



SIBELE LIMA BASTOS

**COMPÓSITO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR/CARVÃO
ATIVADO E POTENCIAL APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
CORANTE ANIÔNICO**

**LAVRAS-MG
2023**

SIBELE LIMA BASTOS

**COMPÓSITO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR/ CARVÃO ATIVADO E
POTENCIAL APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para a obtenção do título de doutor.

Prof. Dr. Jonas Leal Neto
Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Coorientador

Rosembergue Gabriel Gonçalves Lima
Coorientador

**LAVRAS-MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Bastos, Sibeles Lima.

Compósito hidróxido duplo lamelar e potencial aplicação na
adsorção de corante aniônico / Sibeles Lima Bastos. - 2023.

83 p. : il.

Orientador(a): Jonas Leal Neto.

Coorientador(a): Mário César Guerreiro, Rosembergue Gabriel
Gonçalves Lima.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Materiais lamelares. 2. Compostos carbonáceos. 3. Adsorção
aniônica. I. Neto, Jonas Leal. II. Guerreiro, Mário César. III. Lima,
Rosembergue Gabriel Gonçalves. IV. Título.

SIBELE LIMA BASTOS

**COMPÓSITO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR/ CARVÃO ATIVADO E
POTENCIAL APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO**

**LAMELLAR DOUBLE HYDROXIDE/ ACTIVATED CARBON COMPOSITE AND
POTENTIAL APPLICATION IN THE ADSORPTION OF ANIONIC DYE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para a obtenção do título de doutor.

APROVADA em 16 de junho de 2023.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dr. Mário César Guerreiro UFLA

Dr. Eliane Cristina de Resende IFMG

Dr. Cristiane Alves Pereira UFLA

Dr. Aline Auxiliadora Tireli Miranda IFB

Prof. Dr. Jonas Leal Neto
Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Coorientador

Dr. Rosembergue Gabriel Gonçalves Lima
Coorientador

**LAVRAS-MG
2023**

A Deus por permitir a conclusão de mais essa etapa.
À minha mãe, Rosa, demais familiares e amigos por todo
apoio e por serem meus maiores exemplos de vida.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente e principalmente a Deus, por ter permitido alcançar cada conquista até aqui, me dando sabedoria e discernimento.

À minha mãe, Rosa, por ser meu maior exemplo de vida, minha conselheira, amiga e por ser minha maior incentivadora.

Aos meus familiares que sempre foram minha rede de apoio, em especial aos meus tios João, Divina e Lúcia e também à minha prima/madrinha/irmã Darlene, por ouvir meus desabafos, aconselhar e por todo companheirismo.

Aos meus avós, Augusto e Maria, que não estão mais entre nós, mas sempre serão meu maior exemplo de simplicidade, sabedoria e honestidade. Tudo que faço hoje é pensando no quanto vocês ficariam orgulhosos!

Ao meu orientador, Jonas, por ter me acompanhado na vida acadêmica desde a graduação. Obrigada pelos muitos anos de paciência, ensinamentos e amizade. Ser educador nos tempos atuais não é uma missão fácil, porém sempre desempenhou essa função com muita excelência.

Ao professor Guerreiro, meu coorientador de pesquisa, por todo e tanto conhecimento compartilhado, pelas inúmeras vezes que tirou seu tempo para consertar equipamentos do laboratório, pelos cafés, cervejas e amizade.

Ao colega de pesquisa e também coorientador, Rosembergue, pelas sugestões e por acompanhar todo o desenvolvimento do projeto.

A todos os amigos conquistados no tempo de UFLA e no Bloquinho, em especial Annelise, Andressa, André, Paloma, Alice, Aline e Pricila, vocês tornaram a caminhada muito mais leve e me ensinaram muito! Ao nosso técnico de laboratório mais eficiente, Joalis, por todas as conversas, risadas e por fazer nosso cafezinho toda manhã.

Às minhas amigas Shirley, Thaís, Mylena, Fernanda, Dani, que acompanharam parte ou todo meu caminho até aqui e sempre me deram forças, me ouviram e entenderam meus muitos momentos distantes.

A todos os professores e funcionários do DQI por estarem sempre dispostos a ajudar, ensinar, contribuindo muito para a minha formação.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela infraestrutura e pela oportunidade.

À Central de Análises e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras, e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo análises térmicas e de infravermelho.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta. GRATIDÃO!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos”. (Marie Curie)

RESUMO

Um compósito (ZnCuAl-HDL/CA) a base de hidróxido duplo lamelar (HDL) trimetálico de zinco, cobre e alumínio e carvão ativado (CA) foi sintetizado pelo método de coprecipitação, caracterizado e avaliado na adsorção da molécula de vermelho reativo 2 (RR2). As caracterizações, análises térmicas, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflectância total atenuada, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e isotermas de fisissorção de N₂, corroboraram entre si e indicaram a deposição bem-sucedida do HDL na matriz de carvão ativado. A isoterma de fisissorção de N₂ indicou que o volume de gás adsorvido na faixa de pressão relativa de 0,1 a 1,0 por ZnCuAl-HDL/CA é consideravelmente maior quando comparado aos materiais precursores. Isso está associado ao aumento considerável da área superficial específica que foi calculada pelo método BET do compósito (498,7 m² g⁻¹) em relação ao HDL puro (21,70 m² g⁻¹). O estudo da cinética de adsorção de RR2 demonstrou que a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio experimental foi relativamente maior para o compósito (68,05 mg g⁻¹) quando comparado ao CA (40,83 mg g⁻¹) e ZnCuAl-HDL (44,38 mg g⁻¹), evidenciando um efeito sinérgico entre os precursores. Os ajustes dos dados aos modelos empíricos apontaram melhores resultados segundo o modelo de pseudo segunda ordem para os materiais precursores, indicando uma predominância da quimissorção. O modelo de Elovich foi também aplicável ao CA e ao ZnCuAl-HDL/CA, confirmando um processo dominado por quimissorção associado à heterogeneidade superficial. O ajuste dos dados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula não foi ajustável para ZnCuAl-HDL, já para o CA e ZnCuAl-HDL/CA, foi possível observar três estágios, que refletem a difusão da camada limite, seguida da difusão através dos poros e o alcance do estado de equilíbrio. Os dados experimentais das isotermas de adsorção dos materiais indicaram um melhor ajuste ao modelo de Sips para os adsorventes CA e ZnCuAl-HDL, já os dados do ZnCuAl-HDL/CA apresentaram melhor correlação ao modelo de Temkin, mas podendo ser descritos de forma satisfatória pelo modelo de Sips. No estudo termodinâmico, os valores positivos de ΔH^0 crescentes para CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente, indicam a natureza endotérmica do processo global de adsorção do corante. Os valores de ΔS^0 encontrados foram de 164,1; 185,5 e 201,4 J(mol K)⁻¹ para CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente, sugerindo a ocorrência de uma maior aleatoriedade na interface sólido líquido durante o processo de adsorção de RR2 pelos três materiais, sendo superior para o compósito. A espontaneidade da reação de adsorção foi indicada pelo valor negativo de ΔG^0 para todos os adsorventes estudados, os quais diminuíram com o aumento da temperatura. O teste de reutilização dos materiais por meio da calcinação demonstrou aumento significativo na capacidade adsorptiva quando comparados o primeiro e segundo ciclos, o que pode ser relacionado ao efeito memória. A partir do terceiro ciclo, foi evidenciada uma diminuição gradual, menos acentuada para o compósito, na capacidade de adsorção, associada à perda progressiva de cristalinidade, além de possível incorporação de moléculas do corante e de seus produtos de decomposição na estrutura dos adsorventes.

Palavras-chave: Materiais lamelares. Compostos carbonáceos. Coprecipitação. Adsorção aniônica.

ABSTRACT

A composite (ZnCuAl-HDL/CA) based on zinc, copper and aluminium trimetallic double lamellar hydroxide (HDL) and activated carbon (AC) was synthesized by the coprecipitation method, characterized and evaluated for adsorption of the reactive red 2 molecule (RR2). The characterizations, thermal analysis, infrared molecular absorption spectroscopy with attenuated total reflectance, scanning electron microscopy, powder x-ray diffraction and N₂ physisorption isotherms, corroborated each other and indicated successful deposition of HDL on the activated carbon matrix. The N₂ physisorption isotherm indicated that the volume of gas adsorbed in the relative pressure range of 0.1 to 1.0 by ZnCuAl-LHD/AC is considerably larger when compared to the precursor materials. This is associated with the considerable increase in the specific surface area that was calculated by the BET method of the composite (498,7 m² g⁻¹) compared to pure HDL (21,70 m² g⁻¹). The study of RR2 adsorption kinetics showed that the maximum adsorption capacity at experimental equilibrium was relatively higher for the composite (68,05 mg g⁻¹) when compared to AC (40,83 mg g⁻¹) and ZnCuAl-LHD (44,38 mg g⁻¹). The fit of the data to the empirical models pointed out a better fit to the pseudo-second-order model for the precursor materials, indicating a predominance of chemisorption. The Elovich model was also applicable to CA and ZnCuAl-LHD/AC, confirming a process dominated by chemisorption associated with surface heterogeneity. The fit of the experimental data to the intraparticle diffusion model was not adjustable for ZnCuAl-LHD, whereas for AC and ZnCuAl-LHD/AC, it was possible to observe three stages, which reflect the boundary layer diffusion, followed by diffusion through the pores and the reach of the equilibrium state. The experimental data of the adsorption isotherms of the materials indicated a better fit to Sips model for the CA and ZnCuAl-LHD/AC adsorbents, while the data of ZnCuAl-LHD/AC presented a better correlation to Temkin model but could be satisfactorily described by Sips model. In the thermodynamic study, the positive values of increasing ΔH^0 for AC, ZnCuAl-LHD and ZnCuAl-LHD/AC, respectively, indicate the endothermic nature of the overall dye adsorption process. The ΔS^0 values found were 164,1; 185,5 and 201,4 J(mol K)⁻¹ for AC, ZnCuAl-LHD and ZnCuAl-LHD/AC, respectively, suggesting the occurrence of a higher randomness at the solid-liquid interface during the RR2 adsorption process by the three materials, being higher for the composite. The spontaneity of the adsorption reaction was indicated by the negative value of ΔG^0 for all adsorbents studied, which decreased with increasing temperature. The reuse test of the materials through calcination showed a significant increase in the adsorption capacity of the materials when compared to the first and second cycles. After the third cycle, there was a gradual decrease in adsorption capacity, less pronounced for the composite, associated with the progressive loss of crystallinity, besides the possible incorporation of molecules of the dye and its decomposition products in the structure of the adsorbents.

Keywords: Lamellar materials. Carbonaceous compounds. Coprecipitation. anionic adsorption.

SUMÁRIO

	APRESENTAÇÃO.....	12
	PRIMEIRA PARTE.....	13
1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1	Hidróxidos duplos lamelares.....	14
2.1.1	Principais métodos de síntese de hidróxidos duplos lamelares.....	17
2.1.2	Hidróxidos duplos lamelares e suas aplicações.....	20
2.2	Materiais carbonáceos.....	24
2.3	Compósitos HDL/materiais carbonáceos.....	26
2.4	Poluição hídrica.....	29
2.5	Processos adsortivos.....	31
2.5.1	Estudo cinético.....	32
2.5.1.1	Modelo de pseudo primeira ordem.....	32
2.5.1.2	Modelo de pseudo segundo ordem.....	33
2.5.1.3	Modelo de Elovich.....	33
2.5.1.4	Modelo de difusão intrapartícula.....	34
2.5.2	Estudo de isotermas de adsorção.....	35
2.5.2.1	Modelo de Langmuir.....	35
2.5.2.2	Modelo de Freundlich.....	36
2.5.2.3	Modelo de Temkin.....	36
2.5.2.4	Modelo de Sips.....	37
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39
	SEGUNDA PARTE.....	49
1	INTRODUÇÃO.....	49
2	METODOLOGIA.....	51
2.1	Síntese do compósito ZnCuAl-HDL/CA.....	51
2.2	Caracterização dos materiais.....	51
2.3	Experimentos de adsorção de corante.....	52
2.3.1	Cinética de adsorção.....	52
2.3.2	Isotermas de adsorção.....	53
2.3.3	Estudo da capacidade de reuso.....	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55

3.1	Caracterizações.....	55
3.1.1	Difrações de raio-X.....	55
3.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (ATR-FTIR).....	57
3.1.3	Isotermas de fisissorção de N₂.....	58
3.1.4	Análises térmicas (TG/DTG/DTA).....	60
3.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	62
3.2	Experimentos de adsorção.....	63
3.2.1	Cinética de adsorção.....	63
3.2.2	Ajustes nas isotermas de adsorção.....	68
3.2.3	Estudo da capacidade de reuso.....	72
3.2.3.1	ATR-FTIR.....	73
3.2.3.2	XRD.....	74
4	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS.....	78

APRESENTAÇÃO

Este trabalho de tese está dividido em duas partes. Na primeira estão inclusos a Introdução, Referencial teórico e as Considerações finais. Na segunda parte são apresentados os resultados do trabalho no formato de artigo, redigido em uma versão preliminar de submissão, de acordo com as normas da revista “Applied Clay Science”.

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O constante desenvolvimento global acarreta a necessidade eminente de criação de novas tecnologias que permitam diminuir os impactos antropológicos gerados, viabilizando uma evolução sustentável e garantindo qualidade de vida aos indivíduos. Nesse cenário, explorar efeitos sinérgicos advindos da combinação de materiais já amplamente estudados na literatura acadêmica parece uma alternativa promissora. Neste sentido os compósitos são capazes de unirem propriedade de dois ou mais materiais de interesse, por meio da sua combinação, e assim obter um produto com características melhoradas.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são caracterizados pela formação de estruturas inorgânicas lamelares, nas quais cátions metálicos bivalentes e trivalentes são ligados às hidroxilas, formando octaedros que dividem suas arestas para gerarem uma estrutura plana. As lamelas possuem carga residual positiva e são compensadas pela presença de ânions no domínio interlamelar. Propriedades intrínsecas dessa classe de compostos, como estrutura organizada, versatilidade de composição, capacidade de troca aniônica, área superficial elevada, tornaram esses materiais promissores para aplicação em diversas áreas.

De maneira semelhante, materiais carbonáceos, os quais abrangem diversas formas alotrópicas do carbono, vêm sendo amplamente investigados devido, principalmente, à abundância natural do elemento. Com o decorrer dos anos, uma variedade de estruturas de carbono foi explorada e muitas, com características modernizadas em relação à disposição dos átomos, foram sintetizadas. Dentre as formas amorfas deste tipo de material, o carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais utilizados, apresentando alta capacidade adsorptiva e porosidade adequada.

Diante da crescente preocupação ambiental e da quantidade elevada de efluentes industriais gerados, esses materiais se tornaram uma alternativa para a melhoria de processos de tratamento de poluentes aquáticos devido à suas estruturas favoráveis. No entanto, alguns inconvenientes são encontrados, como a aglomeração irregular das partículas de HDL e taxa de lixiviação relativamente alta. Além disso, o CA apresenta baixa capacidade de regeneração e de interação com determinadas espécies. Nessa perspectiva, suportar as partículas de HDL em carvão ativado, explorando os efeitos sinérgicos, torna-se uma possibilidade para superar essas lacunas encontradas na utilização dessas duas espécies isoladamente, surgindo a

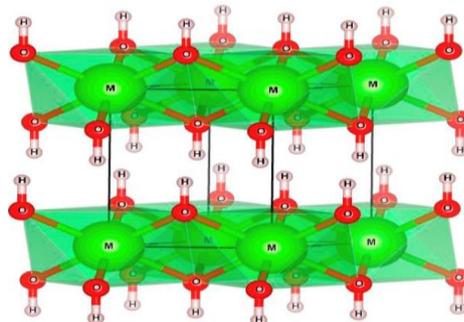
possibilidade de criação de materiais que possam ser empregados na melhoria ou modernização de processos de tratamento existentes/conhecidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais inorgânicos bidimensionais pertencentes à família das argilas aniônicas. Sua estrutura consiste em camadas planas de hidróxidos metálicos mistos carregadas positivamente e neutralizadas pela ação de cátions intercalados entre essas estruturas planas (BOUALI *et al.*, 2020; DOS SANTOS *et al.*, 2021). Os HDL podem ser descritos pela fórmula geral $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-}m\text{H}_2\text{O}$, sendo M^{2+} e M^{3+} metais bivalentes e trivalentes, respectivamente, A^{n-} o ânion de carga n^- presente no espaço interlamelar e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. Se assemelham à estrutura do mineral brucita, de fórmula molecular $\text{Mg}(\text{OH})_2$, na qual os cátions metálicos se coordenam a íons hidroxilas, formando octaedros, que dividem suas arestas para formarem as folhas inorgânicas, mantidas unidas por meio de interações do tipo ligações de hidrogênio, como ilustrado na Figura 1 (DE NOIRFONTAINE *et al.*, 2018; HERAVI; MOHAMMADI, 2021; WANI *et al.*, 2020).

Figura 1 - Ilustração esquemática da estrutura do mineral brucita, de fórmula molecular $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

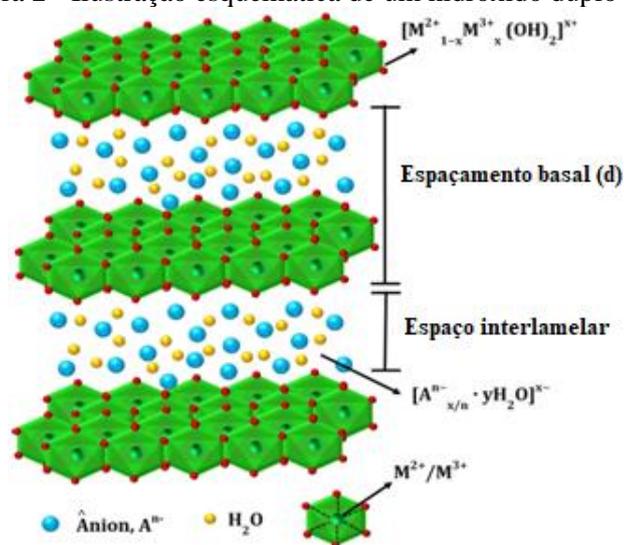


Fonte: De Noirfontaine et al. (2018).

Nos HDL, representados esquematicamente na Figura 2, ocorre a substituição isomórfica de alguns cátions bivalentes na camada inorgânica do tipo brucita por cátions trivalentes, conferindo à estrutura uma carga residual positiva. Essa carga é então compensada pela ação de grupos aniônicos intercalados no espaço interlamelar, os quais, com moléculas de água, em um domínio desordenado, favorecem o empilhamento das lamelas. Nesse caso, além das ligações de hidrogênio intercamadas, a estrutura é mantida unida por interações

eletrostáticas envolvendo as espécies eletricamente carregadas (DOS SANTOS *et al.*, 2021; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; WANI *et al.*, 2020).

Figura 2 - Ilustração esquemática de um hidróxido duplo lamelar.



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

As propriedades dos HDL estão diretamente relacionadas à composição química do material, incluindo os cátions metálicos e ânions de intercalação. Os metais bivalentes amplamente empregados na síntese dessa classe de compostos são Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} ; já os cátions trivalentes são Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} e Ni^{3+} (DOS SANTOS *et al.*, 2021; TAKEHIRA, 2017). Além desses, alguns cátions monovalentes e tetravalentes também podem ser inseridos nos sítios octaédricos sem prejudicar de forma significativa a cristalinidade do composto (SHAO *et al.*, 2015; WANI *et al.*, 2020).

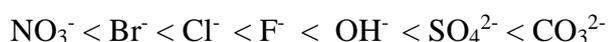
Segundo Mishra e colaboradores (2018), uma cristalinidade adequada é alcançada quando a proporção M^{2+}/M^{3+} se encontra entre 2:1 e 4:1, ou seja, quando a razão molar assume um valor entre 0,20 e 0,33. Isso porque em valores de $x > 0,33$ a formação de $M(OH)_3$ é favorecida devido à proximidade de octaedros contendo o metal trivalente e, de forma similar, valores de $x < 0,20$ levam a precipitação de $M(OH)_2$ em virtude da alta densidade de octaedros de metais bivalente. Esses intervalos são considerados os valores máximos, no entanto podem variar conforme a composição metálica selecionada (KESAVAN PILLAI *et al.*, 2020; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

No que diz respeito aos ânions de intercalação, uma ampla gama de espécies orgânicas e inorgânicas podem ser empregadas a fim de neutralizar a carga positiva das lamelas. Dentre os ânions mais comuns encontrados na literatura estão os halogenetos, como F^- , Cl^- , Br^- e I^- ;

os oxianions, como CO_3^{2-} , NO^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ; ânions complexos como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; polioxometalatos, por exemplo, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; e ânions orgânicos, como alquilsulfatos, carboxilatos e porfirinas (DOS SANTOS *et al.*, 2021; RIVES; ULIBARRI, 1999). Um fator relevante a ser considerado na escolha do ânion ideal é a razão carga/raio, isso porque espécies que possuem um valor alto dessa proporção tendem a neutralizar o material de forma homogênea, já que as interações eletrostáticas são favorecidas. A utilização de ânions de intercalação com tamanho relativamente grande, como no caso dos ânions orgânicos e ânions complexos, não é favorável, no entanto, pode ocorrer levando em conta a geometria, as interações a serem estabelecidas entre as espécies, bem como a densidade de carga (BENÍCIO *et al.*, 2015; KESAVAN PILLAI *et al.*, 2020).

Uma das propriedades mais exploradas nos HDL é capacidade de troca aniônica, que consiste na troca do ânion original do material por um ânion de interesse em solução aquosa, permitindo alterações em suas propriedades químicas e físicas (KESAVAN PILLAI *et al.*, 2020; SIPOS; PÁLINKÓ, 2018; ULIBARRI *et al.*, 2001). Além da carga, estrutura e orientação dos ânions de interesse, a razão molar dos cátions metálicos, $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$, é um fator diretamente relacionado a essa propriedade. Isso decorre porque valores elevados da razão molar estão associados a um aumento da densidade de carga das lamelas, o que inibe a velocidade da reação de troca aniônica. De maneira análoga, valores baixos de razão molar estão relacionados à pequena densidade de carga nas folhas inorgânicas, o que também não favorece a intercalação de ânions, tampouco a cinética de troca (DOS SANTOS *et al.*, 2021; GUO, LIAN *et al.*, 2018).

De acordo com Mallakpour e colaboradores (2020), para ânions inorgânicos comuns, a troca se dá de forma preferencial na seguinte ordem:



Nessa sequência fica evidenciado que o íon carbonato apresenta uma capacidade de estabilização e neutralização mais eficiente da estrutura de um HDL do que o ânion nitrato. Assim, quando se deseja realizar trocas aniônicas, o ânion carbonato é indesejado na estrutura original do HDL (INAYAT; KLUMPP; SCHWIEGER, 2011; MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020).

Os grupos hidroxila que constituem a estrutura lamelar dos HDL conferem aos mesmos a hidrofiliçidade como uma propriedade intrínseca. Essa característica pode ser modificada devido, justamente, a capacidade de troca aniônica dessa classe de materiais. Isso porque os ânions intercalados podem ser trocados por surfactantes aniônicos em condições

adequadas de reação. Com isso, o espaçamento intercamadas é aumentado e a polaridade das ligações de hidrogênio das hidroxilas é diminuída, levando a formação de HDL modificados com superfícies hidrofóbicas (DOS SANTOS *et al.*, 2021; WANG, BIN *et al.*, 2005; ZHANG, YU SHENG *et al.*, 2017).

