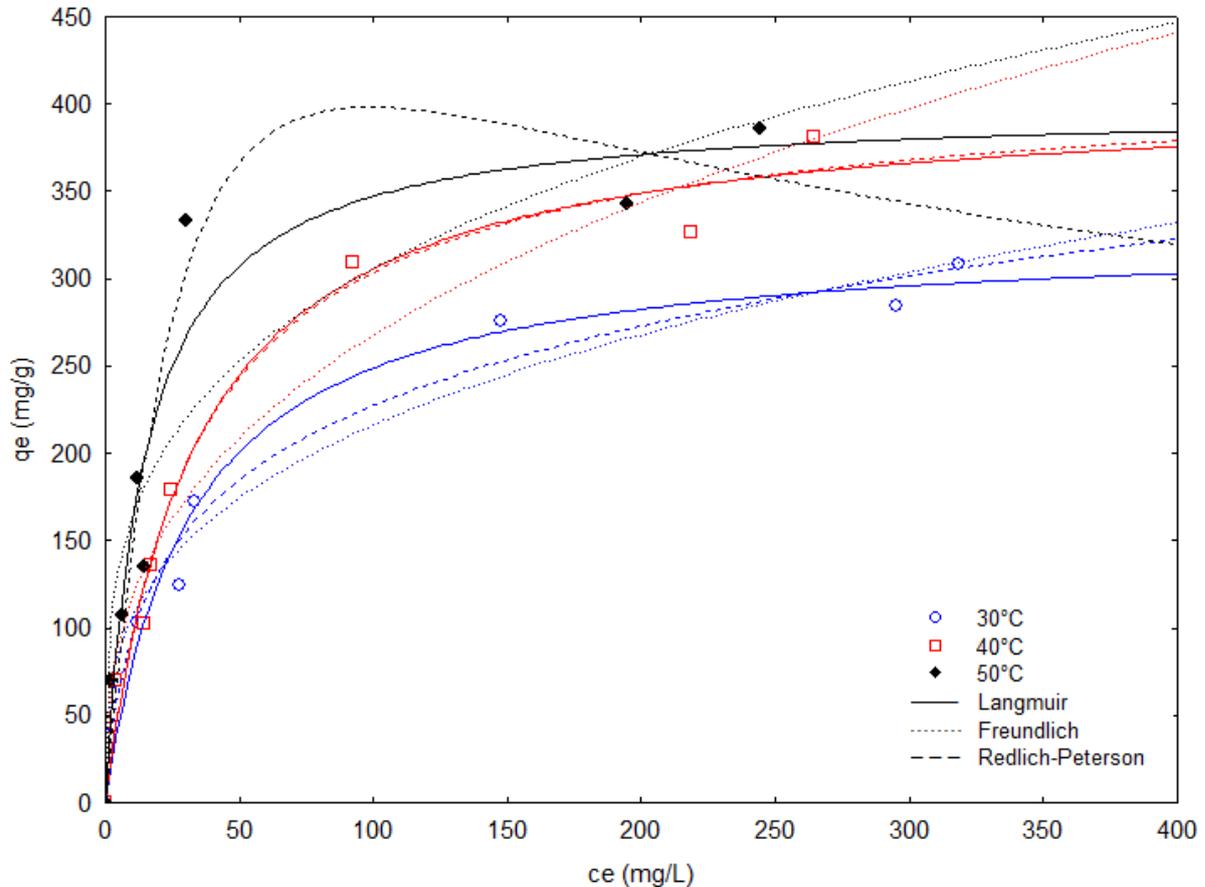
Fonte: Autora, 2018

### 5.2.3. Isotermas de adsorção

A obtenção da isoterma de adsorção permite estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente. As isotermas de adsorção do azul de metileno no compósito biocarvão/MgAl 2:1, bem como os ajustes realizados, utilizando os

modelo isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson na sua forma não linear à 30, 40 e 50 °C são demonstradas na Figura 24.

**Figura 24:** Isotermas de adsorção do azul de metileno a amostra de 2:1 MgAl/Biocarvão, ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.



