



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMON VINÍCIUS SANTOS DE AQUINO

**USO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO ADSORVENTES PARA A
REMOÇÃO DE Pb^{2+} DE SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS**

Recife

2021

RAMON VINÍCIUS SANTOS DE AQUINO

**USO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO ADSORVENTES PARA A
REMOÇÃO DE Pb²⁺ DE SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha.

Coorientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

A657u Aquino, Ramon Vinícius Santos de.
Uso de hidróxidos duplos lamelares como adsorventes para a remoção de Pb²⁺ de soluções aquosas sintéticas / Ramon Vinícius Santos de Aquino. – 2021.
85 f.: il., figs., tabs., abrev. e sigl.

Orientadora: Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha.
Coorientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Argila aniônica. 4. Chumbo. 5. HDLs. 6. Regeneração. 7. Tereftalato. I. Rocha, Otidene Rossiter Sá da (Orientadora). II. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-155

RAMON VINÍCIUS SANTOS DE AQUINO

**USO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COMO ADSORVENTES PARA A
REMOÇÃO DE Pb²⁺ DE SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 26/08/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Renato Falcão Dantas (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Campinas

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter permitido o caminho até aqui. Aos meus pais, Cícero e Edilma, e minha tia, Edilene, por ser minha base e fonte de amor incondicional. Aos meus irmãos Ítalo e Denis por todo o apoio emocional e por serem tão importantes durante esse período.

À minha orientadora, Otidene Rocha e ao meu coorientador, José Geraldo Pacheco, por serem corresponsáveis pela realização desse trabalho e por toda a assistência prestada.

Ao Laboratório de Tecnologias Limpas e de Refino/LITPEG por fornecer a maior parte da estrutura necessária para a execução dos experimentos e análises. Aos membros do laboratório Jhonathan, Letícia, Ana Arcanjo, Juan, Dennys, Lêda, José Sabino, Alan e a professora Celmy Barbosa por tornar o trabalho diário mais leve e por toda a ajuda prestada. A Santiago, além disso, por todo o auxílio na síntese dos materiais e análises de caracterização.

Aos membros atuais e antigos do laboratório de Engenharia de Alimentos/DEQ Débora, Milena, Rafaela, Ada, Ingrid e Marina que vêm acompanhando toda a minha jornada acadêmica e foram pessoas valiosas para o meu crescimento como pesquisador.

Ao Laboratório de Química do Solo/UFRPE pelas análises no Espectrômetro de Absorção Atômica, em especial a Pedro Lucena por ser fundamental para que esse trabalho fosse concluído e pelo apoio de sempre.

Aos meus companheiros das disciplinas da pós-graduação Carolina, Denisson, Diego, Emerson, Érica, Geniel, Raquel, Shirley e Vanessa. Sem a união e o apoio de vocês, eu não finalizaria essa etapa da minha vida.

A Naiana e Welenilton, pela amizade e por serem sempre tão solícitos para tirar dúvidas e ajudar nos obstáculos do trabalho.

A todos os meus amigos de ensino médio, graduação e da vida, pessoas muito especiais que encontrei pelo caminho. Principalmente a Hélder, Mauro, Débora e Amanda, que tiveram paciência nos piores momentos e me deram forças e suporte sempre que possível.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro prestado.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) intercalados com ânions carbonato (ZnAl-CO₃) e tereftalato (ZnAl-TA) para a remoção de íons chumbo (Pb²⁺) de soluções aquosas. Os adsorventes foram sintetizados por coprecipitação e caracterizados por análise elementar (EDXRF), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ponto de carga zero (PCz). Foi avaliado o efeito do tipo de ânion interlamelar, pH e dose de adsorvente na remoção de Pb²⁺, além de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção e testes de recuperação de Pb²⁺. As análises de EDXRF, DRX, FTIR e PCz confirmaram a composição, estrutura, grupos funcionais e cargas superficiais característicos dos HDLs sintetizados. O adsorvente ZnAl-TA apresentou melhor desempenho que o ZnAl-CO₃. As condições ótimas de remoção de Pb²⁺ foram pH 5 e dose de 0,5 g.L⁻¹. No estudo cinético, a adsorção atingiu o equilíbrio em 300 minutos e o modelo de Elovich obteve melhor ajuste em relação aos dados experimentais. O modelo de Sips representou melhor as isotermas de adsorção, com capacidade adsortiva máxima (q_{max}) de 124 mg.g⁻¹ e com parâmetro de Sips (n_s) < 1, indicando uma superfície homogênea de adsorção. O estudo termodinâmico mostrou que o processo apresentou natureza física e química. Na regeneração do adsorvente ZnAl usado, o uso de solução de NaCl como eluente de dessorção apresentou menor lixiviação de zinco e percentual de dessorção (55%) próximo aos eluentes ácidos testados. Em geral, o adsorvente ZnAl-TA apresentou-se como um material eficiente para a remoção de Pb²⁺.

Palavras-chave: adsorção; argila aniônica; Chumbo; HDLs; regeneração; Tereftalato.