Outra propriedade que merece destaque nos HDL se trata do chamado efeito memória, que consiste na capacidade de obtenção da estrutura original após um processo de calcinação seguido de reidratação. Quando um HDL é aquecido à temperatura amena, geralmente entre 400°C e 500°C, dependendo da composição do material, as moléculas de água, ânions de intercalação e grupos hidroxilas são completamente eliminados da estrutura lamelar. O produto obtido então são os óxidos metálicos mistos, que ao serem colocados em contato com água ou solução de ânions de interesse levam a regeneração da estrutura original de HDL (MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; YAN *et al.*, 2020). Essa propriedade é extremamente relevante principalmente quando se deseja a intercalação de ânions orgânicos no espaço interlamelar. Vale ressaltar que calcinação em temperaturas elevadas, acima de 500°C, geralmente impede a regeneração por efeito memória devido à formação de espinélios estáveis (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; RIVES, 2002; SANTAMARÍA *et al.*, 2020).

Características relacionadas à morfologia, cristalinidade, área superficial, porosidade e tamanho de partícula dos hidróxidos duplos lamelares são altamente influenciadas pelas condições e método escolhido para síntese. Assim, diante da influência direta desses fatores na aplicação do material, torna-se necessário a avaliação minuciosa das diversas metodologias sintéticas já elucidadas na literatura a fim de obter um HDL com propriedades otimizadas de acordo com o objetivo do estudo, além de considerar questões práticas envolvendo a simplicidade, custo e rendimento (JAMIL *et al.*, 2019; MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020).

2.1.1 Principais métodos de síntese de hidróxidos duplos lamelares

A obtenção dos HDL pode se dar por diversas metodologias, dentre as quais a ideal deve ser selecionada de acordo com a composição, propriedades e objetivo final do material (JAMIL *et al.*, 2019; NAVA-ANDRADE *et al.*, 2021). Em nível laboratorial, a metodologia mais convencional empregada é a coprecipitação, por ser capaz de produzir quantidades relativamente grandes de HDL, além da simplicidade operacional (JAMIL *et al.*, 2019; MITTAL, 2021). Esse método fundamenta-se na precipitação em pH altamente alcalino de

cátions metálicos bivalentes e trivalentes precursores sob agitação vigorosa. O procedimento pode ainda ser classificado como de alta ou baixa supersaturação, sendo que a principal diferença se dá em relação ao controle do pH do meio. No primeiro caso, a solução alcalina é adicionada à solução dos sais precursores, proporcionando uma variação contínua do pH, resultando em um produto com menor cristalinidade. Por outro lado, na baixa supersaturação, ocorre a adição lenta da solução metálica à solução alcalina e o pH é controlado em um valor fixo pela adição de solução de NaOH, dessa forma são obtidos HDL com cristalinidade aumentada, além de proporcionar um maior controle de densidade de carga das camadas inorgânicas (JAMIL *et al.*, 2019; NAVA-ANDRADE *et al.*, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021).

Apesar das vantagens inerentes ao método de coprecipitação, são encontrados inconvenientes relacionados principalmente à mudança das condições no decorrer da reação. Isso acarreta a obtenção de um material com diferentes graus de cristalinidade numa mesma síntese e variações significativas de tamanho de cristalito. Para minimizar esses efeitos e para garantir a reprodutibilidade do HDL torna-se necessário um processo pós-síntese de envelhecimento, o qual se refere ao tratamento térmico ou hidrotérmico (CHANG, Z. *et al.*, 2005; MITTAL, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021). Esse procedimento é realizado, geralmente, após a etapa de nucleação, sendo que o tratamento térmico é caracterizado pelo aquecimento, sob pressão atmosférica, da amostra em temperaturas entre 60 e 120°C por um período longo, que pode variar de horas até dias. Por outro lado, no tratamento hidrotérmico o aquecimento da amostra é realizado na presença de vapor d'água em reatores fechados (JAMIL *et al.*, 2019; NAVA-ANDRADE *et al.*, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021).

A coprecipitação permite a síntese de HDL envolvendo uma ampla gama de espécies aniônicas de intercalação, as quais contribuem para a versatilidade dessa classe de materiais. No entanto, um problema comum está associado ao envenenamento por carbonato, quando esse não é o ânion de interesse. Isso acontece devido à disponibilidade natural de CO₂ na atmosfera, o qual é dissolvido na solução dando origem ao ânion CO₃²⁻, com alta capacidade de estabilização das lamelas carregadas positivamente. Isso pode ser evitado com a utilização de um sistema reacional livre de gás carbônico (MITTAL, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021).

Quando a síntese visa a intercalação de ânions carbonatos no HDL, o método da hidrólise da ureia também é bastante empregado. Esse método se baseia na utilização da ureia, uma base fraca de Brønsted com alta solubilidade, como precursor do agente precipitante, substituindo o NaOH utilizado na coprecipitação (LIU, JIANQIANG *et al.*, 2014; NAVA-

ANDRADE *et al.*, 2021). A hidrólise da ureia ocorre em duas etapas (Equações 1 e 2), sendo a primeira etapa determinante da taxa de reação, ocorrendo lentamente e levando à formação de cianato de amônio, NH_4OCN , em sua forma iônica. Já na segunda etapa ocorre a formação dos íons amônio e carbonato a partir da reação de cianato com água. O processo deve ocorrer em temperatura controlada entre 60 e 100°C, conferindo ao meio um pH próximo a 9. Dessa forma, com a inserção das espécies metálicas de interesse no meio, a hidrólise proporciona condições adequadas para obtenção de HDL. O baixo grau de supersaturação do sistema e o controle minucioso da etapa de hidrólise conferem ao produto alta cristalinidade e homogeneidade de partículas (LIU, JIANQIANG *et al.*, 2014; MITTAL, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021).



Outra metodologia bastante explorada na literatura para a obtenção de HDL é o método sol-gel, que recebe esse nome devido às propriedades físicas envolvidas no processo de síntese. Nesse caso, os precursores metálicos empregados são, principalmente, alcóxidos ou mesmo acetatos e acetilacetatos. Esses precursores são dissolvidos em um solvente orgânico e mantidos em um sistema de refluxo, no qual é feita a adição lenta de água. Dessa maneira, primeiramente, a hidrólise leva à formação de um sol e, posteriormente, ocorre a condensação parcial do precursor metálico o qual, devido a reticulação interna, promove a formação de uma espécie de gel coloidal (AHMED; BRICK; MOHAMED, 2017; JAMIL *et al.*, 2019; MITTAL, 2021). Essas etapas do processo determinam as propriedades do HDL sintetizado e podem ser controladas com o monitoramento dos parâmetros reacionais, os quais incluem o pH do meio, a temperatura de síntese, o tipo de solvente e a natureza e concentração dos precursores metálicos. O método sol-gel leva à formação de HDL com estrutura porosa personalizada, elevada pureza, alta área superficial e homogeneidade (AHMED; BRICK; MOHAMED, 2017; AMEENA SHIRIN *et al.*, 2021; MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020; MITTAL, 2021).

A preparação indireta dos hidróxidos duplos lamelares também é uma estratégia para obtenção dessa classe de materiais e se baseia, principalmente, nas propriedades intrínsecas desses compostos, como a capacidade de troca aniônica e o efeito memória. Essa é uma alternativa que facilita a síntese de HDL com precursores instáveis e também com de ânions orgânicos volumosos e de difícil intercalação por métodos de síntese direta (NAVA-

ANDRADE *et al.*, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021). A metodologia de troca aniônica consiste basicamente na substituição de ânions previamente intercalados no HDL por outras espécies aniônicas. O processo acontece adicionando o HDL puro em uma solução contendo um excesso do ânion de interesse e mantendo sob agitação constante por um longo período, sendo necessário uma atmosfera de reação inerte para evitar a contaminação por carbonato. Essa reação de troca é altamente dependente da composição química do HDL precursor, das possíveis interações entre a estrutura e o ânions de interesse, os quais podem favorecer ou não a substituição, além dos parâmetros reacionais, como temperatura, natureza do solvente e pH do meio (DAUD *et al.*, 2019; JAMIL *et al.*, 2019; MITTAL, 2021; NAVA-ANDRADE *et al.*, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021).

A obtenção de HDL pelo método de regeneração acontece a partir de um HDL precursor previamente preparado que é submetido a tratamento térmico em temperatura que pode variar de 400-600°C. Esse processo leva à formação de óxidos metálicos mistos com alta área superficial os quais, devido ao efeito memória, podem ser regenerados pelo contato com uma solução do novo ânion de interesse (AMEENA SHIRIN *et al.*, 2021; MITTAL, 2021). Para que a cristalinidade e propriedades do produto sejam mantidas o processo de tratamento térmico deve ser minuciosamente controlado, com taxa de aquecimento fixa que permita a saída lenta das moléculas de água e ânion interlamelar, preservando as características estruturais (MITTAL, 2021). Esse método é vantajoso especialmente para a intercalação de moléculas orgânicas e biomoléculas em HDL, apesar do produto apresentar menor cristalinidade quando comparado aos demais processos de síntese (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; MOYO; NHLAPO; FOCKE, 2008).

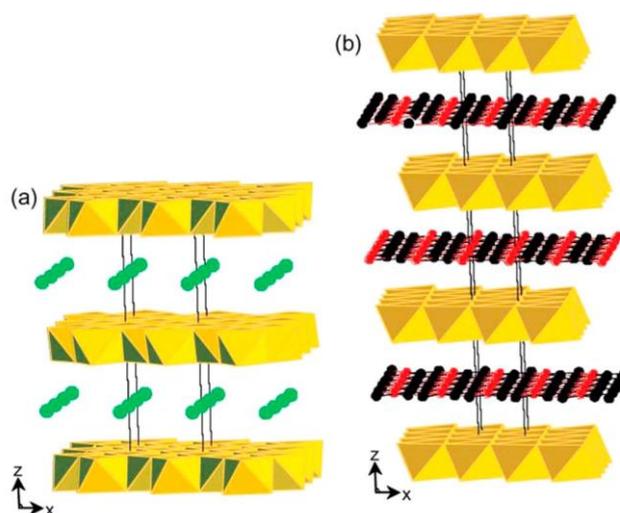
Diante das características estruturais abordadas, aliadas ainda à alta área superficial, facilidade de síntese, estabilidade térmica e flexibilidade na composição química, os HDL ganham destaque no meio científico devido a sua multifuncionalidade. O número crescente de estudos vinculados a essa classe de materiais nos últimos anos evidencia sua versatilidade e potencialidade para aplicações em áreas diversas (JOUYBAN; AMINI, 2021; MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020; TANG *et al.*, 2020).

2.1.2 Hidróxidos duplos lamelares e suas aplicações

Os primeiros estudos relacionados aos HDL ocorreram em 1942, especificadamente na Suécia e Noruega, como relatado na literatura (BOUALI *et al.*, 2020; STANIMIROVA, 2001). Esses primeiros trabalhos se direcionavam ao minério natural hidrotalcita, um HDL

composto por cátions metálicos Mg^{2+} e Al^{3+} . A síntese desse mineral só foi realizada em laboratório cem anos depois, o que permitiu compreender a sua estrutura, bem como definir sua fórmula geral $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ (BOUALI *et al.*, 2020; GUO, LIAN *et al.*, 2018; LU, PENG *et al.*, 2018). Esses estudos evidenciaram que os HDL de origem natural poderiam ter suas estruturas apresentadas em duas formas polimórficas, sendo elas hexagonal e romboédrica, como ilustrado na Figura 3 (KHAN; O'HARE, 2002; LU, PENG *et al.*, 2018). A partir de então, pesquisas relacionadas aos HDL foram alavancadas e suas aplicabilidades em diversas áreas foram exploradas.

Figura 3 - Ilustração genérica da estrutura de um HDL e as duas possíveis formas polimórficas: (a) hexagonal, (b) romboédrica.



Fonte: Khan; O'Hare (2002).

Até o momento, os HDL mostraram-se promissores e foram amplamente estudados como adsorventes, catalisadores, trocadores aniônicos, entregadores de drogas, como agentes anticorrosivos, supercapacitores, aditivos em polímeros e como precursores de materiais funcionais. Além disso, esses materiais permitem modificações estruturais que viabilizam sua aplicação de acordo com o interesse (GUO, LIAN *et al.*, 2018; HERAVI; MOHAMMADI, 2021; TANG *et al.*, 2020). Recentemente, Yang e colaboradores (2021) avaliaram a capacidade do HDL composto pelos metais Li e Al e intercalado com CO_3^{2-} (LiAl-HDL- CO_3) como revestimento de ligas metálicas Al-Cu-Li. O revestimento foi realizado por meio de um método de crescimento *in situ* e se apresentou ativo na proteção da liga contra corrosão em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$. Esse comportamento foi associado à capacidade de regeneração do HDL, principalmente relacionado à troca iônica e à formação de camada passiva. A

eficiência do revestimento foi ainda melhorada após tratamento com silano, o qual conferiu ao material alta hidrofobicidade. Os resultados sugeriram então que esse material é promissor na proteção de superfícies da liga Al-Cu-Li contra corrosão (YANG *et al.*, 2021).

Aisawa e colaboradores (2019) propuseram o desenvolvimento de um novo termoestabilizador para o cloreto de polivinila (PVC) obtido por meio da intercalação de dipentaeritritol (Dpe) em MgAl-HDL- CO₃. O processo de intercalação se deu por tratamento térmico em atmosfera e pressão controladas e se apresentou favorável devido à formação de ligações de hidrogênio entre o Dpe e a camada de hidróxido hospedeiro. Foi preparada, então, uma folha teste de PVC carregada com o material produzido, a qual apresentou maior resistência ao calor quando comparada ao polímero original. Nesse ponto de vista, o material sintetizado à base de MgAl-HDL e Dpe inserido na região interlamelar se mostrou eficiente na termoestabilização do polímero em questão (AISAWA *et al.*, 2019).

Como supercapacitores os HDL de metais de transição também tem atraído atenção da comunidade científica devido à excelente capacidade de armazenamento de carga, baixa resistência interna, estabilidade eletroquímica superior, custo relativamente baixo e síntese simples (LAMIÉL *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2021; NGUYEN *et al.*, 2021). A capacidade de intercalação de ânions é uma propriedade que merece destaque, pois permite uma expansão controlada entre as lamelas inorgânicas, facilitando a penetração de eletrólitos. Como resultado tem-se um maior número de sítios eletroquimicamente ativos os quais levam a uma melhora no desempenho do dispositivo supercapacitor (NGUYEN *et al.*, 2021). Em trabalhos recentes, Meng e colaboradores (2021) e Nguyen e colaboradores (2021) apresentaram estudos avaliando o emprego de nanofolhas de NiCo-HDL como uma alternativa para a produção de eletrodos para esses dispositivos, os quais se mostraram promissores e com considerável desempenho eletroquímico (MENG *et al.*, 2021; NGUYEN *et al.*, 2021).

Entre diversas partículas com capacidade de transporte de moléculas, os HDL se mostraram vantajosos como transportadores de drogas, devido à capacidade de liberação controlada da espécie, absorção celular aprimorada, biocompatibilidade e baixa toxicidade de acordo com a composição, além da possibilidade de controle do tamanho de partícula e troca aniônica (LU, JINGSONG *et al.*, 2020; MOKHTARI *et al.*, 2021). Essa possível aplicação foi avaliada por diversos estudiosos, como Mokhtari e colaboradores (2021), os quais projetaram um sistema de distribuição direcionada de curcumina para células de carcinoma hepatocelular. Esse sistema se baseou em um transportador de hidróxido duplo lamelar contendo cátions metálicos de Mg e Al e na galactose como uma ligante (MOKHTARI *et al.*, 2021). De maneira similar, Bini e colaboradores (2019) analisaram o emprego do MgAl-HDL como um

hospedeiro inorgânico da nimesulida, um anti-inflamatório pouco solúvel e amplamente administrado para tratamento de dores agudas em ginecologia, reumatologia e otorrinolaringologia. O composto híbrido HDL/nimesulida pode promover a liberação do fármaco de maneira controlada, evitando altas concentrações no sangue, diminuindo o número de administrações da droga e aumentando, assim, a resposta terapêutica (BINI *et al.*, 2019).

Diante da necessidade de controle da poluição ambiental, os materiais do tipo hidrotalcita também são amplamente estudados para tratamento de águas residuais. Esse interesse se deve, principalmente, às propriedades inerentes dessa classe de compostos, as quais os tornam bons adsorventes, catalisadores e precursores de óxidos metálicos mistos (OMM), potencialmente ativos (IFEBAJO; OLADIPO; GAZI, 2019; LI, XUGUANG *et al.*, 2020; MOURID; LAKRAIMI; LEGROURI, 2021). A utilização de OMM derivados de HDL é vantajosa devido à alta área superficial, estrutura definida associada à estabilidade térmica e mecânica, quando comparado aos óxidos obtidos de maneira tradicional. Além disso, sua obtenção é relativamente simples e de baixo custo, se dando por meio de um processo de calcinação (GE *et al.*, 2021; IFEBAJO; OLADIPO; GAZI, 2019). Como catalisadores em tratamentos de águas contaminadas, os HDL são explorados principalmente em processos oxidativos avançados, os quais podem levar à degradação ou à completa mineralização de compostos orgânicos (HOU, LIHUA *et al.*, 2019; LI, XUGUANG *et al.*, 2020). Li e colaboradores (2020) utilizaram o HDL contendo os metais Co, Fe e La como catalisador na degradação de tetraciclina a partir do oxidante peroximonossulfato. O CoFeLa-HDL apresentou alta atividade catalítica, associada, então, à uma eficiência na remoção do composto orgânico por até quatro ciclos de reutilização do catalisador (LI, XUGUANG *et al.*, 2020).

Dentre uma ampla gama de materiais potencialmente desenvolvidos para adsorção de poluentes aquáticos, os HDL recebem atenção devido às suas grandes áreas superficiais, estrutura hierárquica e capacidade de troca aniônica. Inúmeras investigações sobre essas aplicabilidades foram investigadas no meio científico, incluindo a adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas, com características variadas e fontes distintas (CARDINALE *et al.*, 2020; MOURID; LAKRAIMI; LEGROURI, 2021; WANG, QINGWEI *et al.*, 2021; ZAGHLOUL *et al.*, 2021). No entanto, alguns inconvenientes na utilização dos compostos do tipo hidrotalcita, como adsorventes, são encontrados. Dentre eles, a baixa resistência mecânica, a possibilidade de lixiviação quando submetidos a tratamentos contínuos ou em processos de reutilização e a agregação irregular das partículas. Nessa perspectiva, uma alternativa para superar essas lacunas consiste em suportar ou dispersar o HDL em materiais

recalcitrantes maiores, com alta área superficial e propriedades também adsorptivas, como, por exemplo, materiais carbonáceos. Essa funcionalização com materiais específicos pode conferir aos novos adsorventes um desempenho aumentado, além de novas perspectivas (DOS SANTOS *et al.*, 2021; LAIPAN *et al.*, 2020; LINS *et al.*, 2020; LYU *et al.*, 2020; MEILI *et al.*, 2019).

2.2 Materiais carbonáceos

Sendo um dos elementos mais abundantes na natureza, o carbono assume um papel relevante no ecossistema e no desenvolvimento da economia humana (XU; KRAFT; XU, 2016). Materiais carbonáceos, ou seja, materiais constituídos de forma majoritária por átomos de carbono (C), abrangem uma variedade de estruturas alotrópicas, incluindo grafite, diamante, carvão ativado (CA), biochar, grafeno, nanotubos de carbono (NTC), fulereno, dentre outras. Esses materiais apresentam propriedades únicas que variam de acordo com a forma em que os átomos de C estão dispostos estruturalmente (DAI *et al.*, 2015; DUAN *et al.*, 2020; GEORGAKILAS *et al.*, 2015; GOPINATH *et al.*, 2020; MAUTER; ELIMELECH, 2008). O diamante e a grafite, por exemplo, são materiais encontrados naturalmente e, embora formados unicamente de átomos de C, apresentam características bastante distintas. O diamante é um isolante elétrico, com estrutura rígida, transparente e de alto valor agregado; já a grafite apresenta certa condutividade elétrica, é macia, opaca e preta. Essas diferenças se devem à conformação estrutural do carbono. No caso do diamante, os átomos de C com hibridização sp^3 são organizados em uma estrutura tetraédrica, formando grandes cristais. No grafite, monocamadas de grafeno são empilhadas e mantidas unidas por interações de van der Waals. Essas camadas consistem em carbonos sp^2 organizados em uma rede hexagonal bidimensional (DAI *et al.*, 2015; GEORGAKILAS *et al.*, 2015; MAUTER; ELIMELECH, 2008).

Com o decorrer dos anos, diante das potencialidades eminentes, novos estudos levaram a descoberta de materiais carbonáceos com propriedades distintas, incluindo nanomateriais. O fulereno, C_{60} , foi a primeira dessas nanoestruturas a ser descoberta, em 1985, caracterizado por uma estrutura esférica e considerado o material de carbono típico de dimensão zero. A molécula de C_{60} apresenta um sistema composto por 60 átomos de C com hibridização sp^2 , organizados em 12 pentágonos e 20 hexágonos e estruturados em formato de gaiola. Posteriormente, os fulerenos superiores e derivados foram descobertos, no entanto o C_{60} é sem dúvidas o mais estudado (GEORGAKILAS *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2021). Outro

marco nos estudos envolvendo compostos a base de carbono se deu seis anos depois, em 1991, com a descoberta dos nanotubos de carbono. Os NTC são materiais unidimensionais, com tamanho e forma totalmente distintos dos fulerenos, apresentados em um formato cilíndrico e podendo ser constituídos por única camada ou por múltiplas camadas do tipo grafeno. Esses estudos, incluindo a síntese e caracterização dos NTC, antecederam as investigações a respeito do isolamento de folhas de grafeno a partir da grafite natural (AHAMED *et al.*, 2021; DAI *et al.*, 2015; GEORGAKILAS *et al.*, 2015; KOLANOWSKA *et al.*, 2021; SHOUKAT; KHAN, 2021).

A descoberta dos novos alótropos de C foi sucedida por pesquisas que visavam o desenvolvimento de novas estruturas e o preenchimento de lacunas referentes às potencialidades de aplicações dos materiais já conhecidos em áreas distintas, explorando ainda mais as suas propriedades químicas e físicas. Dessa forma, os materiais de carbonos amorfos com estruturas turboestráticas, ou seja, formadas por seguimentos grafíticos desordenados, de porosidade apropriada têm recebido atenção (LI, QI *et al.*, 2018). O carvão ativado, por exemplo, é um dos adsorventes mais tradicionais e eficientes, amplamente investigado devido à enorme área superficial e estrutura porosa. Analisando as microestruturas, os CA são formados por pequenos seguimentos do tipo grafeno, de tamanho heterogêneo, apresentando uma quantidade variável de grupos funcionais contendo heteroátomo, geralmente oxigênio e nitrogênio, além de apresentar defeitos estruturais. Todas as propriedades e características dos CA são diretamente influenciadas pelo precursor e pelo processo de ativação (HAN *et al.*, 2021; MASHKOOR; NASAR; INAMUDDIN, 2020; VOTTERO *et al.*, 2020).