Fonte: Autora, 2018

É possível observar na Figura 24 que os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson descreveram bem a isoterma de sorção, porém de acordo com os valores de  $R^2$ , o modelo de Redlich-Peterson apresentou valores ligeiramente melhores, além de possuir o menor valor de erro médio relativo (ARE) numa temperatura de 40°C, esse e outros parâmetros estão expostos na Tabela 9. Os valores de  $Q$  obtidos a partir do modelo de Langmuir foram  $326,85 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $406,47 \text{ mg g}^{-1}$  e  $398,76 \text{ mg g}^{-1}$  para 30, 40 e 50 °C, respectivamente, os valores correspondentes a  $R_L$  estão todos entre 0 e 1, confirmando que as isotermas são favoráveis. É possível observar que o aumento da temperatura gera um acréscimo na quantidade do corante azul de metileno adsorvida pelo compósito sintetizado, conforme os dados encontrados por (ZHAO et al., 2011b), indicando que o processo possui

características endotérmicas (MITTAL; MAITY; RAY, 2015) (MITTAL; MAITY; SINHA, 2015).

Os valores obtidos de quantidade adsorvida são superiores a inúmeros reportados na literatura, mas equivalente principalmente a nanomateriais e carbonos mesoporosos: 61,3 mg g<sup>-1</sup>, para biocarvão de osso de porco tratado com 1,0 mmol g<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (IRIARTE-VELASCO et al., 2016), 11,940 mg g<sup>-1</sup> para o caso do compósito de biocarvão a base de bagaço e montmorilonita (YAO et al., 2014) e 36,4 mg g<sup>-1</sup> para a fibra de Ouricuri (SILVA et al., 2017).

A isoterma de Redlich-Peterson incorpora características das isotermas de Langmuir e Freundlich, onde em baixas concentrações de adsorvato o sistema se comporta como a isoterma de Freundlich (adsorção em multicamadas) e em altas concentrações, se comporta como isoterma de Langmuir (adsorção em monocamadas), dessa forma pode –se afirmar que a isoterma de Redlich-Peterson representa o equilíbrio de adsorção numa ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido a sua versatilidade (HAMDAOUI *et al.* 2007).

**Tabela 9:** Parâmetros isotérmicos do compósito Biocarvão/MgAl 2:1, ajustado pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

<b>Modelo</b>	<b>30 °C</b>	<b>40 °C</b>	<b>50 °C</b>
<b>LANGMUIR</b>			
Q	326,85	406,47	398,76
K <sub>L</sub>	0,0319	0,0303	0,0672
R <sub>L</sub>	0,5109	0,5238	0,3315
R <sup>2</sup>	0,964	0,981	0,931
ARE (%)	21,03	10,37	16,37
<b>FREUNDLICH</b>			
XF	3,2337	2,7813	3,6533
KF	52,084	51,173	86,724
R <sup>2</sup>	0,974	0,964	0,875
ARE (%)	13,66	10,54	20,113
<b>REDLICH-PETERSON</b>			
K <sub>R</sub>	25,601	12,769	16,757

$A_R$	0,2677	0,0351	0,0073
$\beta$	0,7916	0,9801	1,3186
$R^2$	0,969	0,981	0,943
ARE (%)	17,64	10,41	18,37