A síntese do CA abrange duas etapas principais, a primeira consiste na pirólise, na qual materiais ricos em carbono são aquecidos até decomposição e conversão a material carbonizado, em atmosfera pobre em oxigênio (DLAMINI *et al.*, 2020; JODEH *et al.*, 2016). Essa etapa também é a usada para a síntese do biochar, um material carbonáceo também amorfo que se difere do tradicional carvão principalmente por possuir um caráter de sustentabilidade, ao utilizar como matéria-prima materiais naturais e residuais sem valor agregado, advindos de indústrias, atividades agrícolas, dentre outras fontes (BUATES; IMAI, 2020; WU, JIANZHONG *et al.*, 2020; ZUBAIR *et al.*, 2021). A segunda etapa de produção do CA é a ativação, a qual pode ser química ou física e tem como objetivo o aumento da área superficial do material produzido anteriormente. A ativação física se dá pela presença de alguns gases com propriedade levemente oxidante, como o dióxido de carbono, já a ativação química se dá pela ação de agentes específicos, como, H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH e ou NaOH. O

carvão quimicamente ativado é mais comum devido ao maior rendimento e temperaturas mais amenas no processo (DLAMINI *et al.*, 2020; GUO, YANPING; ROCKSTRAW, 2007; JODEH *et al.*, 2016; TONGPOOTHORN *et al.*, 2011). Nesse caso, o tratamento produz um produto microporoso, mas também com quantidade relevante de mesoporos e macroporos, o que confere ao CA alta área superficial (MANCHISI *et al.*, 2020).

Além das aplicações já conhecidas e amplamente exploradas nas últimas décadas, os materiais a base de carbono têm sido alvo de estudos envolvendo modificações estruturais com espécies químicas já conhecidas. No caso dos CA, por exemplo, algumas limitações são encontradas em sua principal aplicação como adsorventes. Dentre essas estão a baixa capacidade de regeneração e baixa afinidade com espécies inorgânicas. Assim, uma alternativa para superar essas barreiras é a associação com materiais que levem a um efeito sinérgico favorável entre as espécies, explorando de forma simultânea as propriedades individuais. Nesse contexto, os hidróxidos duplos lamelares têm sido potencialmente apontados como materiais de interesse para formação de compósitos com materiais carbonáceos, devido às suas características estruturais interessantes e multifuncionalidade (HAN *et al.*, 2021; LINS *et al.*, 2020; LIU, DONGJING *et al.*, 2020; MASHKOOR; NASAR; INAMUDDIN, 2020).

2.3 Compósitos HDL/materiais carbonáceos

Compósitos HDL/materiais carbonáceos geralmente são sintetizados utilizando o material a base de carbono previamente preparado como um suporte para cultivar o HDL *in situ*. A metodologia se baseia no princípio de deposição em fase líquida em que o material carbonáceo previamente preparado é colocado em contato com os precursores metálicos nas proporções adequadas para formação do HDL, sob um vigoroso processo de agitação em pH básico. Assim, as partículas de HDL serão dispersas na superfície do material carbonáceo e, finalmente, o sólido deve ser neutralizado a partir de um processo de lavagem com água deionizada, seco e peneirado (DOS SANTOS *et al.*, 2021). Nesse processo de síntese, métodos tradicionais, que incluem o método de coprecipitação, hidrotérmico, métodos solvotérmicos e eletroquímicos, podem ser utilizados para a formação do HDL, de acordo com as exigências de cada material a ser produzido. Outra maneira de obtenção desses compostos seria explorando o efeito memória dos HDL e também a capacidade de inserção de materiais no espaço interlamelar, nesse caso utilizando principalmente nanomateriais à base

de carbono funcionalizados com grupos orgânicos oxigenados (LAIPAN *et al.*, 2020; MUSELLA *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, vários estudos envolvendo compósitos HDL/grafeno foram desenvolvidos no intuito de melhorar o desempenho desses materiais em diversas áreas de aplicação (CHANG, JIULI *et al.*, 2021; MUSELLA *et al.*, 2021; PRIYA *et al.*, 2021). Em uma das abordagens, Musella e colaboradores (2021) sintetizaram um compósito baseado em NiAl-HDL intercalado com óxido de grafeno reduzido (OGR) para o desenvolvimento de capacitores híbridos. A síntese se deu por meio de um processo eletroquímico otimizado o que permitiu com que a síntese do HDL, a redução do óxido de grafeno e sua intercalação na estrutura, ocorressem simultaneamente. O compósito produzido conseguiu abranger a condutividade característica do material carbonáceo e as características eletroquímicas superiores dos HDL, levando a um efeito sinérgico que melhorou significativamente a atividade eletroquímica (MUSELLA *et al.*, 2021).

Analogamente, Chang e colaboradores (2021) avaliaram a capacidade do compósito NiAl-HDL/OGR, arquitetado em uma matriz de nanofolhas ultrafinas em um substrato de espuma de Ni, em atuarem como eletrodo de bateria. A combinação dos materiais alcançou características favoráveis para o alto desempenho da bateria, como altas mobilidades de íons/elétrons, sítios altamente acessíveis para eletrólitos e robustez (CHANG, JIULI *et al.*, 2021). Além de amplas aplicações no campo da eletrônica, compósitos HDL/grafeno podem ser explorados na remediação ambiental, como exposto por Priya e colaboradores (2021), na adsorção de As(V) em meio aquoso. Propriedades associadas à capacidade de regeneração, biocompatibilidade e não toxicidade, de acordo com a composição, além de estabilidade termodinâmica, tornam esses compósitos pertinentes para esse campo de aplicação (PRIYA *et al.*, 2021; WANI *et al.*, 2020).

De maneira similar aos compósitos HDL/grafeno, HDL/NTC têm se mostrado promissores para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia com desempenho aumentado, por exemplo, os supercapacitores. Isso porque os NTC além de apresentarem condutividade elétrica característica, são materiais com excelentes resistência mecânica (AKBAR *et al.*, 2021; DINARI; ALLAMI; MOMENI, 2020; LIU, RUONAN *et al.*, 2020). Em processos de purificação da água, os compósitos HDL/NTC são estudados e demonstram eficiência. Zhang e colaboradores (2020) abordaram em sua pesquisa a promissora capacidade do material MgNiAl-HDL suportado em nanotubos de carbono, carboxilados e magnetizados por meio da combinação com magnetita, em adsorver gotículas oleosas emulsionadas. As caracterizações indicaram uma adsorção interfacial de caráter

endotérmico, desempenho satisfatório na separação do óleo do meio aquoso por até cinco ciclos e separação magnética do material (ZHANG, BO *et al.*, 2020). O compósito CaAl-HDL/NTC também já foi investigado por Chen e colaboradores (2018) para adsorção de radionuclídeos, como U (VI) e ^{241}Am (III) em meio aquoso, apresentando alto potencial para tratamento de efluentes radioativos (CHEN *et al.*, 2018).

Materiais carbonáceos com estrutura mais simples também têm despertado interesse da comunidade científica para combinação com hidróxidos duplos lamelares. Compósitos HDL/biochar têm sido explorados, principalmente na remediação ambiental, isso porque o biochar se apresenta como um excelente material de apoio para os HDL, aliando boas propriedades texturais, associadas a um potencial de sustentabilidade e não toxicidade. O processo de carbonização geralmente confere alta porosidade a esse material carbonáceo, que varia de acordo com o precursor, mas sua estrutura superficial não confere boas propriedades adsorventes para o sólido. No entanto, o biochar pode apresentar alta capacidade de dispersão de partículas de interesse, superando problemas relacionados à aglomeração dos compostos e levando a um aumento significativo da área superficial, bem como permitindo a exploração de efeitos sinérgicos (BUATES; IMAI, 2020; DOS SANTOS *et al.*, 2021; ZUBAIR *et al.*, 2021).

Em seu estudo, dos Santos e colaboradores (2020) abordaram a síntese de MgAl-HDL suportado em biochar derivado da planta ouricuri, sua caracterização e aplicação na remoção de diclofenaco de meio aquoso por meio do processo de adsorção. Diante das diversas análises envolvendo aspectos termodinâmicos, o compósito apresentou alto desempenho na remoção do fármaco (DE SOUZA DOS SANTOS *et al.*, 2020). Zubair e colaboradores (2020) fabricaram um compósito MgAl-HDL/biochar derivado da tamareira e avaliaram seu desempenho na adsorção do corante catiônico modelo azul de metileno. As caracterizações evidenciaram que a incorporação do material carbonáceo proporcionou alta dispersão sem prejudicar sua cristalinidade. No entanto, a quantidade de biochar incorporada na síntese foi previamente avaliada e seu excesso levou à aglomeração do material carbonáceo nas camadas do HDL, diminuindo significativamente a sua cristalinidade e prejudicando sua eficiência (ZUBAIR *et al.*, 2020). De maneira similar, Mu'azu e colaboradores (2021) avaliaram a capacidade do compósito a base de carvão ativado derivado de lodo de esgoto e hidróxido duplo lamelar de magnésio, alumínio e ferro, sintetizado pelo método de coprecipitação, na adsorção de fenol em fase aquosa. Os resultados demonstraram a eficiência de adsorção da molécula orgânica pelo compósito quando comparado ao carvão e HDL isoladamente, o que é atribuído à influência sinérgica efetiva existente (MU'AZU; ZUBAIR; IHSANULLAH, 2021).

Nesse contexto, fica evidente que novos materiais produzidos a partir de investigações do efeito sinérgico entre compostos a base de carbono e HDL são promissores em atividades direcionadas para a remediação e recuperação ambiental, atuando, principalmente, na remoção de poluentes aquáticos pelo método de adsorção. Esse interesse inerente está diretamente relacionado à crescente preocupação ambiental, com o aumento da demanda hídrica, que leva a produção elevada de efluentes, os quais necessitam de tratamento eficiente. Entre os materiais carbonáceos amorfos, muito tem sido relatado na literatura sobre a utilização do biochar, como suporte eficiente para HDL, com fácil obtenção, quando comparado a outros alótropos de carbono com estruturas mais modernas (BUATES; IMAI, 2020; SHAFIQ; ALAZBA; AMIN, 2020; ZUBAIR *et al.*, 2020, 2021). No entanto, poucos estudos têm se direcionado para o uso do carvão ativado associado aos hidróxidos duplos lamelares, sendo essa uma lacuna que merece atenção quando se trata de estudos envolvendo compósitos HDL/materiais carbonáceos. Isso porque o CA oferece características como a alta área superficial, volume de poros e capacidade adsortiva versátil, que podem ser ainda mais promissores quando associados a HDL para aplicações ambientais (HAN *et al.*, 2021; LIU, DONGJING *et al.*, 2020; VOTTERO *et al.*, 2020).

2.4 Poluição hídrica

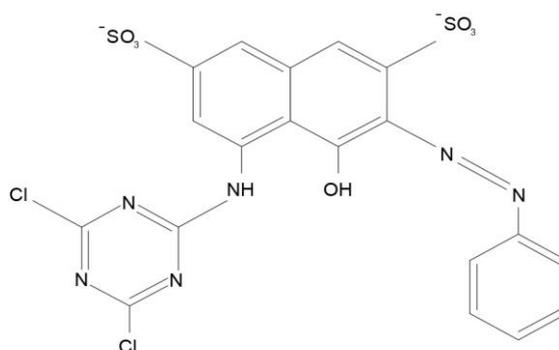
O crescimento acelerado e contínuo da população mundial, acompanhado pelo desenvolvimento industrial e agrícola tem acarretado o aumento da poluição ambiental, fato esse que tem ganhado atenção e se tornado um desafio no âmbito político e científico. No que diz respeito aos recursos hídricos, os quais são fundamentais para o desenvolvimento da sociedade, os níveis de poluição têm alcançado números alarmantes, dessa forma, a água potável tem se tornado cada vez mais escassa. Com esse cenário, pesquisadores têm se dedicado em compreender a influência das atividades antropológicas no meio ambiente e em desenvolver tecnologias inovadoras capazes de superar esse inconveniente (WANI *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2021).

A principal causa da poluição da água está associada ao descarte de poluentes sem tratamento adequando nos corpos hídricos. Os efluentes industriais e resíduos agrícolas são responsáveis por carregar em sua composição produtos químicos tóxicos, prejudiciais à vida humana e ao ecossistema em geral. Dentre as classes de poluentes amplamente citadas na literatura, pode-se destacar os contaminantes emergentes, metais pesados, íons inorgânicos e compostos orgânicos, incluindo, principalmente, corantes (WANI *et al.*, 2020).

A otimização de tratamentos de efluentes contendo corantes orgânicos ainda é um desafio para a comunidade científica. Isso ocorre porque essa classe de compostos é empregada em uma ampla gama de atividades industriais, como têxtil, de papel, cosmética, plástica, farmacêutica e alimentícia, o que, conseqüentemente, acarreta um alto volume de resíduos líquidos. O descarte inadequado dessas substâncias coloridas ameaça todo o ecossistema, prejudicando direta ou indiretamente a saúde humana (ZAGHLOUL *et al.*, 2021; ZHENG *et al.*, 2021). Isso ocorre porque os corantes orgânicos utilizados industrialmente, na grande maioria azoicos, possuem estruturas altamente estáveis e não são degradadas por métodos convencionais de purificação, podendo apresentar potencial carcinogênico e mutagênico associados tanto à sua estrutura original bem como a possíveis subprodutos (SONAI *et al.*, 2016; WU, CHUNG HSIN; CHANG, 2006). Além disso, o problema mais evidente se dá devido à forte coloração dos corpos d'água, a qual impede a penetração da luz solar e com isso bloqueia processos fotossintéticos naturais, diminuindo os níveis de oxigênio dissolvido e causando graves danos à vida aquática (SAGHIR; XIAO, 2021; SUN; CHEN, 2020).

O vermelho reativo 2 (CI18200), com estrutura representada na Figura 4, é um exemplo de azocorante aniônico amplamente empregado no tingimento de fibras celulósicas na indústria têxtil, sendo que cerca de 60 – 70% do corante é consumido no processo de tingimento, o restante é descartado na forma de efluente (MAAS; CHAUDHARI, 2005; MAHMOUDI; MOUSAVI; ATASHKAR, 2023). Assim, o RR2 é empregado como molécula modelo em diversos estudos de remediação ambiental envolvendo essa classe de compostos (MAHMOUDI; MOUSAVI; ATASHKAR, 2023; SONAI *et al.*, 2016; THIYAGARAJAN *et al.*, 2017; WU, CHUNG HSIN; CHANG, 2006; WU, CHUNG HSIN; NG, 2008).

Figura 4 – Estrutura do azocorante aniônico vermelho reativo 2.



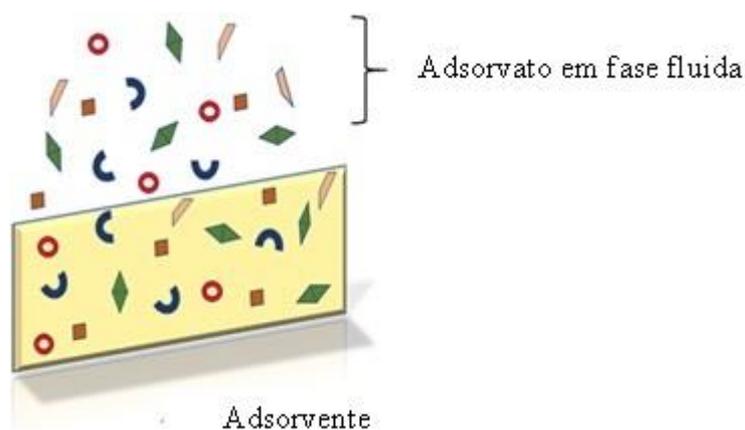
Fonte: Do autor (2023).

Nesse cenário, muitas tecnologias, envolvendo processos químicos, físicos e biológicos, têm sido desenvolvidas e aperfeiçoadas para tratar água residuais e reduzir os danos ambientais. Os processos mais explorados são oxidação/redução, adsorção, precipitação química, fotocatalise, filtração por membrana, métodos biológicos, coagulação e osmose reversa. Dentre todos, a adsorção tem se mostrado uma técnica eficiente e confiável, além de envolver condições de operação relativamente simples, baixo custo e permite a reciclabilidade dos materiais envolvidos (HOU, TAILEI *et al.*, 2020; LONG *et al.*, 2021; SUN; CHEN, 2020; ZAGHLOUL *et al.*, 2021).

2.5 Processos adsortivos

A adsorção é uma técnica de separação conhecida desde as civilizações antigas, que consiste em um processo físico-químico caracterizado basicamente por uma transferência de massa. Nesse processo, um soluto é transportado de uma fase fluida para a superfície de um sólido, ou seja, ocorre um processo de sorção de espécies químicas, aqui chamadas adsorvato, em um material sólido, o adsorvente. O processo é ilustrado de forma genérica pela Figura 5 (MANCHISI *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2020; RASHID *et al.*, 2021).

Figura 5 - Representação esquemática de uma adsorção genérica entre um adsorvato em fase fluida e um adsorvente sólido.



Fonte: Adaptado de Rashid et al. (2021).

As espécies envolvidas, adsorvente e adsorvato, podem se manter unidas por meio de ligações de natureza física ou química. A fisissorção envolve atrações intermoleculares entre sítios energeticamente favoráveis, sendo que as espécies se mantêm unidas por interações do tipo van der Waals. Na quimissorção ocorre troca de elétrons entre sítios específicos do

adsorvente e adsorvato, resultado em reações químicas. Dessa forma, esse tipo de adsorção é caracterizado por uma maior força e estabilidade quando comparado à adsorção física (FOO; HAMEED, 2010; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A compreensão de características do sistema no equilíbrio de adsorção, bem como o estudo cinético é um ponto primordial para definir as interações envolvidas entre adsorvente e adsorvato, sendo um indicativo da capacidade adsortiva.

2.5.1 Estudo cinético

A cinética de adsorção consegue descrever a taxa de adsorção da espécie em determinado tempo de contato entre o soluto e o sólido, contribuindo para definir o mecanismo de reação envolvido, bem como o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. Modelos matemáticos empíricos são utilizados para descrever e explicar processos de adsorção experimentais complexos. Dentre os mais comuns, amplamente empregados na literatura, estão os chamados modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO), Elovich e modelo de difusão intrapartícula (MALIK *et al.*, 2022; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; SANDOVAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022; SIRAJUDHEEN; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020).

2.5.1.1 Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de PPO, proposto por Lagergren em 1898, é uma representação empírica, inicialmente aplicada para o processo de adsorção física de ácido oxálico e malônico em carvão (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; SANDOVAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022). O termo “pseudo” sugere que os modelo não se referem à cinética de reações homogêneas e, no caso do modelo de PPO, considera-se uma força motriz linear na transferência de massa na interface sólido-líquido. Dessa forma, a quantidade de espécies adsorvidas (Q_t) aumenta em função do tempo (t), atingindo um limite no equilíbrio (Q_e), que representa a capacidade de adsorção da espécie após um período infinito. Assim, o valor de Q_t se relaciona ao número de sítios de adsorção e como eles se modificam com o passar do tempo (BUJDÁK, 2020). O modelo de PPO é descrito pela função exponencial expressa na Equação 3.

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

para a qual k_1 a constante de taxa de pseudo primeira ordem.

Esse modelo é considerado um dos mais antigos e é amplamente aplicado no estudo de adsorção em sistemas sólido/líquido, conseguindo descrever processos que envolvem, majoritariamente, a fisissorção (BUJDÁK, 2020; SANDOVAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022).

2.5.1.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de PSO propõe que a cinética geral de sorção é controlada, de forma direta, pela taxa do processo de adsorção/dessorção, uma vez que é associada à quimissorção. Foi matematicamente desenvolvido por Blanchard em 1984, inicialmente para descrever o processo de adsorção de íons de metais pesados em zeólitas naturais. Assumiu-se o pressuposto de que a cinética de sorção é governada pela reação de troca iônica que ocorre na superfície do adsorvente e que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente, sendo que a ordem cinética da reação é dois em relação ao número desses sítios (PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; SANDOVAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022). O modelo de PSO pode ser descrito pela Equação 4.

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (4)$$

Para a qual K_2 é a constante de pseudo segunda ordem; Q_e e Q_t denotam a capacidade de adsorção no equilíbrio e em qualquer tempo, respectivamente e t é o tempo de contato (MALIK *et al.*, 2022).

Desde o final da década de 90, devido a um estudo de diversos resultados experimentais retirados da literatura feito por Ho e McKay (1999), o modelo de PSO foi amplamente empregado em estudos de adsorção de sistemas sólido/líquido devido à alta capacidade de se correlacionar aos dados experimentais (SIMONIN, 2016).

2.5.1.3 Modelo de Elovich

Desenvolvido inicialmente para descrever a cinética de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês, o modelo de Elovich foi matematicamente proposto por

Roginsky e Zeldovich em 1934 e é representada pela Equação 5 (LIU, YU; LIU, 2008; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta t) \quad (5)$$

para a qual, Q_t denota a capacidade de adsorção em qualquer tempo; t é o tempo de contato; α é a taxa de adsorção inicial e β é a constante de dessorção e está relacionada com a extensão da cobertura superficial e energia de ativação no processo de quimissorção (MALIK *et al.*, 2022).

Estudos posteriores indicaram a potencialidade de aplicação dessa equação para descrever a cinética de adsorção de poluentes aquosos em adsorventes sólidos. Interpretações teóricas indicam que a correlação da equação de Elovich com os dados experimentais pode estar associada principalmente a um processo de quimissorção em uma superfície com forte heterogeneidade (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; RUDZINSKI; PANKZYC, 1999).

2.5.1.4 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula é um processo difusivo de transferência de massa proposto por Weber e Morris (1963), que pode ser descrito matematicamente, de forma simplificada, pela Equação (6).

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (6)$$

Para a qual, Q_t denota a capacidade de adsorção em qualquer tempo, K_i é a constante de difusão intrapartícula, t é o tempo de contato e C é o intercepto e está relacionado à espessura da camada limite (DUTTA *et al.*, 2014; MALIK *et al.*, 2022; VENCESLAU *et al.*, 2021; WEBERJR.; MORRIS, 1963).

O modelo pressupõe que a adsorção é dependente da taxa de transferência do adsorvato na fase de solução para a superfície do adsorvente sólido, podendo ser controlada por uma ou mais etapas, sendo elas a difusão em massa, difusão em filme, difusão nos poros e, por fim, a adsorção nos sítios ativos. Um gráfico de Q_t versus $t^{1/2}$ geralmente exhibe multilinearidade, sendo esse um indicativo de ocorrência de duas ou mais etapas de adsorção,

a última geralmente atribuída ao alcance do equilíbrio, com diminuição da velocidade reacional (DUTTA *et al.*, 2014; VENCESLAU *et al.*, 2021).

2.5.2 Estudo de isotermas de adsorção

A construção das isotermas de adsorção também é uma ferramenta importante em trabalhos envolvendo processos adsorptivos. Isso porque ela relaciona a quantidade de material adsorvido com a concentração de soluto no equilíbrio em condição de temperatura controlada. Nesse caso, descrições matemáticas também são necessárias para ajudar compreender o processo e o mecanismo de adsorção corretamente. Os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips são frequentemente empregados para descrever o processo de adsorção de moléculas em solução aquosa em partículas sólidas (DUTTA *et al.*, 2014; JORGE GONÇALVES *et al.*, 2021; LEI *et al.*, 2017; LIU, LUMENG; LIU; PEI, 2018; MALAMIS; KATSOU, 2013; MALIK *et al.*, 2022; WANG, TING *et al.*, 2018).

2.5.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir, inicialmente desenvolvido para aplicação em processos de adsorção de gases em superfícies sólidas e posteriormente expandido para sistemas sólido/líquido, propõem que a adsorção ocorre em monocamada, em sítios de adsorção uniformes e finitos e as espécies adsorvidas não interagem entre si, assumindo que a quimissorção é predominante (DUTTA *et al.*, 2014; LIU, YU; LIU, 2008; SANDOVAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022). O modelo é representado matematicamente pela Equação 7.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

para a qual, Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio; Q_m é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio; K_L é a constante de adsorção de Langmuir (DUTTA *et al.*, 2014; MALIK *et al.*, 2022).

Apesar das limitações, que incluem principalmente o fato da adsorção em sistemas reais ocorrer possivelmente em multicamadas, podendo haver interações entre as moléculas adsorvidas, além da heterogeneidade das superfícies dos adsorventes, o modelo de Langmuir ainda é amplamente empregado para descrever equilíbrios de adsorção em sistemas

sólido/líquido devido, principalmente, à sua simplicidade e auxílio na descrição de fenômenos de equilíbrio (WANG, SHANSHAN *et al.*, 2021).

3.5.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich descreve a sorção em superfícies heterogêneas, com sítios de adsorção energeticamente distintos, sendo que sítios mais energéticos são ocupados prioritariamente e a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação desses locais. São atribuídas também interações entre moléculas de adsorvato, permitindo então a formação de multicamadas, ilustrando, dessa forma, que a fisissorção pode ser predominante (MALIK *et al.*, 2022; SANDOVAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022; SIRAJUDHEEN; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020). Esse modelo é matematicamente descrito pela Equação 7.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

para a qual, Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio; K_F é a constantes de adsorção de Freundlich e n é o fator de heterogeneidade, sendo que para valores de $n > 1$ a adsorção é considerada favorável e em sítios de adsorção heterogêneos (MALIK *et al.*, 2022).

Uma das principais limitações do modelo de Freundlich é o fato de não atender à lei de Henry em baixas concentrações de adsorvato, levando à superestimação ou subestimação do equilíbrio de adsorção em baixas pressões. Apesar disso, o modelo é amplamente empregado para descrever equilíbrios de adsorção, por superar as principais limitações do modelo de Langmuir e conseguir descrever de forma eficiente adsorções não ideais (WANG, SHANSHAN *et al.*, 2021).

3.5.2.3 Modelo de Temkin

O modelo isotérmico de Temkin se baseia na hipótese de que a entalpia de adsorção das moléculas de adsorvato na camada diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície, devido às interações adsorvato/adsorvente. Além disso, a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme das energias de ligação, até uma energia de ligação máxima

(DUTTA *et al.*, 2014; LIU, YU; LIU, 2008; MALIK *et al.*, 2022; VENCESLAU *et al.*, 2021). O modelo é representado pela Equação 8.

$$Q_e = B \ln (K_T C_e) \quad (8)$$

para a qual, Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio; K_T é a constante de adsorção de Temkin, que representa a constante de equilíbrio de ligação na energia de ligação máxima; $B = Rt/b$ e é o parâmetro relacionado à entalpia de adsorção, sendo b a variação na energia de adsorção, R é a constante universal dos gases e t a temperatura (MALIK *et al.*, 2022).

3.5.2.4 Modelo de Sips

O modelo isotérmico de Sips é um modelo híbrido que combina as isotermas de Langmuir e Freundlich. Consegue prever o comportamento de adsorção de espécies com superfícies heterogêneas, superando a principal restrição do modelo de Freundlich, que se refere à concentração crescente do adsorvato. Em sistemas com baixas concentrações de adsorvato a isoterma de Sips se assemelha à Freundlich e em altas concentrações à Langmuir, dessa forma é possível também prever adequadamente um sistema com adsorção em monocamada (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007; LIU, YU; LIU, 2008; MOZAFFARI MAJD *et al.*, 2022; PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007). Parâmetros como pH, concentração e temperatura governam o modelo de Sips, que é matematicamente expresso pela Equação 9.

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^{1/n}}{1 + (K_s C_e)^{1/n}} \quad (9)$$

para a qual, Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de RR2 em solução no equilíbrio; Q_m é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio; K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips e n é a constante de Sips (MOZAFFARI MAJD *et al.*, 2022).

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um dos principais desafios e objetivos da ciência é proporcionar o desenvolvimento tecnológico atrelado diretamente às necessidades da sociedade em todos os âmbitos. Nesse cenário, o estudo dos possíveis efeitos sinérgicos advindos da combinação de materiais com propriedades já conhecidas se torna promissor inclusive na otimização de processos já explorados. Assim, compósitos a base de hidróxidos duplos lamelares e carvão ativado podem ser um ponto de partida para o desenvolvimento de materiais multifuncionais, uma vez que são materiais já amplamente estudados no meio científico.

No que diz respeito aos HDL, propriedades relacionadas à área superficial elevada, porosidade, capacidade de troca aniônica, efeito memória e versatilidade na composição tornam esses materiais interessantes para aplicações na remediação ambiental, se destacando como adsorventes de moléculas poluentes do meio aquoso. No entanto, alguns inconvenientes ainda são associados a essa classe de materiais, dentre eles, a baixa resistência mecânica, lixiviação quando submetidos em processos contínuos ou de reutilização e agregação de partículas. Assim, suportar ou dispersar os HDL em materiais que também apresentem propriedades relevantes torna-se uma alternativa para melhorar o desempenho de aplicação desses compostos. Nesse cenário, o carvão ativado, um material carbonáceo amorfo, amplamente estudado e investigado como adsorvente, é um candidato em potencial para suportar moléculas de HDL, proporcionando possíveis efeitos sinérgicos capazes de aumentarem a eficiência de aplicação em relação aos precursores isoladamente.

Dessa forma, em termos práticos, o trabalho baseou-se na síntese do compósito de hidróxido duplo lamelar de zinco, cobre e alumínio/carvão ativado (ZnCuAl-HDL/CA) e do seu precursor ZnCuAl-HDL pelo método de coprecipitação no intuito de compreender as alterações químicas e físicas dos materiais obtidos por meio das técnicas de análises térmicas, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflectância total atenuada, microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-x e isotermas de fisissorção de N₂. Além disso, de forma comparativa aos seus precursores, o compósito foi avaliado na adsorção de moléculas do corante orgânico vermelho reativo 2 (RR2), destacando o possível efeito sinérgico produzido no novo material. A capacidade de reutilização dos materiais sintetizados na adsorção de RR2 foi verificada, sendo que possíveis alterações estruturais nos materiais após o processo de adsorção foi investigada por meio das técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflectância total atenuada e difração de raio x no pó.

REFERÊNCIAS

- AHAMED, Ashiq *et al.* **Too small to matter? Physicochemical transformation and toxicity of engineered nTiO₂, nSiO₂, nZnO, carbon nanotubes, and nAg.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 404, p. 1–21, 15 fev. 2021.
- AHMED, M. A.; BRICK, A. A.; MOHAMED, Ashraf Abdel Aaty. **An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route.** *Chemosphere*, v. 174, p. 280–288, 1 maio 2017.
- AISAWA, Sumio *et al.* **Preparation of dipentaerythritol-combined layered double hydroxide particle and its thermostabilizing effect for polyvinyl chloride.** *Applied Clay Science*, v. 180, p. 105205, 1 nov. 2019.
- AKBAR, Abdul Rehman *et al.* **Optimized structure and electrochemical properties of sulfonated carbon nanotubes/Co–Ni bimetallic layered hydroxide composites for high-performance supercapacitors.** *Ceramics International*, v. 47, n. 4, p. 4648–4658, 15 fev. 2021.
- AMEENA SHIRIN, V. K. *et al.* **Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide.** *Journal of Controlled Release*, v. 330, p. 398–426, 10 fev. 2021.
- BENÍCIO, L.P.F. *et al.* **Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture | Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura.** *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.
- BINI, Marcella *et al.* **Hybrid compounds for improving drugs solubility: Synthesis, physico-chemical and pharmaceutical characterization of Nimesulide-LDH.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 272, p. 131–137, 2019.
- BOUALI, A. C. *et al.* **Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review.** *Applied Materials Today*, v. 21, p. 1–42, 1 dez. 2020.
- BUATES, Jitrera; IMAI, Tsuyoshi. **Biochar functionalization with layered double hydroxides composites: Preparation, characterization, and application for effective phosphate removal.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, p. 1–12, 2020.
- BUJDÁK, Juraj. **Adsorption kinetics models in clay systems: The critical analysis of pseudo-second order mechanism.** *Applied Clay Science*, v. 191, p. 105630, 15 jun. 2020.
- CARDINALE, Anna Maria *et al.* **Layered Double Hydroxides for Remediation of Industrial Wastewater from a Galvanic Plant.** *Crystals*, v. 10, n. 6, p. 443, 30 maio 2020.
- CHANG, Jiuli *et al.* **Ultrathin NiAl layered double hydroxide-reduced graphene oxide composite nanosheets array with high battery performances for hybrid supercapacitor and hybrid battery.** *Applied Surface Science*, v. 538, p. 148106, 1 fev. 2021.

CHANG, Z. *et al.* **Synthesis of [Zn–Al–CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 9, p. 2766–2777, 1 set. 2005.

CHEN, Haijun *et al.* **Enhanced adsorption of U(VI) and ²⁴¹Am(III) from wastewater using Ca/Al layered double hydroxide@carbon nanotube composites.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 347, p. 67–77, 5 abr. 2018.

DAI, Liming *et al.* **Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction.** *Chemical Reviews*, v. 115, n. 11, p. 4823–4892, 10 jun. 2015.

DAUD, Muhammad *et al.* **A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 288, p. 110989, 15 ago. 2019.

DE NOIRFONTAINE, Marie Noëlle *et al.* **An X-ray powder diffraction study of damage produced in Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ by electron irradiation using the 2.5 MeV SIRIUS accelerator.** *Journal of Nuclear Materials*, v. 509, p. 78–93, 1 out. 2018.

DE SOUZA DOS SANTOS, Grazielle Emanuelle *et al.* **Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar.** *Powder Technology*, v. 364, p. 229–240, 2020.

DINARI, Mohammad; ALLAMI, Hosein; MOMENI, Mohamad Mohsen. **A high-performance electrode based on Ce-doped nickel-cobalt layered double hydroxide growth on carbon nanotubes for efficient oxygen evolution.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 877, p. 114643, 15 nov. 2020.

DLAMINI, Derrick S. *et al.* **A critical review of selected membrane- and powder-based adsorbents for water treatment: Sustainability and effectiveness.** *Journal of Cleaner Production*, v. 277, p. 123497, 20 dez. 2020.

DOS SANTOS, Grazielle Emanuella de Souza *et al.* **Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives.** *Journal of Cleaner Production*, v. 284, 2021.

DUAN, Chengyu *et al.* **Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, n. 130, p. 101339, 2020.

DUTTA, Raju *et al.* **Ultrafast removal of cationic dye using agrowaste-derived mesoporous adsorbent.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 48, p. 18558–18567, 3 dez. 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

GE, Zhongwei *et al.* **Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 150, n. May 2020, p. 109833, 1 mar. 2021.

GEORGAKILAS, Vasilios *et al.* **Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures.** *Chemical Reviews*, v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 10 jun. 2015.

GOPINATH, Kannapan Panchamoorthy *et al.* **Environmental applications of carbon-based materials: a review.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 19, n. 1, p. 557–582, 1 fev. 2020.

GÜNAY, Ahmet; ARSLANKAYA, Ertan; TOSUN, Ismail. **Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 19 jul. 2007.

GUO, Lian *et al.* **Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review.** *Journal of Materials Science and Technology*, v. 34, n. 9, p. 1455–1466, 2018.

GUO, Yanping; ROCKSTRAW, David A. **Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation.** *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, p. 1513–1521, 1 maio 2007.

HAN, Bing *et al.* **Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 283, p. 124611, 10 fev. 2021.

HERAVI, Majid M.; MOHAMMADI, Pourya. **Layered double hydroxides as heterogeneous catalyst systems in the cross-coupling reactions: an overview.** *Molecular Diversity*, v. 1, p. 3, 4 jan. 2021.

HOU, Lihua *et al.* **Heterogeneous activation of peroxydisulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: Performance and mechanism for organic pollutant degradation.** *Science of the Total Environment*, v. 663, p. 453–464, 1 maio 2019.

HOU, Tailei *et al.* **Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent.** *Chemical Engineering Journal*, v. 384, p. 123331, 15 mar. 2020.

IFEBAJO, Ayodeji Olugbenga; OLADIPO, Akeem Adeyemi; GAZI, Mustafa. **Efficient removal of tetracycline by CoO/CuFe₂O₄ derived from layered double hydroxides.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, n. 1, p. 487–494, 1 mar. 2019.

INAYAT, Alexandra; KLUMPP, Michael; SCHWIEGER, Wilhelm. **The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion.** *Applied Clay Science*, v. 51, n. 4, p. 452–459, 1 mar. 2011.

JAMIL, Saba *et al.* **Layered Double Hydroxides(LDHs): Synthesis & Applications.** *Progress in Chemistry*, v. 31, n. 2–3, p. 394–412, 1 mar. 2019.

JIANG, Zhipeng *et al.* **Fullerenes for rechargeable battery applications: Recent developments and future perspectives.** *Journal of Energy Chemistry*, v. 55, p. 70–79, 1 abr. 2021.

JODEH, Shehdeh *et al.* **Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC).** *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 20, p. 32–38, 1 jun. 2016.

JORGE GONÇALVES, Fernanda *et al.* **Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu(II) and oxyanions of Cr(VI) from aqueous solution.** *Journal of Environmental Management*, v. 282, p. 111939, 15 mar. 2021.

JOUYBAN, Abolghasem; AMINI, Roghayeh. **Layered double hydroxides as an efficient nanozyme for analytical applications.** *Microchemical Journal*, v. 164, p. 105970, 1 maio 2021.

KESAVAN PILLAI, Sreejarani *et al.* **Layered double hydroxides: An advanced encapsulation and delivery system for cosmetic ingredients-an overview.** *Applied Clay Science*, v. 199, n. September, p. 105868, 2020.

KHAN, Aamir I.; O'HARE, Dermot. **Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, n. 11, p. 3191–3198, 2002.

KOLANOWSKA, Anna *et al.* **Carbon nanotube materials for electrocardiography.** *RSC Advances*, v. 11, n. 5, p. 3020–3042, 14 jan. 2021.

LAIPAN, Minwang *et al.* **Fabrication of layered double hydroxide/carbon nanomaterial for heavy metals removal.** *Applied Clay Science*, v. 199, p. 105867, 1 dez. 2020.

LAMIEL, Charmaine *et al.* **Enhancement of electrochemical performance of nickel cobalt layered double hydroxide@nickel foam with potassium ferricyanide auxiliary electrolyte.** *Energy*, v. 140, p. 901–911, 2017.

LEI, Chunsheng *et al.* **Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism studies.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 496, p. 158–166, 15 jun. 2017.

LI, Qi *et al.* **Commercial activated carbon as a novel precursor of the amorphous carbon for high-performance sodium-ion batteries anode.** *Carbon*, v. 129, p. 85–94, 1 abr. 2018.

LI, Xuguang *et al.* **Efficient degradation of tetracycline by CoFeLa-layered double hydroxides catalyzed peroxydisulfate: Synergistic effect of radical and nonradical pathways.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 398, n. May, p. 122884, 5 nov. 2020.

LINS *et al.* **Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 586, n. November 2019, 2020.

LIU, Dongjing *et al.* **Novel carbon-based sorbents for elemental mercury removal from gas streams: A review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 391, p. 123514, 1 jul. 2020.

LIU, Jianqiang *et al.* **Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide**

by urea hydrolysis. *Powder Technology*, v. 253, p. 41–45, 1 fev. 2014.

LIU, Lumeng; LIU, Junjie; PEI, Jingjing. **Towards a better understanding of adsorption of indoor air pollutants in porous media**—From mechanistic model to molecular simulation. *Building Simulation*, v. 11, n. 5, p. 997–1010, 2018.

LIU, Ruonan *et al.* **CoNi layered double hydroxide anchored on N-doped carbon coated carbon nanotubes network with 3D Core-shell structure for all-solid-state supercapacitors**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 878, p. 114571, 1 dez. 2020.

LIU, Yu; LIU, Ya Juan. **Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics**. *Separation and Purification Technology*, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.

LONG, Feng Lan *et al.* **Highly efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solution by calcined Mg/Al-layered double hydroxides/polyaniline composites**. *Chemical Engineering Journal*, v. 404, p. 127084, 15 jan. 2021.

LU, Jingsong *et al.* **Dihydroartemisinin loaded layered double hydroxide nanocomposites for tumor specific photothermal-chemodynamic therapy**. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 8, n. 48, p. 11082–11089, 28 dez. 2020.

LU, Peng *et al.* **Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) as two-dimensional membrane materials for gas and liquid separations**. *Journal of Membrane Science*, v. 567, n. August, p. 89–103, 2018.

LYU, Haixia *et al.* **3D hierarchical layered double hydroxide/carbon spheres composite with hollow structure for high adsorption of dye**. *Applied Surface Science*, v. 500, p. 144037, 15 jan. 2020.

MAAS, Robert; CHAUDHARI, Sanjeev. **Adsorption and biological decolourization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors**. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 2, p. 699–705, 1 fev. 2005.

MAHMOUDI, Arezoo; MOUSAVI, Seyyed Alireza; ATASHKAR, Sheida. **Kinetic and isotherm studies on the removal of reactive Red 2 from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon**. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, v. 72, n. 2, p. 123–138, 2023.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. **A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite**: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252–253, p. 428–461, 5 maio 2013.

MALIK, A. *et al.* **Highly efficient hydrotalcite-based adsorbent for aqueous-phase cationic dye removal: structural features, kinetics and isotherm study**. *International Journal of Environmental Science and Technology*, n. 0123456789, 2022.

MALLAKPOUR, Shadpour; HATAMI, Masoud; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. **Recent innovations in functionalized layered double hydroxides**: Fabrication, characterization, and industrial applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 102216, 1 set. 2020.

MANCHISI, James *et al.* **Ironmaking and Steelmaking Slags As Sustainable Adsorbents For Industrial Effluents And Wastewater Treatment: A critical review of properties, performance, challenges and opportunities.** *Sustainability (Switzerland)*, v. 12, n. 5, p. 2118, 1 mar. 2020.

MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu; INAMUDDIN. **Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: A review.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 18, n. 3, p. 605–629, 1 maio 2020.

MAUTER, Meagan S.; ELIMELECH, Menachem. **Environmental applications of carbon-based nanomaterials.** *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 16, p. 5843–5859, 15 ago. 2008.

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

MENG, Zhaohui *et al.* **Tailoring NiCoAl layered double hydroxide nanosheets for assembly of high-performance asymmetric supercapacitors.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 583, p. 722–733, 2021.

MISHRA, Geetanjali; DASH, Barsha; PANDEY, Sony. **Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials.** *Applied Clay Science*, v. 153, n. October 2017, p. 172–186, 1 mar. 2018.

MITTAL, Jyoti. **Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 295, p. 113017, 1 out. 2021.

MOKHTARI, Sarina *et al.* **Layered double hydroxide-galactose as an excellent nanocarrier for targeted delivery of curcumin to hepatocellular carcinoma cells.** *Applied Clay Science*, v. 200, n. October 2020, p. 105891, 2021.

MOURID, El Hassane; LAKRAIMI, Mohamed; LEGROURI, Ahmed. **Removal and Release of the 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid Herbicide from Wastewater by Layered Double Hydroxides.** *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 1, p. 3, 4 jan. 2021.

MOYO, Lumbidzani; NHLAPO, Nontete; FOCKE, Walter W. **A critical assessment of the methods for intercalating anionic surfactants in layered double hydroxides.** *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 18, p. 6144–6158, 1 set. 2008.

MOZAFFARI MAJD, Mahdiah *et al.* **Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020).** *Science of The Total Environment*, v. 812, p. 151334, 15 mar. 2022.

MU'AZU, Nuhu Dalhat; ZUBAIR, Mukarram; IHSANULLAH, Ihsanullah. **Process Optimization and Modeling of Phenol Adsorption onto Sludge-Based Activated Carbon Intercalated MgAlFe Ternary Layered Double Hydroxide Composite.** *Molecules*, v. 26, n. 14, p. 4266, 14 jul. 2021.

- MUSELLA, Elisa *et al.* **Electrosynthesis of Ni/Al layered double hydroxide and reduced graphene oxide composites for the development of hybrid capacitors.** *Electrochimica Acta*, v. 365, p. 137294, 1 jan. 2021.
- NAVA-ANDRADE, K. *et al.* **Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water.** *Journal of Environmental Management*, v. 288, p. 112399, 15 jun. 2021.
- NG'ETICH, Wesley K.; MARTINCIGH, Bice S. **A critical review on layered double hydroxides: Their synthesis and application in sunscreen formulations.** *Applied Clay Science*, v. 208, p. 106095, 1 jul. 2021.
- NGUYEN, Thi Toan *et al.* **Direct growth of nickel cobalt layered double hydroxide on nickel foam via redox reaction between nitrate ion and ethanol for hybrid supercapacitors.** *Electrochimica Acta*, v. 367, p. 137226, 20 jan. 2021.
- PEREIRA, Hercules Abie *et al.* **Adsorbents for glyphosate removal in contaminated waters: a review.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 1, p. 1–19, 26 out. 2020.
- PÉREZ-MARÍN, A. B. *et al.* **Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 1, p. 122–131, 2 jan. 2007.
- PLAZINSKI, Wojciech; DZIUBA, Jakub; RUDZINSKI, Wladyslaw. **Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity.** *Adsorption*, v. 19, n. 5, p. 1055–1064, 6 out. 2013.
- PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. **Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 30 nov. 2009.
- PRIYA, V. N. *et al.* **Alginate coated layered double hydroxide/reduced graphene oxide nanocomposites for removal of toxic As (V) from wastewater.** *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 127, p. 114527, 1 mar. 2021.
- RASHID, Ruhma *et al.* **A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 8, p. 9050–9066, 23 jan. 2021.
- RIVES, Vicente. **Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 75, n. 1–3, p. 19–25, 28 abr. 2002.
- RIVES, Vicente; ULIBARRI, María Angeles. **Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 181, n. 1, p. 61–120, 1 jan. 1999.
- ROUQUEROL, Jean *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.** 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2014.
- RUDZINSKI, Wladyslaw; PANKZYC, T. **Surfaces of Nanoparticles and Porous**

Materials. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.

SAGHIR, Summaira; XIAO, Zhenggang. **Hierarchical mesoporous ZIF-67@LDH for efficient adsorption of aqueous Methyl Orange and Alizarine Red S**. *Powder Technology*, v. 377, p. 453–463, 2 jan. 2021.

SANDOVAL-GONZÁLEZ, Antonia *et al.* **Removal of anti-inflammatory drugs using activated carbon from agro-industrial origin: current advances in kinetics, isotherms, and thermodynamic studies**. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 19, n. 10, p. 4017–4033, 2022.

SANTAMARÍA, L. *et al.* **Progress in the removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution using layered double hydroxides as adsorbents: A review**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, p. 104577, 1 dez. 2020.

SHAFIQ, M.; ALAZBA, A. A.; AMIN, M. T. **Adsorption of Divalent Copper Ions from Synthetic Wastewater Using Layered Double Hydroxides (NiZnFe) and Its Composites with Banana Biochar and Carbon Nanotubes**. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 231, n. 7, p. 1–16, 1 jul. 2020.

SHAO, Mingfei *et al.* **Layered Double Hydroxide Materials in Photocatalysis**. *Photofunctional Layered Materials*, v. 166, p. 105–136, 2015.

SHOUKAT, Rizwan; KHAN, Muhammad Imran. **Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology**. *Microsystem Technologies*, p. 1–10, 23 jan. 2021.

SIMONIN, Jean Pierre. **On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics**. *Chemical Engineering Journal*, v. 300, p. 254–263, 2016.

SIPOS, Pál; PÁLINKÓ, István. **As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions**. *Catalysis Today*, v. 306, p. 32–41, 15 maio 2018.