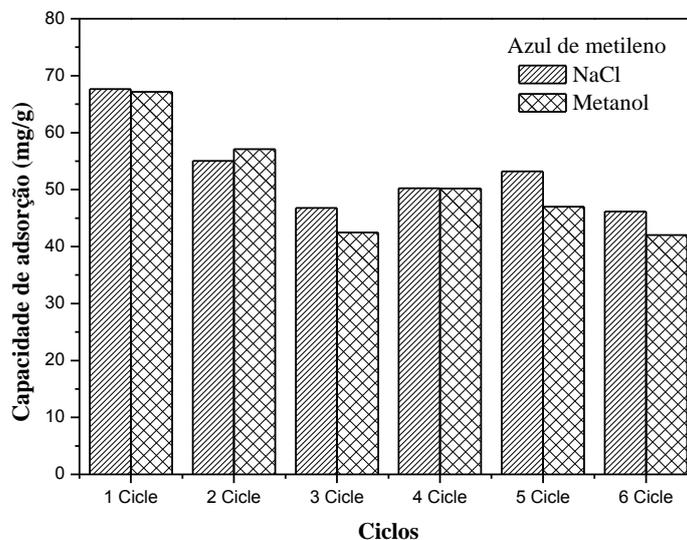
Fonte: Autora, 2018

#### 5.2.4. Ensaio de dessorção

Os resultados dos testes de regeneração para o metanol e cloreto de sódio, na superfície do compósito biocarvão/ MgAl 2:1 estão apresentados na Figura 25. Foram feitos seis ciclos de adsorção/ dessorção, utilizando cloreto de sódio 0,5 mol/L e metanol puro como agentes dessorventes para o compósito. Ao passarem por processos de regeneração, os HDLs apresentam dificuldades para manterem sua estrutura devido à facilidade em que são esfoliados, dessa forma, após 6 ciclos, observou-se que a capacidade de remoção do compósito reduz de valores entre 65 e 70 mg g<sup>-1</sup> para valores entre 40 e 45 mg g<sup>-1</sup>, valores estes próximos aos obtidos para o biocarvão puro (NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2010; TAKEHIRA, 2017; WANG et al., 2016).

Suportar os HDLs em biocarvão é uma alternativa para a melhoria de sua aplicação como agente adsorvente mantendo suas características especiais de troca iônica. Apesar da redução na capacidade de adsorção do compósito, provavelmente, devido à desestruturação do HDL, a presença do biocarvão favoreceu a permanência da capacidade adsorptiva.

**Figura 25:** Ciclos de dessorção do compósito Biocarvão/MgAl 2:1 utilizando cloreto de sódio (0,5 mol/L) e metanol como agentes dessorvente.



Fonte: Autora, 2018

## 5.5. Parâmetros termodinâmicos

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo e melhor compreender o fenômeno de adsorção, os dados dos ensaios isotérmicos da adsorção dos poluentes no compósito biocarvão/MgAl 2:1 foram aplicados. Neste trabalho os valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), e entropia ( $\Delta S$ ) foram estimados utilizando as equações 19 e 20. Os coeficientes de inclinação e intercepção da curva de  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) versus temperatura (K) fornecem os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , respectivamente. A Tabela 14 resume os valores de energia de ativação e parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ); (MILONJIĆ, 2007; DOTTO et al., 2013; TAN; AHMAD; HAMEED, 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (19)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (20)$$

Onde R é a constante de gás universal ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura (K),  $K_e$  é a constante de equilíbrio termodinâmico ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $\rho$  é a densidade da água ( $\text{g mL}^{-1}$ ). Os valores de  $K_e$  foram estimado a partir dos parâmetros de melhor ajuste modelo isotérmico.

Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos

	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	303,15K	313,15K	323,15K		
<b>Azul metileno</b>	-26,12	-26,85	-29,85	30,72	0,1863

Fonte: Autora, 2018

A espontaneidade do processo é confirmada com os valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , tornando-se mais favorável com o aumento da temperatura. O valor de  $\Delta H^\circ$  positivo indica que a troca iônica que ocorre durante a adsorção é de natureza física e endotérmica, possuindo fracas forças de adsorção. O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indica um aumento no grau de liberdade para a adsorção dos poluentes e pode indicar que houve mudança na estrutura do adsorvente e aumento na aleatoriedade durante a fixação do adsorvato nos sítios ativos do compósito (FU et al., 2015; MA et al., 2012; QIAN et al., 2010; SILVA et al., 2017).

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho os compósitos de biocarvão/MgAl foram sintetizados de forma eficiente, de acordo com as caracterizações apresentadas. A partir das técnicas de caracterização foi possível confirmar a presença do Mg e Al na superfície do biocarvão de osso bovino. Nos resultados obtidos pelo DRX e FTIR observou-se que houve impregnação do MgAl na superfície do biocarvão pela presença de picos característicos de materiais do tipo hidrotalcita entre  $5-15^\circ$  no DRX dos compósitos, e pelas bandas observadas no FTIR em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $500-800\text{ cm}^{-1}$  referentes ao alongamento Al-OH e M-O ou M-O-M e  $450\text{ cm}^{-1}$  característicos de ligações Mg-OH.

De acordo com a análise textural é possível observar que houve um aumento da proporção de Mg:Al na síntese do HDL, com o resultado da análise de adsorção de  $\text{N}_2$  pelo método BET é possível afirmar que ocorreu um aumento na área superficial e consequente diminuição do volume e diâmetro dos poros. As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  são do tipo IV, caracterizando materiais mesoporosos e apresentam histerese do tipo H1, características de materiais com poros de seção transversal constante. Os resultados do MEV demonstram a formação do compósito e estão de acordo com a análise textural. O HDL está impregnado dentro dos poros do biocarvão, explicando assim a alta capacidade de adsorção do compósito 2:1, visando seu alto valor de diâmetro de poro (8 nm).

Para o corante azul de metileno, o aumento da proporção molar do magnésio com relação ao alumínio favoreceu o aumento dos espaços entre as lamelas, resultando em maiores capacidades de adsorção. O processo de adsorção atinge o equilíbrio em até 20 minutos, com remoção de até 95% em pH 12, indicando que o material deve ser aplicado em condições de solução básica, sendo melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem e as isotermas de adsorção pelo modelo de Redlich-Peterson. Nos testes de cinética de adsorção, percebeu-se que não houve uma grande diferença na quantidade de corante adsorvido pelos compósitos produzidos, escolhendo assim, o material Biocarvão/MgAl 2:1 para o estudo da isoterma de adsorção. O modelo de equilíbrio de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou às isotermas de equilíbrio, demonstrando que o mecanismo de adsorção uni características de adsorção em monocamadas e em multicamadas. Os testes de regeneração demonstraram que após 6 ciclos a capacidade de remoção se reduziu a valores entre  $40$  e  $45\text{ mgg}^{-1}$ , próximos aos obtidos para o biocarvão puro.

A análise termodinâmica ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ) indica que a adsorção dos poluentes em compósito biocarvão/MgAl 2:1 de osso bovino é espontânea, endotérmica e que houve mudança na estrutura do material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAFIOTI, E. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72–78, 2013.

AGUIAR, J. E. DE. Remoção de corantes têxteis utilizando adsorventes nanoporosos. **Dissertação de Mestrado**, p. 126, 2012.

AKHTAR, M. et al. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 1, p. 44–52, 2006.

ANTUNES, M. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114–121, 2012.

ARFANIS, M. K. et al. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

ARZATE-SALGADO, S. Y. et al. Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. **Catalysis Today**, v. 266, p. 126–135, 2015.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 413–421, 2008.

BARNABAS, M. J. et al. Highly efficient and selective adsorption of  $\text{In}^{3+}$  on pristine Zn/Al layered double hydroxide (Zn/Al-LDH) from aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 233, p. 133–142, 2016.

BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Zr-doped  $\text{TiO}_2$  supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, 2015.

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

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

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

BRINDLEY, G. W.; KIKKAWA, S. THERMAL BEHAVIOR OF HYDROTALCITE AND OF AN ION - EXCHANGED FORMS OF HYDROTALCITE. n. 2, p. 87–91, 1980.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CABRITA, I. et al. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

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

CARLOS, L. et al. Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4732–4740, 2012.

CHANG, M. Y.; JUANG, R. S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, n. 1, p. 18–25, 2004.

CHAUKURA, N.; MURIMBA, E. C.; GWENZI, W. Sorptive removal of methylene blue from simulated wastewater using biochars derived from pulp and paper sludge. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, p. 132–140, 2017.