SIRAJUDHEEN, P.; KARTHIKEYAN, Perumal; MEENAKSHI, Sankaran. **Mechanistic performance of organic pollutants removal from water using Zn/Al layered double hydroxides imprinted carbon composite**. *Surfaces and Interfaces*, v. 20, p. 100581, 1 set. 2020.

SONAI, Gabriela G. *et al.* **The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye**. *Journal of Environmental Management*, v. 168, p. 149–156, 2016.

STANIMIROVA, TSVETA. **Hydrotalcite polytypes from Snarum, Norway**. *Annual of the University of Sofia, Faculty of Geology*, v. 94, n. April 2001, p. 73–80, 2001.

SUN, Qinglei; CHEN, Bo. **Biotemplated fabrication of 3D hierarchically porous MgAl-LDH/CF composites with effective adsorption of organic dyes from wastewater**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 38, p. 16838–16850, 23 set. 2020.

TAKEHIRA, Katsuomi. **Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts** – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application . *Applied Clay Science*, v. 136, p. 112–141, 1 fev. 2017.

TANG, Sheng *et al.* **Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review.** *Analytica Chimica Acta*, v. 1103, p. 32–48, 22 mar. 2020.

THIYAGARAJAN, E. *et al.* **Biosorption of reactive red 2 using positively charged *Metapenaeus monoceros* shells.** *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 21, p. S1–S6, 2017.

TONGPOOTHORN, Wimonrat *et al.* **Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, n. 3, p. 335–340, 1 mar. 2011.

ULIBARRI, M. A. *et al.* **Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: Effect of interlayer anion and crystallinity.** *Applied Clay Science*, v. 18, n. 1–2, p. 17–27, 1 jan. 2001.

VENCESLAU, Adneia de Fátima Abreu *et al.* **Removal of Methylene Blue from an Aqueous Medium Using Atemoya Peel as a Low-cost Adsorbent.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 232, n. 11, p. 1–18, 1 nov. 2021.

VOTTERO, Eleonora *et al.* **How do the graphenic domains terminate in activated carbons and carbon-supported metal catalysts?.** *Carbon*, v. 169, p. 357–369, 1 nov. 2020.

WANG, Bin *et al.* **Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 92, n. 1, p. 190–196, 15 jul. 2005.

WANG, Qingwei *et al.* **As(III) removal from wastewater and direct stabilization by in-situ formation of Zn-Fe layered double hydroxides.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, p. 123920, 5 fev. 2021.

WANG, Shanshan *et al.* **A mini-review on the modeling of volatile organic compound adsorption in activated carbons: Equilibrium, dynamics, and heat effects.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 153–163, 2021.

WANG, Ting *et al.* **Adsorption of agricultural wastewater contaminated with antibiotics, pesticides and toxic metals by functionalized magnetic nanoparticles.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6468–6478, 1 out. 2018.

WANI, Ajaz Ahmad *et al.* **Graphene-supported organic-inorganic layered double hydroxides and their environmental applications: A review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 273, p. 122980, 2020.

WEBERJR., Walter J.; MORRIS, J. Carrell. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.** *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1 abr. 1963.

WU, Chung Hsin; CHANG, Chung Liang. WU, Chung Hsin; CHANG, Chung Liang.

Decolorization of ative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, n. 2–3, p. 265–272, 2006. Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative st. *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, n. 2–3, p. 265–272, 2006.

WU, Chung Hsin; NG, How Yong. Degradation of C.I. **Reactive Red 2 (RR2) using ozone-based systems**: Comparisons of decolorization efficiency and power consumption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 1, p. 120–127, 2008.

WU, Jianzhong *et al.* **Layered double hydroxide functioned as a novel template for the synthesis of graphene-oxide-like biochar and enhanced electrochemical performances.** *Energy and Fuels*, v. 34, n. 12, p. 16220–16227, 17 dez. 2020.

XU, You; KRAFT, Markus; XU, Rong. **Metal-free carbonaceous electrocatalysts and photocatalysts for water splitting.** *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 11, p. 3039–3052, 7 jun. 2016.

YAN, Qinghua *et al.* **Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) derived catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 400, p. 123260, 5 dez. 2020.

YANG, B. *et al.* **A superhydrophobic and corrosion resistant layered double hydroxides coating on AA2099-T83 Al-Cu-Li alloy.** *Surface and Coatings Technology*, v. 405, n. November 2020, p. 126629, 15 jan. 2021.

ZAGHLOUL, Ahmed *et al.* **Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the removal of methyl orange by synthetic clays prepared using urea or coprecipitation.** *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, v. 6, n. 1, p. 18, 5 abr. 2021.

ZHANG, Bo *et al.* **Highly efficient treatment of oily wastewater using magnetic carbon nanotubes/layered double hydroxides composites.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 586, p. 124187, 5 fev. 2020.

ZHANG, Yu sheng *et al.* **Synthesis, characterization and activity evaluation of Cu-based catalysts derived from layered double hydroxides (LDHs) for DeNO_x reaction.** *Chemical Engineering Journal*, v. 330, n. June, p. 1082–1090, 2017.

ZHENG, Yingqiu *et al.* **Review on nickel-based adsorption materials for Congo red.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, p. 123559, 5 fev. 2021.

ZUBAIR, Mukarram *et al.* **Functionalized MgAl-layered hydroxide intercalated date-palm biochar for Enhanced Uptake of Cationic dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies.** *Applied Clay Science*, v. 190, p. 105587, 1 jun. 2020.

ZUBAIR, Mukarram *et al.* **Sustainable wastewater treatment by biochar/layered double hydroxide composites: Progress, challenges, and outlook.** *Bioresource Technology*, v. 319, p. 124128, 1 jan. 2021.

SEGUNDA PARTE

Composto Híbrido Hidróxido Duplo Lamelar/Carvão Ativado: Características Estruturais e Avaliação de Parâmetros Isotérmicos, Cinéticos e Termodinâmicos na Adsorção de Vermelho Reativo 2

Sibele L. Bastos,^{1*} Rosembergue G. L. Gonçalves,² Mário C. Guerreiro¹ and Jonas L. Neto.^{1*}

¹ *Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-900, Lavras, MG, Brazil*

² *Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Rua Prof. Francisco Degni, 55 – CEP 14800-060, Araraquara, SP, Brasil*

* Corresponding author

Tel.: +55 35 3829 1515; fax: +55 35 3829 1271

sibele_bastos@hotmail.com (Sibele L. Bastos)

neto.jl@ufla.br (Jonas L. Neto)

1 INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são estruturas pertencentes à classe de materiais bidimensionais que se tornaram foco de estudo nos últimos anos devido à sua estrutura única, versatilidade na composição e aplicação em diversas áreas, incluindo a utilização em processos de remediação ambiental, catálise e armazenamento de energia (GROVER *et al.*, 2022; LAIPAN *et al.*, 2020; WANG, XUEYUAN *et al.*, 2021). Os HDL são caracterizados por apresentarem estruturas hierárquicas constituídas por ligações de cátions metálicos bivalentes e trivalentes às hidroxilas, formando octaedros que dividem suas arestas para originarem as lamelas inorgânicas. Essas apresentam cargas residuais positivas as quais podem ser neutralizadas pela intercalação de ânions, possibilitando, com moléculas de água, o empilhamento das camadas de hidróxido com um domínio interlamelar desordenado (DOS SANTOS, GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA *et al.*, 2021; MALIK *et al.*, 2022).

Algumas características dos HDL merecem destaque, incluindo a distribuição uniforme dos íons metálicos, composição ajustável, porosidade, capacidade de troca aniônica (relacionada diretamente com configuração do espaço interlamelar), síntese relativamente simples e o chamado “efeito memória”, o qual consiste na capacidade de regeneração da

estrutura quando submetida à calcinação em temperaturas amenas e, posteriormente, à hidratação em solução contendo ânions de interesse (MALIK *et al.*, 2022; ZUBAIR *et al.*, 2017). Essas propriedades são responsáveis pelas multifuncionalidades conferidas aos HDL. No entanto, alguns relatos na literatura apontam a agregação irregular das partículas como principal desvantagem para sua aplicação, uma vez que influencia diretamente em processos de superfície relacionados, por exemplo, ao seu emprego em sistemas de remediação ambiental (LAIPAN *et al.*, 2020; LYU, HAIXIA *et al.*, 2020; PANG *et al.*, 2019). Assim, como forma de superar esse inconveniente, algumas alternativas foram avaliadas, dentre elas, a intercalação de moléculas, processos de calcinação, automontagem e a combinação de HDL com outras espécies conhecidas (LINS *et al.*, 2020; LYU, HAIXIA *et al.*, 2020). Dentre essas técnicas, a obtenção de materiais híbridos, por meio da inserção de um suporte para os HDL, tem se mostrada promissora, uma vez que permite promover efeitos sinérgicos entre os materiais selecionados, melhorando sua atividade de acordo com a aplicação de interesse (LINS *et al.*, 2019, 2020; LYU, PENG *et al.*, 2022; MEILI *et al.*, 2019; PANG *et al.*, 2019).

Nessa perspectiva, espécies carbonáceas têm sido relatadas como materiais eficientes para o suporte de HDL, levando à formação de híbridos com propriedades interessantes, principalmente relacionadas a aplicações ambientais e energéticas (LAIPAN *et al.*, 2020). Isso porque essas espécies apresentam grande área superficial, a qual, combinada com as estruturas dos hidróxidos lamelares, podem promover a formação de sítios ativos, capazes de aumentarem a eficiência do compósito, quando comparado aos precursores. Além disso, essa estratégia tende a amenizar significativamente a agregação de partículas, além de aumentar consideravelmente a área superficial do material em relação à estrutura do HDL precursor (CHEN *et al.*, 2018; LAIPAN *et al.*, 2020; ZUBAIR *et al.*, 2017).

Dentre os materiais à base de carbono, o carvão ativado (CA), uma espécie amorfa constituída por pequenas estruturas de grafeno, com forma e tamanhos heterogêneos, é amplamente conhecido e investigado (VOTTERO *et al.*, 2020). Sua estrutura porosa, elevada área superficial, estabilidade química e não toxicidade fazem do CA um dos adsorventes mais versáteis, no entanto, seu uso é limitado em razão da baixa capacidade de regeneração e baixa afinidade com moléculas volumosas devido à inviabilidade de acesso às superfícies mais internas dos poros (HAN *et al.*, 2021; MEILI *et al.*, 2019; TONG *et al.*, 2018). Essas características permitem que o CA se apresente como um material potencialmente interessante para atuar como suporte de HDL, produzindo um compósito com propriedades superiores devido aos efeitos sinérgicos estabelecidos (LINS *et al.*, 2019, 2020). Dessa forma, o material poderia, conseqüentemente, ter sua eficiência adsortiva aumentada, o que é relevante, uma

vez que processos adsorptivos são amplamente empregados, devido à facilidade operacional, baixo consumo energético e eficiência de remoção de espécies inorgânicas e orgânicas do meio (DUAN *et al.*, 2020; MALIK *et al.*, 2022).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo a síntese do compósito de carvão ativado e hidróxido duplo lamelar de zinco, cobre e alumínio (ZnCuAl-HDL/CA) pelo método de coprecipitação e estudo das características físicas, químicas e estruturais de forma comparativa com seus precursores. Além disso, como forma de avaliar uma possível aplicação e sua atividade em relação aos precursores, o material foi testado como adsorvente do corante vermelho reativo 2 (RR2), uma molécula aniônica modelo, sendo analisados parâmetros isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos envolvidos no processo.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese do compósito ZnCuAl-HDL/CA

O ZnCuAl-HDL/CA foi preparado pelo método de coprecipitação em pH constante (DOS SANTOS, GRAZIELLE EMANUELLE DE SOUZA *et al.*, 2020). Detalhadamente, com base em testes preliminares das proporções HDL/CA ideais, 2,00 g de CA em pó comercial (Merck), com tamanho de partícula $< 100\mu\text{m}$, foram dispersos por ultrassom em 1,00 L de Na_2CO_3 ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$) com pH ajustado em 11 pela adição de solução de NaOH ($2,00 \text{ mol L}^{-1}$). Então, 0,350 L de solução contendo os nitratos de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+} , nas quantidades de 0,076 mol, 0,004 mol e 0,026 mol, respectivamente, foram gotejados na dispersão de CA sob forte agitação e controle de pH. A mistura permaneceu sob agitação por mais duas horas e, em seguida, foi centrifugada para separação do sólido. O material foi lavado com água deionizada até sua neutralização, seco em estufa à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e, por fim, macerado em almofariz de ágata e peneirado. Para fins comparativos, o ZnCuAl-HDL puro foi sintetizado de forma semelhante ao compósito anteriormente descrito, se diferenciando apenas pela ausência de CA.

2.2 Caracterização dos materiais

O CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA tiveram suas estabilidades térmicas avaliadas por meio de análises térmicas, incluindo termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), realizadas em um analisador TA Instruments SDT600, com aquecimento variando em um intervalo de $25 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar

sintético com fluxo de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. A difratometria de raios-X (XRD) foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com um cristal de grafite como um monocromador para selecionar a radiação $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com uma taxa de varredura de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. As distâncias interlamelares foram obtidas comparando os valores das distâncias dos primeiros picos basais presentes no difratograma e realizando o cálculo conforme a Equação 1, a Lei de Bragg (DOS SANTOS, GRAZIELLE EMANUELLE DE SOUZA *et al.*, 2020).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

sendo na ordem de reflexão dos picos, λ o comprimento de onda dos raios-X usados na análise, d o espaçamento entre camadas e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração.

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas usando um espectrofotômetro Bruker VERTEX 70, na região de $400\text{-}4400 \text{ cm}^{-1}$ com acúmulo de 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A morfologia dos materiais foi avaliada por análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) empregando um microscópio JEOL JSM-7500F, as amostras foram dispersas em fita de carbono dupla-face condutiva. A área superficial específica dos materiais foi calculada com dados obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, em um instrumento Micromeritics ASAP 2000, usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

2.3 Experimentos de adsorção de corante

2.3.1 Cinética de adsorção

Os experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos de maneira que 250 mL da solução de vermelho reativo 2 (400 mg L^{-1}), com pH inicialmente ajustado em $7,0 \pm 0,5$ e em temperatura ambiente, foram colocados em erlenmeyers, seguidos pela adição de 100 mg do adsorvente (ZnCuAl-HDL, CA ou ZnCuAl-HDL/CA) e mantidos sob agitação constante. Foram coletadas alíquotas em intervalo de tempo variando de 0 a 1440 min, as quais foram centrifugadas e tiveram suas concentrações determinadas por leitura direta em espectrofotômetro de UV-vis (Shimadzu UV-1800) com a absorbância sendo medida a $\lambda = 540 \text{ nm}$. A capacidade de adsorção de RR pelos sólidos foi calculada a partir da Equação 2.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (2)$$

Sendo, q_t a quantidade de adsorvato por massa de adsorvente (mg g^{-1}), C_0 e C_e os valores de concentração inicial e no equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente, m é a massa (g) do adsorvente e V o volume (L) da solução do adsorvato.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 3), pseudo-segunda ordem (Equação 4) e Elovich (Equação 5) no intuito de compreender o mecanismo de controle de adsorção.

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (5)$$

onde, K_1 e K_2 são as constantes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente; Q_e e Q_t denotam a capacidade de adsorção no equilíbrio e em qualquer tempo, respectivamente; α é a taxa de adsorção inicial e β é a constante de dessorção e está relacionada com a extensão da cobertura superficial e energia de ativação no processo de quimissorção (MALIK *et al.*, 2022; MU'AZU; ZUBAIR; IHSANULLAH, 2021).

Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo de difusão intrapartícula, que, de acordo com a teoria proposta por Weber e Morris, é representado matematicamente, de forma simplificada, pela Equação 6.

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (6)$$

Onde, K_i é a constante de difusão intrapartícula e C é o intercepto e está relacionado à espessura da camada limite (DUTTA *et al.*, 2014; MALIK *et al.*, 2022; SIRAJUDHEEN; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020; VENCESLAU *et al.*, 2021; WEBERJR.; MORRIS, 1963)

2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de RR2 para os sólidos estudados foram obtidas a partir de 10 mg de adsorvente, aos quais foram adicionados 25 mL de solução de RR2 em concentrações iniciais variando de 25 a 500 mg L^{-1} e pH inicial ajustado em $7,0 \pm 0,5$. Os frascos foram agitados por 24 horas e posteriormente as concentrações residuais foram determinadas por leitura direta em espectrofotômetro de UV-vis (Shimadzu UV-1800) com a

absorbância medida a $\lambda=540$ nm. Os testes foram conduzidos em temperaturas de 25, 35 e 45 °C. No intuito de melhor descrever o processo de adsorção, os resultados experimentais foram correlacionados aos modelos comuns de Langmuir (Equação 7) e Freudlich (Equação 8), Temkin (Equação 9) e Sips (Equação 10).

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

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

$$Q_e = B \ln (K_T C_e) \quad (9)$$

$$Q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^{1/n}}{1 + (K_S C_e)^{1/n}} \quad (10)$$

onde, Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de RR em solução no equilíbrio; Q_m é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio; K_L , K_F , K_T e K_S são as constantes de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips, respectivamente; n é o fator de heterogeneidade, sendo que para valores de $n > 1$ a adsorção é considerada favorável e em sítios de adsorção heterogêneos; $B = Rt/b$ e é o parâmetro relacionado ao calor de adsorção, sendo b a variação na energia de adsorção, R é a constante universal dos gases e T a temperatura; K_T é a constante de equilíbrio de ligação (DUTTA *et al.*, 2014; JORGE GONÇALVES *et al.*, 2021; MALIK *et al.*, 2022).

As variações dos parâmetros termodinâmicos, envolvendo a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), foram calculadas a partir das equações 11 e 12.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (11)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

Onde, K é a constante de equilíbrio de adsorção, R é a constante universal dos gases (8,314 J $K^{-1} mol^{-1}$) e T é a temperatura absoluta em K. Os parâmetros ΔH° e ΔS° foram obtidos a partir da inclinação e intercepto, respectivamente, do gráfico $1/T \times \ln K$.

2.3.3 Estudo da capacidade de reuso

A capacidade de reuso do compósito ZnCuAl-HDL/CA foi avaliada, em comparação ao ZnCuAl-HDL, por meio do processo de calcinação a 500 °C por 60 min com fluxo

constante de ar. Para isso, os materiais foram submetidos a um processo de adsorção de acordo com a metodologia já descrita anteriormente para estudo da cinética de adsorção, exceto pelo tempo de determinação da concentração residual que foi feita apenas em 24 h de contato. O sólido foi, então, separado por centrifugação, calcinado e submetido a um novo ciclo de adsorção. O processo foi realizado por cinco ciclos consecutivos e os adsorventes reutilizados foram novamente caracterizados por ATR-FTIR e XRD.

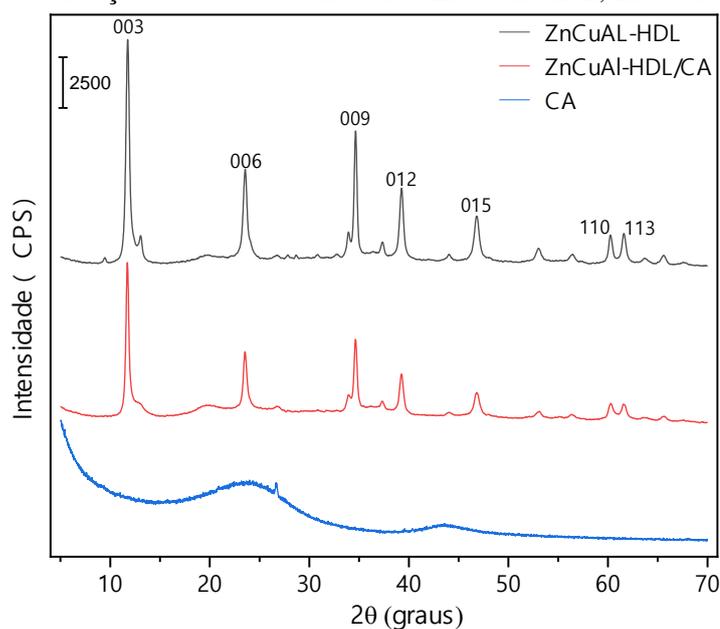
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterizações

3.1.1 Difração de raio-x

Os padrões de difração de raios-x para o compósito e para seus precursores são mostrados na Figura 1. É possível observar para o ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA difrações características de materiais do tipo brucita associadas aos planos basais (003), (006), (009), (012), (015), (110) e (113), respectivamente, correspondentes a uma estrutura cristalina romboédrica (JCPDS 00-014-0191). A presença de todas as reflexões do HDL no difratograma do compósito implica na deposição bem-sucedida do material na matriz de carvão ativado, sem prejuízo significativo em sua estrutura lamelar. A alta intensidade associada à baixa largura a meia altura dos picos de reflexão é um indicativo de elevada cristalinidade, como observado para o HDL puro. Para o compósito houve uma ligeira atenuação das difrações, o que era previsto devido à inserção do suporte carbonáceo. O padrão XRD do CA é característico de um material predominante amorfo derivado de biomassa, apresentando difrações em valores de 2θ de aproximadamente 24° e 43° que podem ser relacionados à difrações de carbono grafítico (JCPDS 75-1621) (ALDAWSARI *et al.*, 2021; BUATES; IMAI, 2020; MISHRA *et al.*, 2018; NASEEM *et al.*, 2019).

Figura 1 - Padrões de difração de raio-x dos materiais ZnCuAl-HDL, ZnCuAl HDL/CA e CA.



Fonte: Do autor.

Os parâmetros estruturais dos materiais cristalinos foram calculados, considerando a célula unitária hexagonal e um sistema cristalino com simetria romboédrica (3R), e são apresentados na Tabela 1. O espaçamento basal, $d_{(003)}$, com valor calculado de 7,52 Å para ZnCuAl-HDL é característico de materiais do tipo hidrotalcita com ânions carbonato e/ou hidroxila interlamelares. Para o ZnCuAl-HDL/CA o valor encontrado foi de 7,54 Å, representando um ligeiro aumento do espaçamento interlamelar com a presença do suporte carbonáceo. O parâmetro $c = 3 \times d_{(003)}$ é referente a três vezes o valor do espaço basal, depende diretamente da natureza do cátion, do ânion de intercalação e do teor de água, também apresentou um pequeno aumento no valor obtido para o compósito, podendo estar associado à maior hidratação do material, bem como a uma pequena diminuição na força de atração coulombiana. Já o parâmetro celular $a = 2 \times d_{(110)}$, referente à distância entre os cátions metálicos presentes nas camadas inorgânicas, apresentou valores iguais para os dois materiais, indicando que as distâncias médias entre os metais nas estruturas sintetizadas não foi influenciada pela formação do compósito (MISHRA *et al.*, 2018; SANTOS, RODRIGO MORAIS MENEZES DOS *et al.*, 2017; VELÁZQUEZ-HERRERA *et al.*, 2018; WANG, HUABIN *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2002). O tamanho dos cristalitos das amostras, obtidos pela equação de Scherrer, apresentaram valores de 23,21 nm e 29,17 nm para ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente, demonstrando que o compósito apresenta formação cristalitos maiores em relação ao HDL puro (VELÁZQUEZ-HERRERA *et al.*, 2018).

Tabela 1- Parâmetros de rede para os materiais ZnCuAl-HDL e ZnCuAL-HDL/CA.