CHEMICA, D. P. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using. v. 2, n. 3, p. 171–177, 2010.

CHEN, D. et al. Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 152–160, 2012.

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

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.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, S. H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 38–43, 2008.

CHOUDARY, B. M. et al. The first example of heterogeneous oxidation of secondary amines by tungstate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides : a green protocol † Green Context. p. 279–284, 2002.

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

DAMASIO, F. Q. Remoção de diclofenaco do meio aquoso utilizando sementes de Moringa oleífera. 2015.

DE SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>). **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 122–127, 2013.

DEHKHODA, A. M.; GYENGE, E.; ELLIS, N. A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage. **Biomass and Bioenergy**, v. 87, n. APRIL, p. 107–121, 2016.

DING, Z. et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. October, 2015.

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

DU, B. et al. Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 976–984, 2014.

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

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

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

FANG, J. et al. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, n. MAY, p. 253–259, 2015.

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

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

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

GAO, B. **Paper 6 Wang et al 2016 Sorption of Arsenic onto Ni-Fe Layered Double Hydroxide (LDH)- Biochar Composites**, 2016.

GAO, C. et al. Millimeter-sized Mg–Al-LDH nanoflake impregnated magnetic alginate beads (LDH-n-MABs): a novel bio-based sorbent for the removal of fluoride in water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. May 2016, p. 2119, 2014.

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

HE, J. et al. Treatment of methylene blue containing wastewater by a cost-effective micro-scale biochar/polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane: Performance and mechanism studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, p. 190–197, 2018a.

HE, Y. et al. Synthesis of MnO<sub>2</sub> nanosheets on montmorillonite for oxidative degradation and adsorption of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 510, p. 207–220, 2018b.

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

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

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

HU, X. et al. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. **Water Research**, v. 68, n. March, p. 206–216, 2015.

INYANG, M. I. et al. A Review of Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 3389, n. SEPTEMBER, p. 00–00, 2015.

IRIARTE-VELASCO, U. et al. Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 341–353, 2016.

ISLAM, M.; PATEL, R. Nitrate sorption by thermally activated Mg / Al chloride hydrotalcite-like compound. v. 169, p. 524–531, 2009.

JUNG, C. et al. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, n. April 2016, p. 1–11, 2015.

KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 2, p. 330–336, 2008.

KHODAM, F.; REZVANI, Z.; AMANI-GHADIM, A. R. Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1286–1294, 2015.

KIM, E. et al. Sorptive removal of selected emerging contaminants using biochar in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 364–371, 2016.

KUPRYIANCHYK, D. et al. Treatment of sites contaminated with perfluorinated compounds using biochar amendment. **Chemosphere**, v. 142, p. 35–40, 2016.

LAFI, R. 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. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LAI, W. W.-P. et al. Occurrence of pharmaceuticals and perfluorinated compounds and evaluation of the availability of reclaimed water in Kinmen. **Emerging Contaminants**, 2016.

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

LI, H. et al. Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 193–198, 2014.

LI, M. et al. Chemosphere Alkali and alkaline earth metallic ( AAEM ) species

leaching and Cu ( II ) sorption by biochar. v. 119, p. 778–785, 2015.

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, 2016.

LI, Y. et al. Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1098–1104, 2009.

LI, Z. et al. Adsorption of methylene blue on natural cotton based flexible carbon fiber aerogels activated by novel air-limited carbonization method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 747–756, 2017.

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

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.

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

MACHADO, F. 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.

MAILLER, R. et al. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 72, p. 315–330, 2014.

MAILLER, R. et al. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 983–996, 2016.

MENEZES, J. et al. Layered double hydroxides (LDHs) as carrier of antimony aimed for improving leishmaniasis chemotherapy. **Applied Clay Science**, v. 91–92, p. 127–134, 2014.

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

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

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

MITTAL, A. et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 2, p. 463–473, 2010.

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, 2015.

MITTAL, H.; MAITY, A.; SINHA, S. International Journal of Biological Macromolecules Effective removal of cationic dyes from aqueous solution using gum ghatti-based biodegradable hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 8–20, 2015.