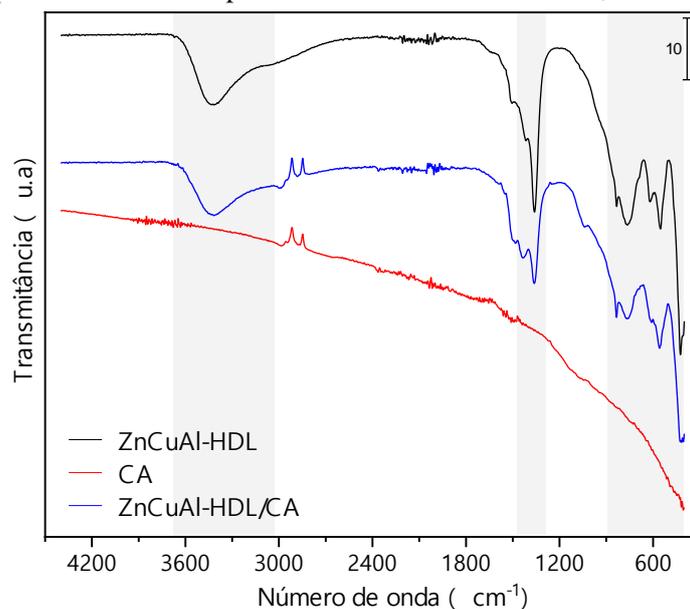
	$d_{(003)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	Tamanho do cristalito (nm)
ZnCuAl-HDL	7,52	3,06	22,56	23,21
ZnCuAl-HDL/CA	7,54	3,06	22,62	29,17

Fonte: Do autor.

3.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (ATR-FTIR)

O espectro referente ao CA (Figura 2) não apresentou nenhuma banda característica, demonstrando a ausência de grupos funcionais em sua superfície. Os materiais ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA apresentaram espectros bastante semelhantes, exceto pela diminuição da intensidade das bandas para o compósito, o que seria um indício de que a estrutura do hidróxido duplo lamelar não sofreu prejuízos significativos com a presença do CA, resultado esse que corrobora com a análise de XRD. A banda larga na faixa de $3680 - 3020 \text{ cm}^{-1}$, indica a vibração de estiramento das ligações O-H, relacionados às hidroxilas componentes da rede cristalina e de moléculas de água interlamelares. As duas bandas parcialmente sobrepostas na região de $1470 - 1280 \text{ cm}^{-1}$ são associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-O dos íons carbonatos presentes entre as lamelas inorgânicas (GUO *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2010; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2019; MALIK *et al.*, 2022). As bandas presentes entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} indicam vibrações da rede M-O, atribuídas, então, a ligações Zn-O, Cu-O e Al-O características da composição dos materiais (GUO *et al.*, 2020; MILLANGE; WALTON; O'HARE, 2000; SIRAJUDHEEN; MEENAKSHI, 2020).

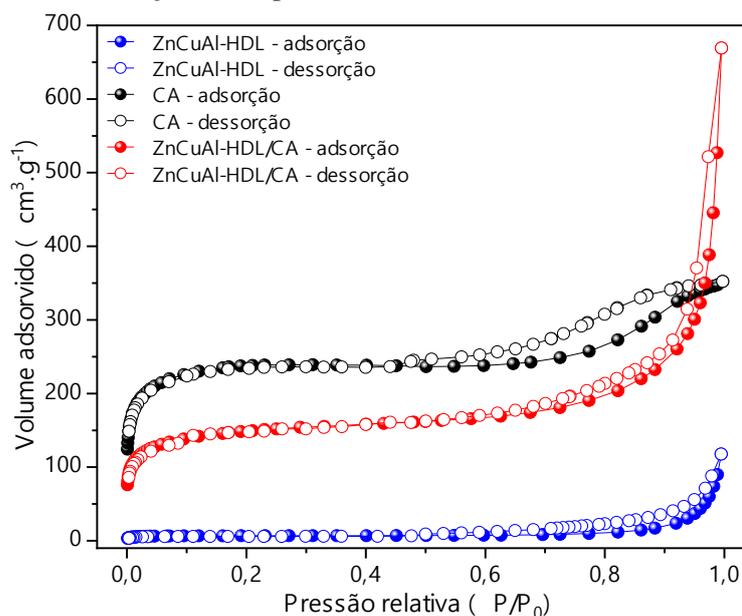
Figura 2 - Espectros ATR-FTIR para os materiais ZnCuAl-HDL, CA e ZnCuAl-HDL/CA.



3.1.3 Isotermas de fisissorção de N_2

As isotermas de fisissorção de N_2 para os materiais estudados são representadas na Figura 3. De acordo com os modelos de classificação da IUPAC, o formato da isoterma atribuída ao material ZnCuAl-HDL se assemelha ao tipo III. Esse modelo é caracterizado pela ausência de curvatura inicial, antecedendo a seção quase linear, evidenciando a presença de macroporos. Além disso, indica ausência de formação de monocamada identificável, sendo as moléculas adsorvidas em torno de centros mais favoráveis na superfície do sólido. O *loop* de histerese, associado à presença também de mesoporos, é classificado como H3, como geralmente observado para materiais com poros em formato de fendas, relacionados à agregação de plaquetas, com ampla distribuição do diâmetro de poros (GONÇALVES *et al.*, 2020; SANTOS, RODRIGO MORAIS MENEZES DOS *et al.*, 2017; THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 3 - Isotermas de fisissorção de N₂ para os materiais ZnCuAl-HDL, ZnCuAl-HDL/CA e CA.



Fonte: Do autor.

Para o material carbonáceo, a isoterma se assemelha a um formato tipo IV, representativo de materiais mesoporosos e macroporosos, que iniciam o processo a partir de uma adsorção em monocamada, seguido pela formação de multicamadas e por fim a ocorrência de condensação capilar. A histerese é classificada como H4, característica de materiais a base de carbono micro e mesoporosos, com poros estreitos em formato fenda. Essa classificação indica, então, um carvão ativado com combinação de tamanho de poros variados, incluindo micro, meso e macroporos (BACCAR *et al.*, 2012; BUATES; IMAI, 2020; LIU; LIU; PEI, 2018; THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma referente ao compósito ZnCuAl-HDL/CA pode ser classificada com um formato também tipo IVa, se diferenciando, portanto, do hidróxido duplo lamelar puro. Além disso, o patamar de saturação final, em valores de pressão relativa próximos a 1, se apresenta, para o compósito, somente como um ponto de inflexão, de maneira distinta à isoterma do CA e podendo indicar uma presença maior de macroporos quando comparado ao suporte. A histerese é considerada do tipo H3, condizente com a presença do material lamelar e com grande quantidade de mesoporos (BUATES; IMAI, 2020; GONÇALVES *et al.*, 2020; THOMMES *et al.*, 2015).

O volume de gás adsorvido por ZnCuAl-HDL/CA é consideravelmente maior quando comparado aos dois materiais estudados isoladamente. Esse fato é justificado principalmente pelo aumento considerável da área superficial específica, obtida pelo método

Brunauer – Emmett – Teller, em relação ao HDL puro. Como o valor de área para o compósito não supera a área do CA, essa elevação do volume adsorvido pode estar relacionada à formação de multicamadas, associadas à condensação capilar, além de um possível favorecimento de interações adsorvente/adsorvato no novo material. Os valores da área superficial, volume total de poros e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 2. O diâmetro médio de poros indicou um ligeiro aumento para o compósito produzido, sendo que, dentro da classificação da IUPAC, os três materiais são considerados mesoporosos, pois apresentam valores dentro do intervalo de 2 e 50 nm. De forma análoga, um aumento considerável do volume de poros foi observado para o material ZnCuAl-HDL/CA, comparado aos seus constituintes isolados (BUATES; IMAI, 2020; THOMMES *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2020).

Tabela 2 - Parâmetros texturais dos materiais ZnCuAl-HDL, ZnCuAL-HDL/CA e CA.

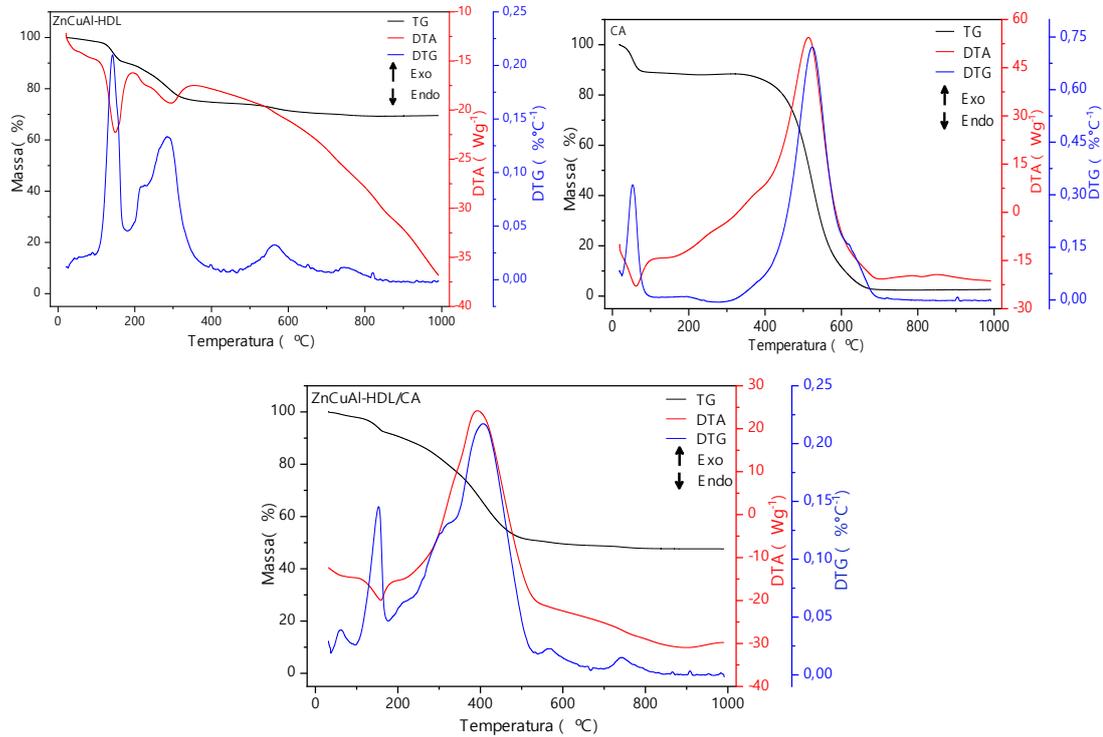
	Área superficial específica BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poros (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
ZnCuAl-HDL	21,70	0,13	15,3
ZnCuAl-HDL/CA	498,7	0,65	15,9
CA	783,9	0,24	15,7

Fonte: Do autor.

3.1.4 Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

O perfil da curva TG e DTG (Figura 4) para o ZnCuAl-HDL indica a ocorrência de quatro eventos característicos. O primeiro evento iniciando em temperatura ambiente até cerca de 175°C, com perda de massa de aproximadamente 10%, está relacionado à saída de moléculas de água de hidratação e interlamelares. A segunda perda acentuada de massa de cerca de 17%, entre 175 e 500°C, é caracterizada por dois eventos distintos em um processo endotérmico, como evidenciado pelas curvas DTG e DTA, respectivamente. Esses eventos se referem à decomposição do carbonato interlamelar e desidroxilação das lamelas inorgânicas. Por fim, uma perda de massa bem menos característica, com cerca de 4%, em temperaturas acima de 500°C, se refere a formação de fases de óxidos metálicos estáveis, o que está em concordância com dados de materiais semelhantes encontrados na literatura (GONÇALVES *et al.*, 2020; NASEEM *et al.*, 2019; WANG, HUABIN *et al.*, 2020).

Figura 4 - Curvas TG, DTG e DTA para os materiais ZnCuAl-HDL, CA e ZnCuAl-HDL/CA.



Fonte: Do autor.

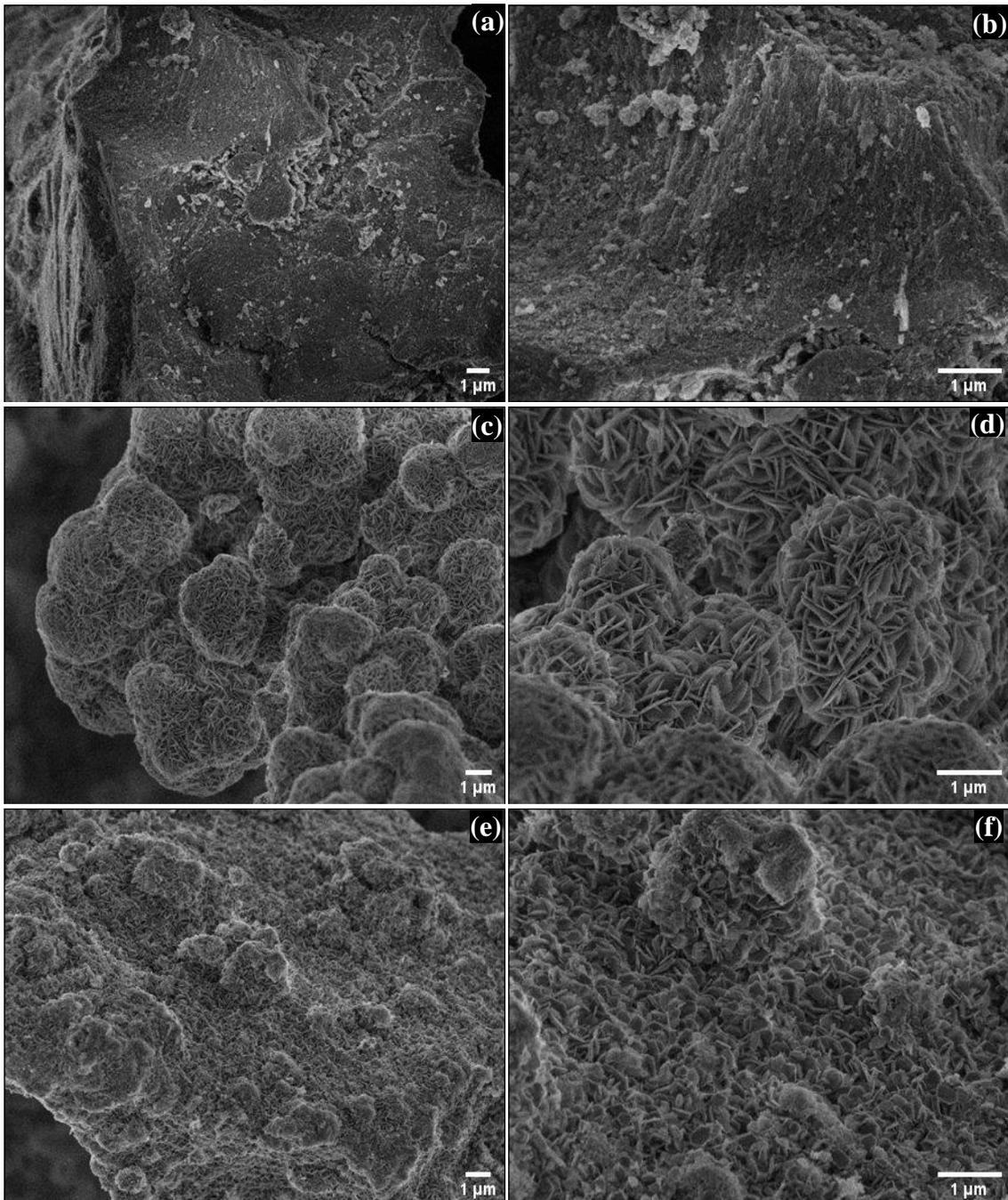
As curvas TG, DTG e DTA para o carvão ativado indicam a presença de dois eventos bem característicos de materiais compostos basicamente de átomos de C. O primeiro em temperaturas abaixo de 80°C, indicando a saída de moléculas de água de hidratação. O segundo, no intervalo entre 330 e 700°C, evidenciado pela curva DTA como um processo exotérmico, está relacionado à degradação quase total da estrutura orgânica, gerando como produto principal o CO₂ (DOS SANTOS, GRAZIELLE EMANUELLE DE SOUZA *et al.*, 2020; MEILI *et al.*, 2019).

Para o compósito ZnCuAl-HDL/CA, o perfil da curva TG indica uma primeira perda de massa em temperaturas menores que 160°C, característica da saída de moléculas de água de hidratação, bem como de intercalação. Uma segunda perda de massa entre 160 e 800°C, caracterizada por uma série de picos sobrepostos na curva DTG, está associada a degradação total do composto, incluindo a estrutura lamelar e suporte carbonáceo, bem como a formação de óxidos metálicos. Observa-se um resíduo de cerca de 47% da massa inicial, dados que corroboram com a formação do compósito, tendo em vista que a porcentagem metálica por massa de material é menor com a adição do suporte, quando comparado ao HDL puro (WANG, HUABIN *et al.*, 2020).

3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na Figura 5a e 5b são apresentadas imagens do carvão ativado, sendo possível observar uma estrutura rugosa, com aspecto esponjoso (WANG, HUABIN *et al.*, 2020). Nas micrografias do ZnCuAl-HDL, representadas em 5c e 5d, pode-se notar a presença de agregados de plaquetas bem definidas, com empacotamento conhecido como “rosa de areia” (MOURID; LAKRAIMI; LEGROURI, 2021). Para o compósito, nas imagens 5e e 5f, nota-se a formação de uma nova estrutura com distribuição uniforme das folhas de HDL (WANG, HUABIN *et al.*, 2020).

Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura: (a), (b) CA; (c), (d) ZnCuAl-HDL e (e), (f) ZnCuAl-HDL/CA.



Fonte: Do autor.

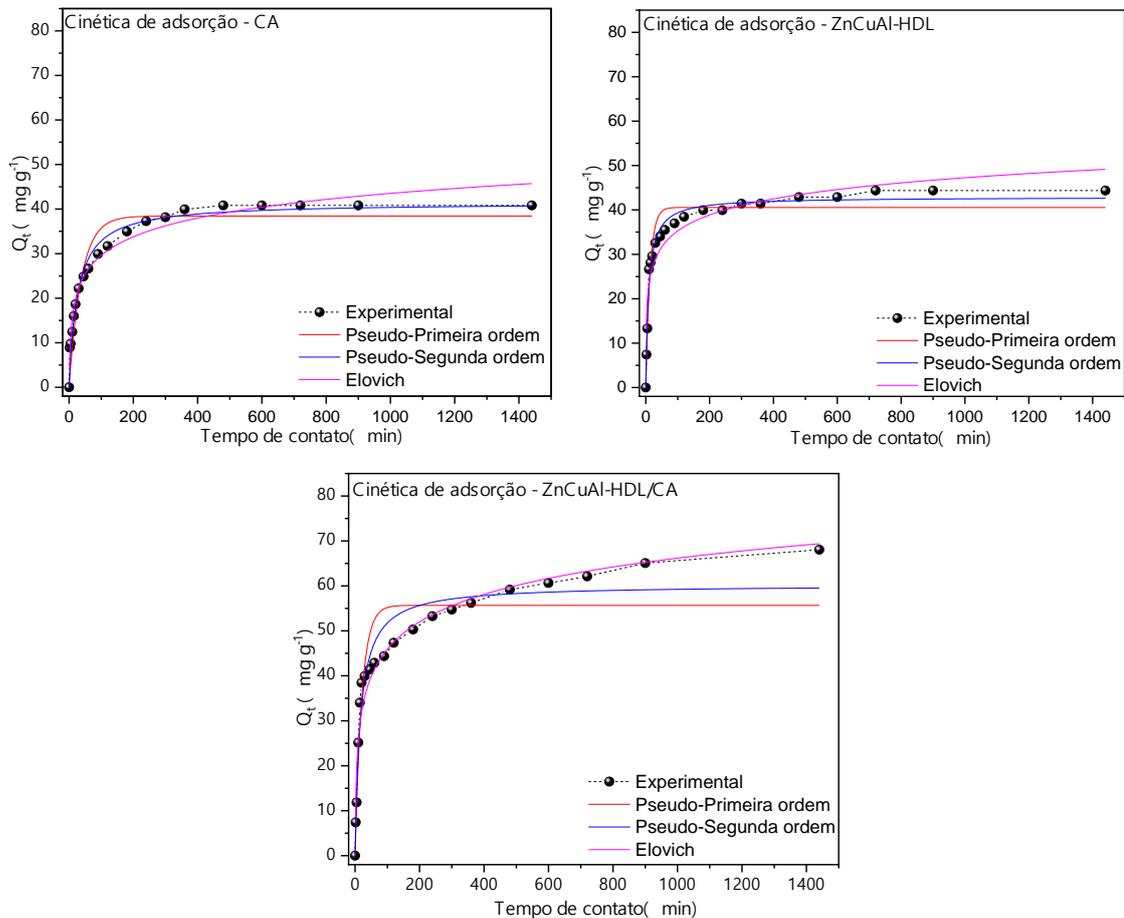
3.2 Experimentos de adsorção

3.2.1 Cinética de adsorção

A Figura 6 mostra a mudança na capacidade de adsorção (Q_t) em função do tempo de contato (t) para a adsorção da molécula de vermelho reativo 2 (RR2). A capacidade de adsorção máxima no equilíbrio experimental foi relativamente maior para o composto

ZnCuAl-HDL/CA ($68,05 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparado ao CA ($40,83 \text{ mg g}^{-1}$) e ZnCuAl-HDL ($44,38 \text{ mg g}^{-1}$). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich e os valores dos parâmetros correspondentes estão listados na Tabela 3. A avaliação dos modelos cinéticos é um fator importante na compreensão da eficiência do processo adsorptivo e no entendimento dos possíveis mecanismos envolvidos (ALDAWSARI *et al.*, 2021; CHAGAS *et al.*, 2018).

Figura 6 - Cinética de adsorção de RR2 pelos adsorventes CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA e seus respectivos ajustes aos modelos de PFO, PSO e Elovich.



Fonte: Do autor.

De acordo com os maiores valores do fator de correlação, R^2 , e menores valores de *qui*-quadrado reduzido, X^2_{red} , a cinética de adsorção de RR2 foi melhor descrita pelo modelo de PSO para os materiais CA e ZnCuAl-HDL, indicando que a adsorção química é predominante no processo. Por outro lado, para o CA, o modelo de Elovich foi aplicável de maneira satisfatória, uma vez que os valores de R^2 e X^2_{red} foram comparáveis para os dois modelos em questão. Isso implica na confirmação de um forte domínio de adsorção química associada a uma heterogeneidade na superfície do adsorvente. De acordo com os dados

obtidos, o modelo de Elovich forneceu a melhor descrição da adsorção da molécula de RR2 em ZnCuAl-HDL/CA, atribuindo também, a esse material, um processo dominado por quimissorção associado à heterogeneidade superficial e conseqüente variação das energias de adsorção dos diferentes sítios (CHEN *et al.*, 2018; PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção de RR2 por CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA.