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

NASCIMENTO, P. P. DO. APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS CONTENDO METAIS ORIGINADOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE BIOMASSAS PARA ADSORÇÃO DE  $\text{CO}_2$ . 2015.

NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Monodisperse iron oxide nanoparticles embedded in Mg-Al hydrotalcite as a highly active, magnetically separable, and recyclable solid base catalyst. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 83, n. 7, p. 846–851, 2010.

NORVILL, Z. N.; SHILTON, A.; GUIEYSSE, B. Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: Identifying the research gaps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 291–309, 2016.

OLIVEIRA, T. S. et al. Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 459–478, 2015.

OROS, D. R. et al. Surveillance for previously unmonitored organic contaminants in the San Francisco Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 9, p. 1102–1110, 2003.

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

PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. **Chemosphere**, v. 119, p. S124–S130, 2015.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. v. 150, p. 703–712, 2008.

PAZ, D. S. et al. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 441–447, 2013.

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

PETROVIC, M. et al. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, n. 3, p. 549–562, 2004.

PROLA, L. D. T. et al. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops & Products**, v. 46, p. 328–340, 2013.

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

RAIMUNDO, C. M. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. p. 203, 2011.

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

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

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

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.

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

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

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

SHAN, R. R. et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 38–46, 2014.

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

SILVEIRA, M. B. et al. *Punica granatum* Shell Preparation, Characterization, and Use for Crystal Violet Removal from Aqueous Solution. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 7, p. 939–946, 2014.

SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.

SUEYOSHI, M. et al. Preparation and characterization of adsorbents for treatment of water associated with oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 80–87, 2012.

SUI, Q. et al. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. **Emerging Contaminants**, v. 1, n. 1, p. 14–24, 2015.

SUN, Y. et al. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size. **Water Research**, v. 68, n. March, p. 24–33, 2015a.

SUN, Y. et al. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 897–903, 2015b.

TAKEHIRA, K. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 112–141, 2017.

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

TAN, X. et al. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass ( *Boehmeria nivea* ( L .) Gaud .): Characterization and application for crystal violet removal. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 85–93, 2016a.

TAN, X. et al. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 85–93, 2016b.

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

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

WANG, H. et al. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from  $\text{KMnO}_4$  treated hickory wood. **Bioresource Technology**, v. 197, n. SEPTEMBER 2015, p. 356–362, 2015a.

WANG, S. et al. Manganese oxide-modified biochars: Preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead. **Bioresource Technology**, v. 181, n. JANUARY 2015, p. 13–17, 2015b.

WANG, S. et al. Sorption of arsenate onto magnetic iron–manganese (Fe–Mn) biochar composites. **RSC Adv.**, v. 5, n. 83, p. 67971–67978, 2015c.

WANG, S. et al. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. **RSC Adv.**, v. 6, n. 22, p. 17792–17799, 2016.

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

XU, Y. et al. CN and heavy metal removal through formation of layered double hydroxides from mixed CN-containing electroplating wastewaters and pickle acid liquor. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 411–417, 2013.

XUE, L. et al. High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 312–317, 2015.

YAN, L. G. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. **Journal of**

**Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 244–250, 2010.

YANG, F. et al. The Interfacial Behavior between Biochar and Soil Minerals and Its Effect on Biochar Stability. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 2264–2271, 2016.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005.

YAO, Y. et al. Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 136–143, 2014.

ZHANG, C. et al. Adsorption behavior and mechanism of reactive brilliant red X-3B in aqueous solution over three kinds of hydrotalcite-like LDHs. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 329–337, 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, 2013a.

ZHANG, M. et al. Bioresource Technology Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 457–462, 2013b.

ZHAO, D. et al. The adsorption of Pb(II) on Mg<sub>2</sub>Al layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 167–174, 2011a.

ZHAO, D. et al. The adsorption of Pb ( II ) on Mg 2 Al layered double hydroxide. v. 171, p. 167–174, 2011b.

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