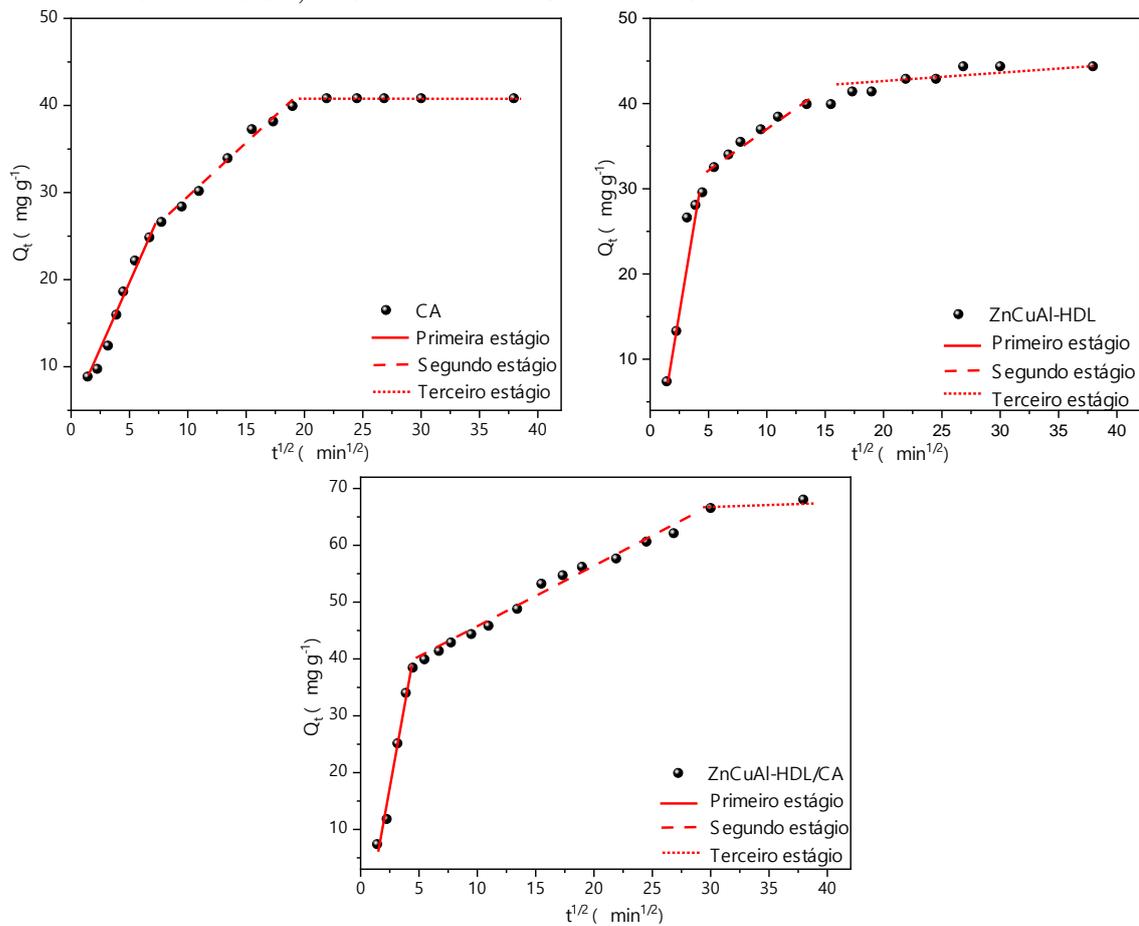
Parâmetros	Valores		
	CA	ZnCuAl-HDL	ZnCuAl-HDL/CA
Pseudo-Primeira ordem			
Q_e (mg g ⁻¹)	38,43 ± 1,12	40,56 ± 0,87	55,68 ± 1,93
K_1 (min ⁻¹)	0,026 ± 0,003	0,075 ± 0,009	0,047 ± 0,007
R^2	0,932	0,945	0,892
χ^2_{red}	12,12	9,469	42,34
Pseudo-Segunda ordem			
Q_e (mg g ⁻¹)	41,44 ± 0,81	42,88 ± 0,55	60,21 ± 1,58
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	9,218E-4 ± 1,042E-4	2,590E-3 ± 2,999E-4	1,010E-3 ± 1,67E-4
R^2	0,978	0,984	0,953
χ^2_{red}	4,005	2,757	18,59
Elovich			
α (mg(g ⁻¹ min ⁻¹))	8,032 ± 1,507	45,41 ± 21,82	16,20 ± 3,34
β (mg g ⁻¹)	0,165 ± 0,007	0,192 ± 0,015	0,114 ± 0,005
R^2	0,975	0,934	0,974
χ^2_{red}	4,523	10,99	10,10
Resultado experimental (mg g⁻¹)	40,83	44,38	68,05

Fonte: Do autor.

A adsorção de RR2 pelos materiais foi avaliada também por meio do modelo de difusão intrapartícula, o qual considera que a adsorção é controlada pela difusão intrapartícula. Nesse caso, o mecanismo de adsorção da molécula de corante nas partículas do adsorvente acontece seguindo as etapas de migração das moléculas de adsorvato para a superfície do adsorvente, difusão em filme ao redor da superfície do adsorvente e difusão através dos poros e, por fim, adsorção das moléculas nos sítios ativos, sendo que a velocidade pode ser controlada por uma ou mais etapas (DUTTA *et al.*, 2014; MALIK *et al.*, 2022; SIRAJUDHEEN; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020; VENCESLAU *et al.*, 2021; WEBERJR.; MORRIS, 1963).

Os gráficos de Q_t versus $t^{1/2}$ para os adsorventes estudados são apresentados na Figura 7 e os parâmetros correspondentes ao modelo de difusão intrapartícula estão dispostos na Tabela 4. Pela análise do perfil gráfico e dos parâmetros matemáticos obtidos é possível afirmar que os dados experimentais não se ajustam adequadamente ao modelo para o material ZnCuAl-HDL, não existindo estágios bem definidos no processo de adsorção de RR. Para os demais sólidos, CA e ZnCuAl-HDL/CA, é possível observar três estágios para cada curva, que refletem a difusão da camada limite representada pela inclinação inicial íngreme (primeiro estágio), seguida da difusão através dos poros (segundo estágio) com início em torno de 60 e 20 minutos de reação para o CA e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente, e o alcance do estado de equilíbrio (terceiro estágio) (JORGE GONÇALVES *et al.*, 2021; MALIK *et al.*, 2022). As retas para os primeiros estágios não interceptam a origem ($C \neq 0$) revelando que o processo de adsorção não foi controlado por um único fator, ou seja, houve contribuição da difusão em filme e da difusão através dos poros na etapa limitante de velocidade (DUTTA *et al.*, 2014; JORGE GONÇALVES *et al.*, 2021; MALIK *et al.*, 2022). No entanto, o valor de k_i no primeiro estágio para ambos os sólidos é maior em relação ao segundo estágio, revelando contribuição de forma majoritária da primeira etapa na taxa de adsorção (GUO *et al.*, 2020; LYU, PENG *et al.*, 2022).

Figura 7 – Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula na cinética de adsorção de RR2 pelos adsorventes CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA.



Fonte: Do autor.

Tabela 4 - Parâmetros correspondentes ao modelo de difusão intrapartícula na cinética de adsorção de RR2 pelos adsorventes CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA.

Parâmetros	Valores		
	CA	ZnCuAl-HDL	ZnCuAl-HDL/CA
Difusão Intrapartícula			
Primeiro estágio			
k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	$3,310 \pm 0,215$	$7,803 \pm 1,322$	$10,90 \pm 0,86$
C (g mg^{-1})	$3,172 \pm 0,916$	$-2,649 \pm 4,264$	$-9,678 \pm 0,279$
R^2	0,979	0,921	0,981
Segundo estágio			
k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	$1,240 \pm 0,061$	$0,936 \pm 0,067$	$1,077 \pm 0,043$
R^2	0,987	0,979	0,983

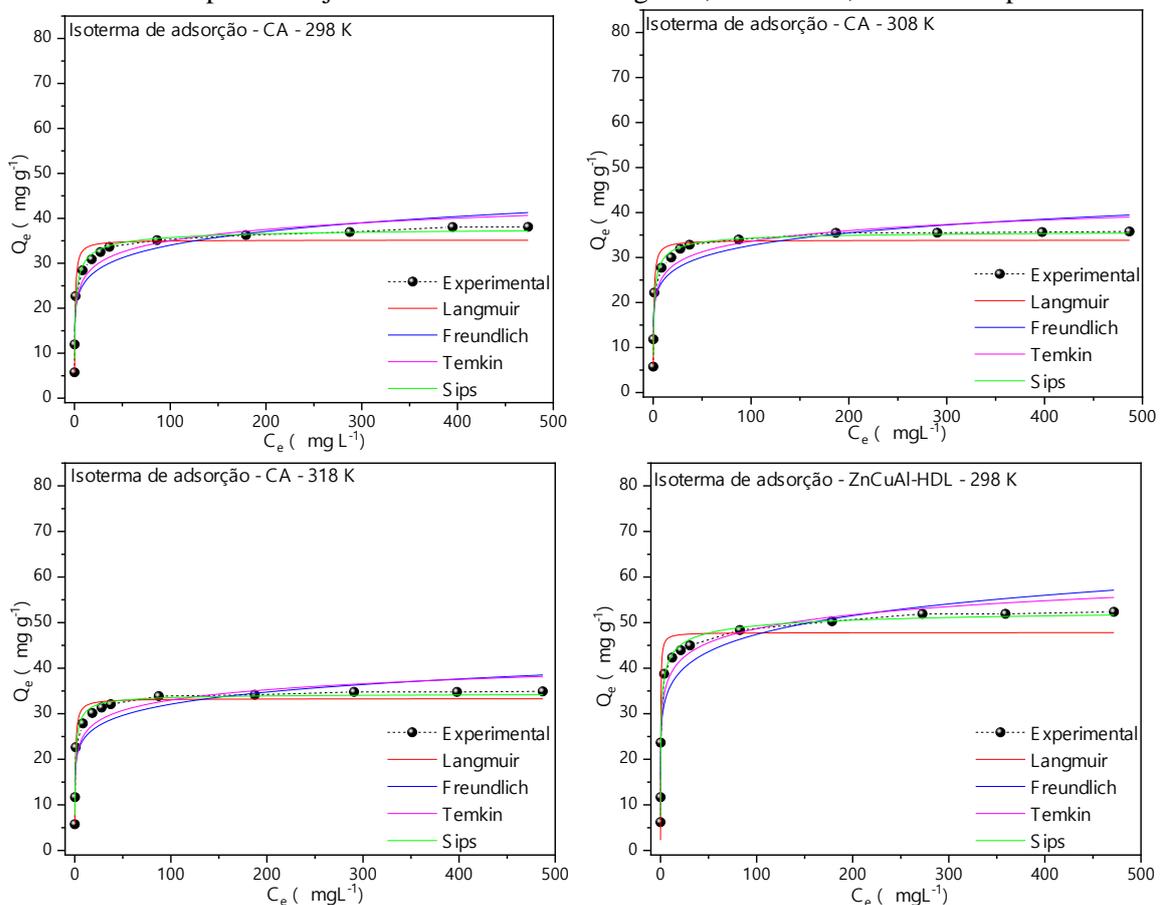
Fonte: Do autor.

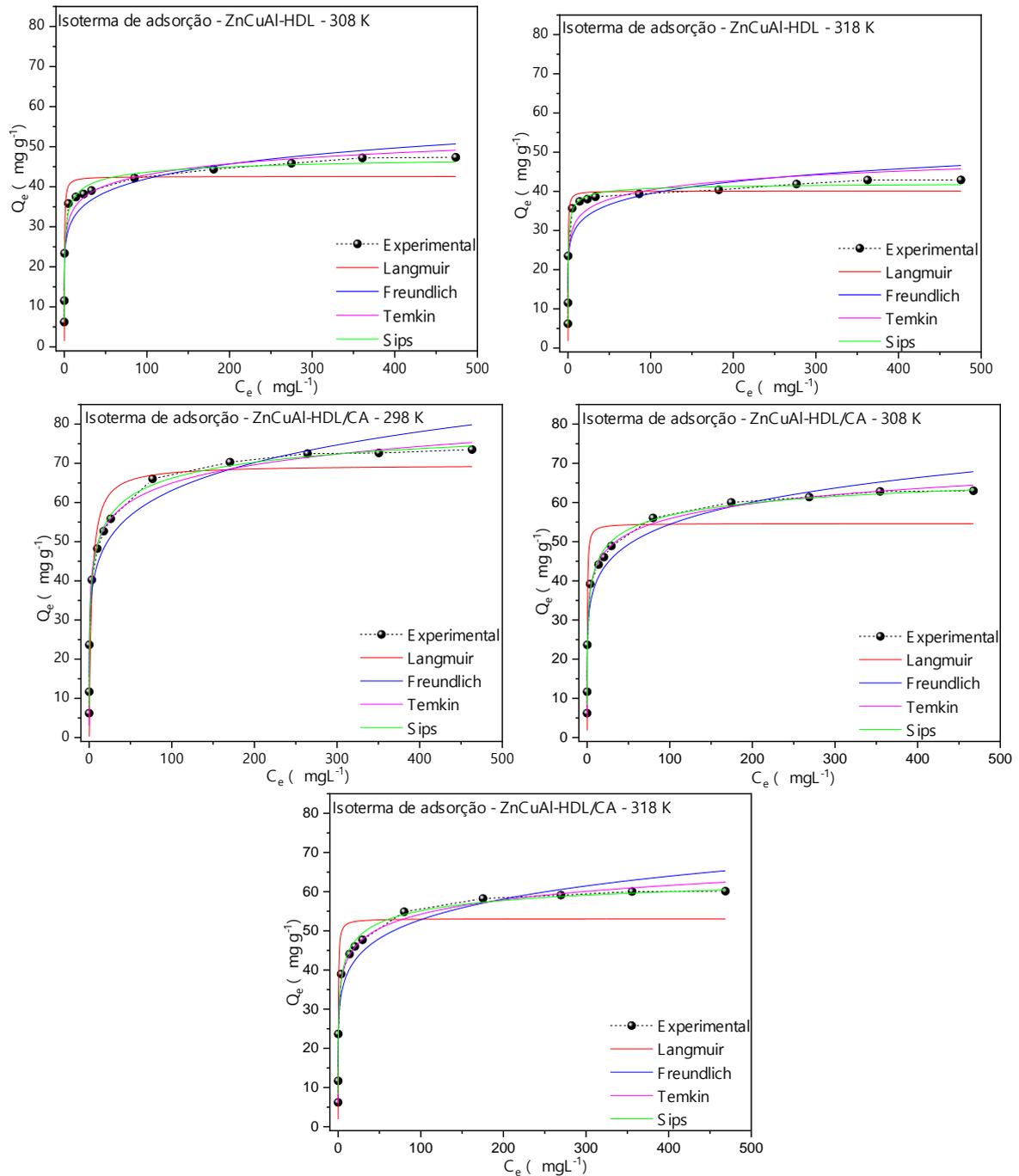
3.2.2 Ajustes nas isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção permite prever as interações envolvidas no processo adsorptivo. A Figura 8 apresenta as isotermas dos adsorventes investigados para o corante RR2 nas temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K e seus respectivos ajustes matemáticos aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips (JORGE GONÇALVES *et al.*, 2021; MALIK *et al.*, 2022; SIRAJUDHEEN; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020).

As isotermas de adsorção de RR pelos materiais CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA apresentaram um perfil inicialmente ascendente, com aumento da magnitude de adsorção de acordo com a elevação das concentrações iniciais do adsorvato, seguido pela estabilização, devido à possível ocupação gradual dos sítios ativos. Além disso, foi possível notar uma ligeira diminuição de $Q_{m\acute{a}x}$ com o aumento da temperatura, que é condizente com a natureza exotérmica da reação de adsorção (LYU, PENG *et al.*, 2022; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; WEBERJR.; MORRIS, 1963).

Figura 8 - Isotermas de adsorção de RR2 pelos adsorventes CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA e seus respectivos ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.





Os parâmetros correspondentes a cada ajuste de modelo estão dispostos na Tabela 5. Entendendo que os maiores valores de R^2 e menores valores de X^2_{red} indicam o modelo melhor adaptado, foi possível afirmar que a isoterma de adsorção de RR2 foi melhor descrita pelo modelo de Sips para os adsorventes CA e ZnCuAl-HDL. Esse é um modelo híbrido no qual baixas concentrações são controladas pela isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações de adsorvato a adsorção ocorre em monocamada, que é característica do modelo de Langmuir. Assim, espera-se que o modelo isotérmico de Sips seja capaz de

descrever adequadamente processos de adsorção em superfícies heterogêneas (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007; MOZAFFARI MAJD *et al.*, 2022; PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007).

Os dados experimentais das isotermas de adsorção de RR2 pelo compósito ZnCuAl-HDL/CA apresentaram melhor correlação com o modelo de Temkin, o qual assume uma adsorção em multicamadas e considera as interações entre adsorvente e adsorvato no processo. Além disso, na isoterma de Temkin, o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura devido às interações entre as moléculas de adsorvato. Não obstante, as isotermas de ZnCuAl-HDL/CA também podem ser descritas de forma satisfatória pelo modelo de Sips, caracterizando a natureza heterogênea da superfície do adsorvente (KIM *et al.*, 2004; MOZAFFARI MAJD *et al.*, 2022).

Tabela 5 - Parâmetros isotérmicos de adsorção de RR2 por CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA.

Parâmetros	CA			ZnCuAl-HDL			ZnCuAl-HDL/CA		
	298 K	308 K	318K	298K	308K	318K	298K	308K	318K
Langmuir									
Q_m (mg g ⁻¹)	35,18 ±0,86	33,87 ±0,72	33,31 ±0,59	47,82 ±1,38	42,56 ±1,33	40,11 ±0,91	69,59 ±3,77	54,64 ±2,57	53,10 ±2,26
K_L (L mg ⁻¹)	1,578 ±0,343	1,641 ±0,309	1,739 ±0,259	4,719 ±1,292	3,316 ±0,944	4,387 ±0,880	0,336 ±0,140	3,194 ±1,551	3,528 ±1,518
R^2	0,951	0,961	0,972	0,943	0,929	0,958	0,891	0,874	0,891
χ^2_{red}	6,003	4,206	2,85	16,20	14,91	7,107	70,27	54,73	42,89
Freundlich									
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n})	19,21 ±1,873	18,89 ±1,90	18,91 ±1,98	27,26 ±2,33	24,06 ±1,959	24,08 ±2,22	31,05 ±2,36	28,17 ±2,03	28,07 ±2,14
n	0,124 ±0,020	0,119 ±0,021	8,703 ±1,678	8,324 ±1,234	8,266 ±1,158	9,340 ±1,694	6,499 ±0,655	6,993 ±0,723	7,279 ±0,831
R^2	0,852	0,830	0,804	0,891	0,899	0,838	0,950	0,947	0,935
χ^2_{red}	18,12	18,67	20,24	31,10	21,14	27,82	31,90	23,00	25,58
Temkin									
K_T (L mg ⁻¹)	155,3 ±108,6	194,4 ±158,7	240,4 ±233,2	598,2 ±320,9	564,2 ±315,9	1215 ±1135	148,0 ±32,82	241,1 ±56,9	289,6 ±79,9
B	3,628 ±0,298	3,404 ±0,317	3,270 ±0,354	4,424 ±0,251	3,930 ±0,231	3,448 ±0,315	6,763 ±0,185	5,539 ±0,151	5,282 ±0,166

R ²	0,936	0,919	0,894	0,968	0,966	0,922	0,992	0,992	0,990
χ^2_{red}	7,777	8,825	10,87	8,903	7,072	13,28	4,814	3,248	3,886
Sips									
Q _m (mg g ⁻¹)	38,33 ± 1,27	36,11 ± 0,95	34,46 ± 0,86	54,20 ± 1,81	49,35 ± 2,62	42,43 ± 1,45	88,47 ± 4,53	75,45 ± 5,47	69,13 ± 4,09
K _S (L mg ⁻¹)	0,926 ± 0,218	1,105 ± 0,216	1,401 ± 0,266	1,599 ± 0,447	1,942 ± 0,491	2,756 ± 0,922	0,182 ± 0,064	0,241 ± 0,131	0,405 ± 0,181
n	0,578 ± 0,070	0,625 ± 0,069	1,375 ± 0,188	2,197 ± 0,220	2,349 ± 0,339	1,797 ± 0,289	2,660 ± 0,215	2,873 ± 0,324	2,705 ± 0,291
R ²	0,980	0,983	0,979	0,989	0,978	0,975	0,994	0,989	0,989
χ^2_{red}	2,596	1,958	2,412	3,446	4,971	4,702	3,927	5,223	4,747

Fonte: Do autor.

A termodinâmica de adsorção do RR2 em CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA foi avaliada em diferentes temperaturas, a partir dos parâmetros de Sips, por meio da estimativa da variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0 , KJ mol⁻¹), variação de entalpia (ΔH^0 , KJ mol⁻¹), e variação de entropia (ΔS^0 , J mol⁻¹K⁻¹) (LIMA *et al.*, 2019) e os valores estão descritos na Tabela 6.

Os valores positivos de ΔH^0 crescentes para CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente, indicam a natureza endotérmica do processo de adsorção do corante, podendo evidenciar que mais fatores podem estar contribuindo para a mudança de entalpia líquida. De acordo com Dutta e colaboradores (2014) e Malik e colaboradores (2022), isso ocorre porque não só as interações adsorvente/adsorvato controlam o processo de adsorção, mas também interações do tipo adsorvente/solvente e adsorvato/solvente. Dessa forma, a adsorção da molécula de corante está associada a alguns processos que envolvem a quebra da camada de solvatação ao redor das moléculas do adsorvato, a dessorção de moléculas de água adsorvidas na superfície do adsorvente seguida, por fim, pela adsorção do corante pelo adsorvente. Nessa perspectiva, a variação total de entalpia é a integração das variações individuais de entalpia para cada processo, assim sendo, o valor de ΔH^0 positivo indica que, no processo global, as etapas endotérmicas são dominantes em relação às exotérmicas (DUTTA *et al.*, 2014; MALIK *et al.*, 2022).

Os valores de ΔS^0 encontrados foram 164,1; 185,5 e 201,4 J(mol K)⁻¹ para CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente. Os valores positivos sugerem a

ocorrência de uma maior aleatoriedade na interface sólido líquido durante o processo de adsorção de RR2 pelos três materiais, sendo superior para o compósito (MALIK *et al.*, 2022; SIRAJUDHEEN; MEENAKSHI, 2020). Além disso, a espontaneidade da reação de adsorção é indicada pelo valor negativo de ΔG^0 para todos os adsorventes estudados. Esses valores de ΔG^0 diminuem com o aumento da temperatura, implicando que a adsorção foi favorável a uma temperatura mais alta, o que corrobora com os valores positivos de ΔH^0 (LYU, PENG *et al.*, 2022; MALIK *et al.*, 2022).

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção de RR2 por CA, ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA.

Adsorvente	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J (mol K) ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)		
			298 K	308 K	318K
CA	16,29	164,1	-32,64	-34,19	-35,93
ZnCuAl-HDL	21,36	185,5	-33,99	-35,63	-37,72
ZnCuAl-HDL/CA	31,53	201,4	-28,61	-30,29	-32,65

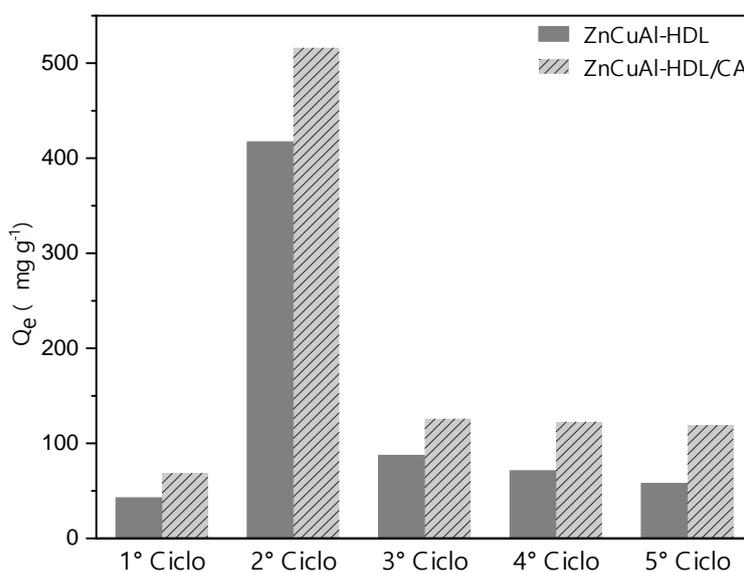
Fonte: Do autor.

3.2.3 Estudo da capacidade de reuso

Para materiais adsorventes, uma avaliação da capacidade de reutilização é considerada essencial uma vez que está relacionada diretamente com a análise do custo-benefício do processo geral de adsorção (ALDAWSARI *et al.*, 2021; GROVER *et al.*, 2022). Assim, os experimentos de reuso de ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA na adsorção de RR2 foram conduzidos por cinco ciclos consecutivos mediante processo de calcinação para remoção do adsorvato e os resultados estão apresentados na Figura 9. A avaliação dos dados demonstrou um aumento significativo na capacidade adsorvativa dos materiais quando comparados o primeiro e segundo ciclos, sendo que a quantidade adsorvida foi cerca de 42 mg g⁻¹ e 68 mg g⁻¹ no primeiro ciclo e 417 mg g⁻¹ e 516 mg g⁻¹ no segundo ciclo para ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, respectivamente. Esse fato pode estar relacionado ao efeito memória do material que, ao ser calcinado em temperaturas amenas, leva à formação de óxidos metálicos mistos com estrutura de elevada porosidade. Esses óxidos, ao serem reidratados, têm parte da estrutura de hidróxido duplo em camadas reconstruídas e permitem, além da adsorção de RR2 nas estruturas porosas, a intercalação dessas espécies entre as lamelas inorgânicas do material (DOS SANTOS, GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA *et al.*, 2021; MALIK *et al.*, 2022; NAVA-ANDRADE *et al.*, 2021; NG'ETICH; MARTINCIGH, 2021).

A partir do terceiro ciclo de reuso as quantidades adsorvidas foram 87 mg g^{-1} , 71 mg g^{-1} e 57 mg g^{-1} para ZnCuAl-HDL e 125 mg g^{-1} , 122 mg g^{-1} e 119 mg g^{-1} para ZnCuAl-HDL/CA. Isso evidencia uma diminuição gradual, menos acentuada para o compósito, na capacidade de adsorção, que pode ser explicada pela perda progressiva de cristalinidade devido ao processo consecutivo de tratamento térmico, além de possível incorporação de moléculas do corante e de seus produtos de decomposição na estrutura dos adsorventes (SANTOS, RODRIGO MORAIS MENEZES DOS *et al.*, 2017).

Figura 9 - Estudo da capacidade de reuso dos adsorventes ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA na adsorção de RR2 por meio do processo de calcinação a 500°C .



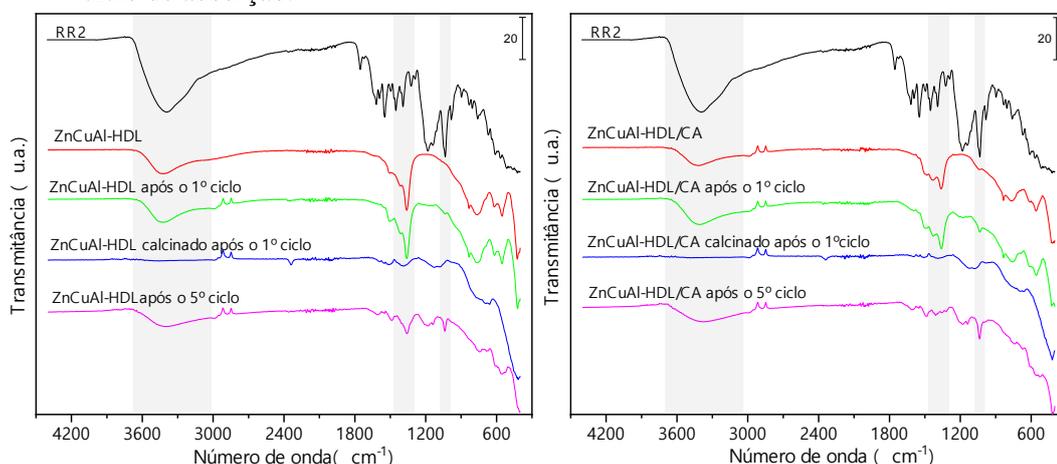
Fonte: Do autor.

3.2.3.1 ATR-FTIR

Foram realizadas análises de ATR-FTIR para os adsorventes ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA submetidos ao processo de reuso. Os espectros obtidos para os materiais após o primeiro ciclo de adsorção, o primeiro processo de calcinação e o quinto ciclo de adsorção estão dispostos de forma comparativa com os espectros dos adsorventes originais e do corante RR2 na Figura 10. Após a adsorção de RR2, no primeiro ciclo, não foi possível perceber mudança significativa nos espectros de ambos os adsorventes, no entanto, há o aparecimento de uma banda pouco intensa e mais perceptível para o compósito em 1040 cm^{-1} que pode ser associada às vibrações simétricas dos grupos sulfonatos presentes na estrutura do corante. Essa banda é evidenciada também no espectro dos adsorventes após o quinto ciclo, confirmando a adsorção do corante na estrutura dos materiais (MALIK *et al.*, 2022; SANTOS, RODRIGO MORAIS MENEZES DOS *et al.*, 2017).

Para ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA calcinados após a adsorção no primeiro ciclo é possível perceber a ausência da banda na faixa de $3680 - 3020 \text{ cm}^{-1}$, referente a vibração de estiramento das ligações O–H, caracterizada pela desidroxilação das estruturas, após o tratamento térmico. É observada também uma diminuição significativa na intensidade das bandas na região de $1470-1280 \text{ cm}^{-1}$, associadas aos estiramentos das ligações C–O, em relação aos materiais precursores, fato relacionado à decomposição do carbonato interlamelar (KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2019; SANTOS, RODRIGO MORAIS MENEZES DOS *et al.*, 2017). Os espectros dos materiais, após o último ciclo, demonstram a presença da banda referente às vibrações das ligações O–H, podendo estar relacionadas à reestruturação das lamelas com a presença de hidroxilas e à hidratação do material. As bandas associadas ao carbonato interlamelar também aparecem com uma intensidade relativamente menor a apresentada pelo material precursor, demonstrando mais uma vez a tendência ao efeito memória característico dos hidróxidos duplos lamelares (KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2019; MALIK *et al.*, 2022; MILLANGE; WALTON; O’HARE, 2000; SANTOS, RODRIGO MORAIS MENEZES DOS *et al.*, 2017; SIRAJUDHEEN; MEENAKSHI, 2020).

Figura 10 - Espectros ATR-FTIR para o corante RR2 e os adsorventes ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, após o primeiro ciclo de adsorção, primeiro processo de calcinação e quinto ciclo de adsorção.



Fonte: Do autor.

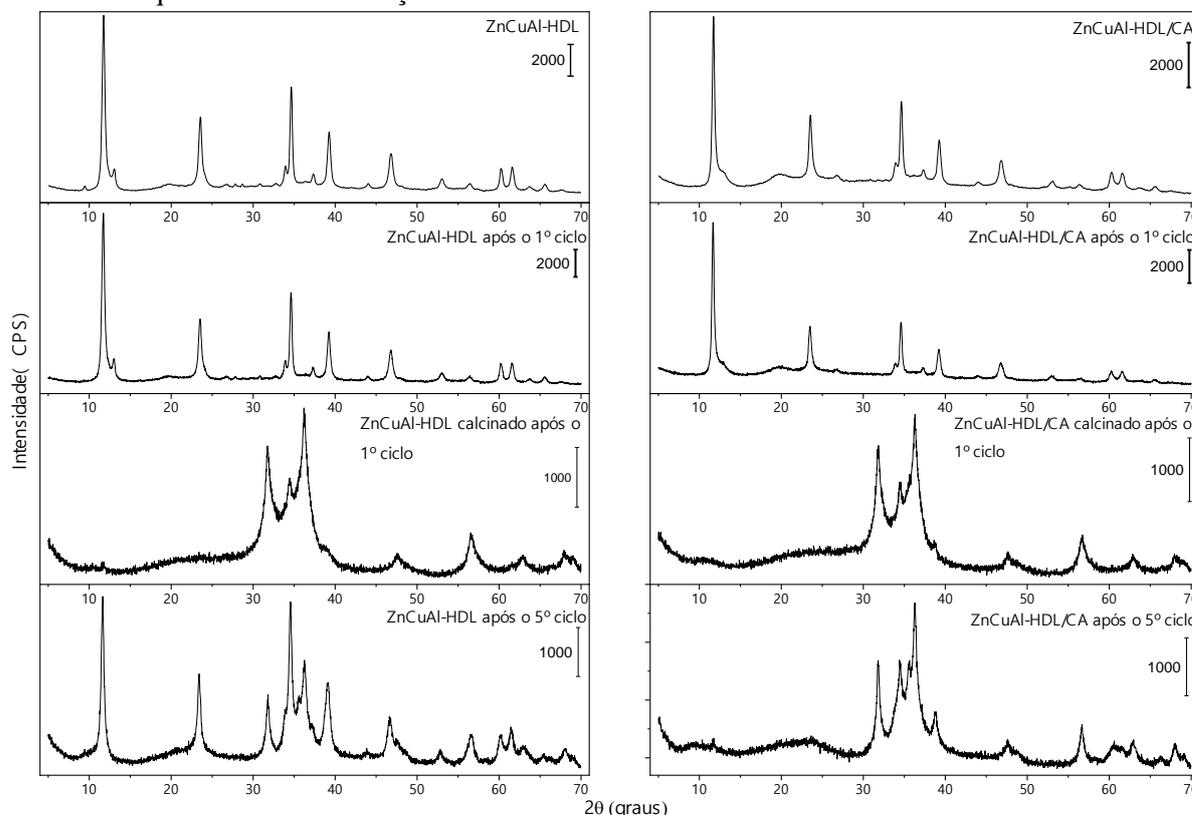
3.2.3.2 XRD

Foram obtidos padrões de XRD para os adsorventes ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA submetidos ao processo de reuso. Os espectros dos materiais após o primeiro ciclo de adsorção de RR2, o primeiro processo de calcinação e o quinto ciclo de adsorção estão dispostos de forma comparativa com os espectros dos adsorventes originais na

Figura 11. É possível observar que não houve variação significativa nas difrações dos adsorventes após o primeiro ciclo de absorção em relação aos padrões de ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA. Quando os materiais são submetidos ao processo de calcinação os perfis dos difratogramas são semelhantes entre si e indicam o colapso na estrutura lamelar dos hidróxidos duplos com formação de óxidos metálicos mistos. É possível observar difrações parcialmente sobrepostas na região entre 30° e 42° , podendo ser associadas à formação de CuAl(O), CuO, ZnO e ZnAl₂O₄ (JIAO *et al.*, 2012; ZHENG; XIONG; ZHANG, 2014). As difrações em torno $2\theta = 47^\circ$ e 56° podem ser atribuídas à fase espinélio de ZnAl₂O₄ (CHENG *et al.*, 2010).

Os perfis difratográficos dos adsorventes após o quinto ciclo de adsorção demonstram a capacidade de regeneração estrutural do ZnCuAl-HDL, uma vez que as difrações características dos planos basais (003), (006), (009), (012), (015), (110) e (113) voltam a ser observadas no espectro com intensidade menor comparado ao material original. Essa ocorrência é associada ao efeito memória, uma propriedade inerente dessa classe de materiais, caracterizada pela capacidade de regeneração estrutural quando submetido a um tratamento térmico em temperatura moderadamente alta, para formação de óxidos metálicos mistos, e posterior contato com uma solução aquosa contendo ânions de interesse. É possível observar que o compósito tem essa propriedade comprometida, uma vez que somente podem ser identificadas, de maneira mais evidente, as reflexões (009), (012), (015), (110) e (113), com intensidades significativamente reduzidas, quando comparado ao ZnCuAl-HDL. Para ambos materiais, os espectros após o quinto ciclo de adsorção de RR2 ainda apresentam reflexões referentes as fases de óxidos metálicos (ALDAWSARI *et al.*, 2021; DOS SANTOS, GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA *et al.*, 2021; JIN *et al.*, 2022).

Figura 11 - Padrões de difração de raio-x dos materiais adsorventes ZnCuAl-HDL e ZnCuAl-HDL/CA, após o primeiro ciclo de adsorção, primeiro processo de calcinação e quinto ciclo de adsorção.



4 CONCLUSÃO

O composto de carvão ativado e hidróxido duplo lamelar de zinco, cobre e alumínio foi sintetizado com sucesso pelo método de coprecipitação simples em pH constante. As caracterizações realizadas indicaram a deposição bem-sucedida do material na matriz de carvão ativado, sem prejuízo significativo em sua estrutura lamelar. Os estudos cinéticos da adsorção da molécula do corante RR2 pelo composto e seus precursores separadamente indicaram, experimentalmente, uma maior capacidade de adsorção máxima no equilíbrio pelo ZnCuAl-HDL/CA, sendo que os ajustes matemáticos sugeriram melhor adequação ao modelo de Elovich, que também foi aplicável ao ZnCuAl-HDL. As isotermas de adsorção de RR2 pelos materiais estudados indicaram melhor correlação ao modelo de Sips para CA e ZnCuAl-HDL e ao modelo de Temkin para o composto, que também pode ser descrito satisfatoriamente por Sips. Os estudos termodinâmicos demonstraram que, no processo global de adsorção, as etapas endotérmicas foram dominantes em relação às exotérmicas, além da ocorrência de uma maior aleatoriedade na interface sólido líquido durante o processo de adsorção de RR2 de forma mais evidente para o composto em relação aos precursores. A

espontaneidade da reação de adsorção foi confirmada pelo valor negativo de ΔG^0 para todos os adsorventes estudados. O estudo de capacidade de reuso do compósito se deu comparativamente ao ZnCuAl-HDL puro por meio do processo de calcinação para eliminação do adsorvato em cinco ciclos consecutivos, sendo observado um aumento considerável na adsorção no segundo ciclo para ambos os materiais, o que foi atribuído à formação de óxidos metálicos mistos. Ademais, a regeneração do compósito após os processos térmicos se mostrou notadamente comprometida, ainda assim, os demais ciclos demonstraram uma perda progressiva na capacidade adsortiva menos acentuada para o ZnCuAl-HDL/CA em relação ao hidróxido duplo lamelar puro. Nesse cenário, o trabalho demonstrou a síntese bem-sucedida do compósito em questão, bem como seu comportamento promissor em processos adsortivos, avaliados por meio estudos de adsorção do corante aniônico vermelho reativo 2.

REFERÊNCIAS

- ALDAWSARI, Abdullah M. *et al.* Tailoring an efficient nanocomposite of activated carbon-layered double hydroxide for elimination of water-soluble dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 857, p. 157551, 15 mar. 2021.
- BACCAR, R. *et al.* Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, v. 211–212, p. 310–317, 15 nov. 2012.
- BUATES, Jitrera; IMAI, Tsuyoshi. Biochar functionalization with layered double hydroxides composites: Preparation, characterization, and application for effective phosphate removal. *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, p. 1–12, 2020.
- CHAGAS, Pricila Maria Batista *et al.* Nanostructured oxide stabilized by chitosan: Hybrid composite as an adsorbent for the removal of chromium (VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 1008–1019, 1 fev. 2018.
- CHEN, Shixia *et al.* Simultaneous and efficient removal of Cr(VI) and methyl orange on LDHs decorated porous carbons. *Chemical Engineering Journal*, v. 352, p. 306–315, 15 nov. 2018.
- CHENG, Xiang *et al.* Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1–3, p. 516–523, 2010.
- DOS SANTOS, Grazielle Emanuella de Souza *et al.* Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, v. 284, 2021.
- DOS SANTOS, Grazielle Emanuelle de Souza *et al.* Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar. *Powder Technology*, v. 364, p. 229–240, 2020.
- DUAN, Chengyu *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, n. 130, p. 101339, 2020.
- DUTTA, Raju *et al.* Ultrafast removal of cationic dye using agrowaste-derived mesoporous adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 48, p. 18558–18567, 3 dez. 2014.
- GONÇALVES, Rosembergue Gabriel Lima *et al.* Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts. *Applied Clay Science*, v. 187, p. 105477, 15 mar. 2020.
- GROVER, Aman *et al.* Magnesium/aluminum layered double hydroxides intercalated with starch for effective adsorptive removal of anionic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 424, p. 127454, 15 fev. 2022.
- GÜNAY, Ahmet; ARSLANKAYA, Ertan; TOSUN, Ismail. Lead removal from aqueous

solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 19 jul. 2007.

GUO, Yadan *et al.* Efficient removal of uranium (VI) by 3D hierarchical Mg/Fe-LDH supported nanoscale hydroxyapatite: A synthetic experimental and mechanism studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 392, p. 123682, 15 jul. 2020.

HAN, Bing *et al.* Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 283, p. 124611, 10 fev. 2021.

HE, Hongmei *et al.* High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, n. 1, p. 225–231, 1 mar. 2010.

JIAO, Fei-peng *et al.* Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAlCO₃ layered double hydroxides. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 22, p. 476–482, 2012.

JIN, Li *et al.* Insights into memory effect mechanisms of layered double hydroxides with solid-state NMR spectroscopy. *Nature communications*, v. 13, n. 1, p. 6093, 2022.

JORGE GONÇALVES, Fernanda *et al.* Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu(II) and oxyanions of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 282, p. 111939, 15 mar. 2021.

KARTHIKEYAN, Perumal; MEENAKSHI, Sankaran. Synthesis and characterization of Zn–Al LDHs/activated carbon composite and its adsorption properties for phosphate and nitrate ions in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, v. 296, p. 111766, 15 dez. 2019.

KIM, Younghun *et al.* Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 3, p. 924–931, 1 fev. 2004.

LAIPAN, Minwang *et al.* Fabrication of layered double hydroxide/carbon nanomaterial for heavy metals removal. *Applied Clay Science*, v. 199, p. 105867, 1 dez. 2020.

LIMA, Eder C. *et al.* A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, v. 273, p. 425–434, 1 jan. 2019.

LINS *et al.* Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 586, n. November 2019, 2020.

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

LIU, Lumeng; LIU, Junjie; PEI, Jingjing. Towards a better understanding of adsorption of indoor air pollutants in porous media—From mechanistic model to molecular simulation. *Building Simulation*, v. 11, n. 5, p. 997–1010, 2018.

LYU, Haixia *et al.* 3D hierarchical layered double hydroxide/carbon spheres composite with hollow structure for high adsorption of dye. *Applied Surface Science*, v. 500, p. 144037, 15 jan. 2020.

LYU, Peng *et al.* Pre-magnetic bamboo biochar cross-linked CaMgAl layered double-hydroxide composite: High-efficiency removal of As(III) and Cd(II) from aqueous solutions and insight into the mechanism of simultaneous purification. *Science of The Total Environment*, v. 823, p. 153743, 1 jun. 2022.

MALIK, A. *et al.* Highly efficient hydrotalcite-based adsorbent for aqueous-phase cationic dye removal: structural features, kinetics and isotherm study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, n. 0123456789, 2022.

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

MILLANGE, Franck; WALTON, Richard I.; O'HARE, Dermot. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carboxylate hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, n. 7, p. 1713–1720, 2000.

MISHRA, Geetanjali *et al.* Ternary layered double hydroxides (LDH) based on Cu-substituted Zn–Al for the design of efficient antibacterial ceramics. *Applied Clay Science*, v. 165, p. 214–222, 1 dez. 2018.

MOURID, El Hassane; LAKRAIMI, Mohamed; LEGROURI, Ahmed. Removal and Release of the 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid Herbicide from Wastewater by Layered Double Hydroxides. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 1, p. 3, 4 jan. 2021.

MOZAFFARI MAJD, Mahdiah *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, v. 812, p. 151334, 15 mar. 2022.

MU'AZU, Nuhu Dalhat; ZUBAIR, Mukarram; IHSANULLAH, Ihsanullah. Process Optimization and Modeling of Phenol Adsorption onto Sludge-Based Activated Carbon Intercalated MgAlFe Ternary Layered Double Hydroxide Composite. *Molecules*, v. 26, n. 14, p. 4266, 14 jul. 2021.

NASEEM, Sajid *et al.* Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. *RSC Advances*, v. 9, n. 6, p. 3030–3040, 2019.

NAVA-ANDRADE, K. *et al.* Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water. *Journal of Environmental Management*, v. 288, p. 112399, 15 jun. 2021.

NG'ETICH, Wesley K.; MARTINCIGH, Bice S. A critical review on layered double hydroxides: Their synthesis and application in sunscreen formulations. *Applied Clay Science*, v. 208, p. 106095, 1 jul. 2021.

PANG, Hongwei *et al.* Recent Advances in Composites of Graphene and Layered Double Hydroxides for Water Remediation: A Review. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 14, n. 15, p. 2542–2552, 1 ago. 2019.

PÉREZ-MARÍN, A. B. *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 1, p. 122–131, 2 jan. 2007.

PLAZINSKI, Wojciech; DZIUBA, Jakub; RUDZINSKI, Wladyslaw. Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, v. 19, n. 5, p. 1055–1064, 6 out. 2013.

PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 30 nov. 2009.

SANTOS, Rodrigo Morais Menezes Dos *et al.* Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, v. 140, p. 132–139, 1 maio 2017.

SIRAJUDHEEN, P.; KARTHIKEYAN, Perumal; MEENAKSHI, Sankaran. Mechanistic performance of organic pollutants removal from water using Zn/Al layered double hydroxides imprinted carbon composite. *Surfaces and Interfaces*, v. 20, p. 100581, 1 set. 2020.

SIRAJUDHEEN, P.; MEENAKSHI, S. Encapsulation of Zn–Fe layered double hydroxide on activated carbon and its liveness in tuning anionic and rhoda dyes through adsorption mechanism. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 5, p. e2479, 1 set. 2020.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TONG, Dong Shen *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 161, n. September 2017, p. 256–264, 2018.

VELÁZQUEZ-HERRERA, Franchescoli D. *et al.* Effect of structure, morphology and chemical composition of Zn-Al, Mg/Zn-Al and Cu/Zn-Al hydrotalcites on their antifungal activity against *A. niger*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 3376–3383, 1 abr. 2018.

VENCESLAU, Adneia de Fátima Abreu *et al.* Removal of Methylene Blue from an Aqueous Medium Using Atemoya Peel as a Low-cost Adsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 232, n. 11, p. 1–18, 1 nov. 2021.

VOTTERO, Eleonora *et al.* How do the graphenic domains terminate in activated carbons and carbon-supported metal catalysts? *Carbon*, v. 169, p. 357–369, 1 nov. 2020.

WANG, Huabin *et al.* Engineered biochar with anisotropic layered double hydroxide nanosheets to simultaneously and efficiently capture Pb²⁺ and CrO₄²⁻ from electroplating

wastewater. *Bioresource Technology*, v. 306, p. 123118, 1 jun. 2020.

WANG, Xueyuan *et al.* The progress of nanomaterials for carbon dioxide capture via the adsorption process. *Environmental Science: Nano*, v. 8, n. 4, p. 890–912, 22 abr. 2021.

WEBERJR., Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1 abr. 1963.

WU, Jianzhong *et al.* Layered double hydroxide functioned as a novel template for the synthesis of graphene-oxide-like biochar and enhanced electrochemical performances. *Energy and Fuels*, v. 34, n. 12, p. 16220–16227, 17 dez. 2020.

ZHAO, Yun *et al.* Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 10, p. 4286–4291, 1 out. 2002.

ZHENG, Yun-Min; XIONG, Liang; ZHANG, Wei-De. Highly efficient removal of methyl orange in aqueous solutions by calcined-layered double hydroxides. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, n. 9, p. 6803–6814, 19 ago. 2014.

ZUBAIR, Mukarram *et al.* Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Applied Clay Science*, v. 143, p. 279–292, 1 jul. 2017.