ABSTRACT

In this work, layered double hydroxides (HDLs) intercalated with carbonate (ZnAl-CO₃) and terephthalate (ZnAl-TA) anions were synthesized as adsorbents to remove lead ions (Pb²⁺) from aqueous solutions. The adsorbents were synthesized by co-precipitation and characterized by elemental analysis (EDXRF), X-ray diffractometry (DRX), infrared spectroscopy (FTIR) and N₂ adsorption/desorption. The effect of the interlayer anion type, pH and dose of adsorbent in the removal of Pb²⁺ was assessed, as well as kinetics, equilibrium and thermodynamics of adsorption and Pb²⁺ recovery tests. EDXRF, DRX and FTIR confirmed the composition, structure and functional groups of the synthesized HDLs. ZnAl-TA adsorbent performed better than ZnAl-CO₃. The optimal conditions for removal of Pb²⁺ were pH 5 and adsorbent dose of 0.5 g.L⁻¹. In the kinetic study, Elovich model performed the best adjustment and the process reached equilibrium at 300 min. The Sips model represented better as adsorption isotherms, with a maximum adsorptive capacity (q_{max}) of 124 mg.g⁻¹ and Sips factor (n_s) <1, indicating a homogeneous adsorption surface. Thermodynamic study shows that the process presented physical and chemical nature. In the regeneration of spent ZnAl adsorbent, the use of NaCl solution as desorption eluent showed lower zinc leaching and desorption percentage (55%) similar to acid eluents. In general, the ZnAl-TA adsorbent is an efficient material for the removal of Pb²⁺.

Keywords: adsorption; anionic clay; Lead; LDHs; regeneration; Terephthalate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mecanismo cinético de adsorção.....	24
Figura 2 -	Exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção de Pb^{2+} utilizando um adsorvente à base de argila montmorilonita e zeólitas ($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).....	27
Figura 3 -	Representação das isotermas de adsorção em sistemas líquido-sólido.....	29
Figura 4 -	Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a natureza do adsorvente.....	30
Figura 5 -	Representação esquemática de uma estrutura base de HDL.....	37
Figura 6 -	Difratogramas de raios X para $ZnAl-CO_3$ e $ZnAl-TA$	47
Figura 7 -	Espectros de FTIR dos adsorventes $ZnAl-CO_3$ e $ZnAl-TA$	49
Figura 8 -	Ponto de carga zero para os adsorventes $ZnAl-CO_3$ e $ZnAl-TA$	50
Figura 9 -	Estudo comparativo da adsorção de $ZnAl-TA$ e $ZnAl-CO_3$. (Condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH natural (4,7), dose de adsorvente = 1 g.L^{-1} , pH 5, velocidade de agitação = 200 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$, granulometria de 100 mesh).....	52
Figura 10 -	Concentração real de Pb^{2+} ao longo do pH.....	53
Figura 11 -	Estudo do efeito do pH na adsorção de chumbo por $ZnAl-TA$ (condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, dose de adsorvente = 1 g.L^{-1} , velocidade de agitação = 200 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$).....	54
Figura 12 -	Efeito da dose de adsorvente na remoção de Pb^{2+} por $ZnAl-TA$ (condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 5, velocidade de agitação = 200 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$).....	55
Figura 13 -	Perfil cinético de adsorção sob diferentes concentrações de Pb^{2+} . (condições experimentais: pH = 5, dose de adsorvente = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, velocidade de agitação = 200 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$).....	56
Figura 14 -	Ajustes dos modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich para a adsorção de Pb^{2+} por $ZnAl-TA$	57
Figura 15 -	Ajuste da adsorção de Pb^{2+} no modelo cinético difusional de Weber e Morris.....	59
Figura 16 -	Isotermas de equilíbrio a diferentes temperaturas para a adsorção de	61

Pb²⁺ e ajuste nos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (Condições experimentais: pH = 5, dose de adsorvente = 0,5 g.L⁻¹, velocidade de agitação = 200 rpm, tempo = 300 min).....

Figura 17 - Relação entre T⁻¹ e K_e⁰ para a estimativa de parâmetros termodinâmicos.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais fontes de obtenção e efeitos de metais pesados na saúde humana.....	18
Tabela 2 -	Concentração limite de segurança de metais pesados em água para consumo humano.....	19
Tabela 3 -	Propriedades físicas e químicas do chumbo.....	19
Tabela 4 -	Combinações de cátion conhecidas para a formação de HDLs.....	38
Tabela 5 -	Materiais do tipo HDL utilizados para a remoção de Pb^{2+}	39
Tabela 6 -	Análise elementar dos adsorventes sintetizados.....	46
Tabela 7 -	Parâmetros de célula unitária para os materiais sintetizados.....	48
Tabela 8 -	Parâmetros cinéticos da adsorção de Pb^{2+} nos modelos PPO, PSO e Elovich.....	58
Tabela 9 -	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula na adsorção de Pb^{2+}	60
Tabela 10 -	Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Pb^{2+} para diferentes modelos isotérmicos.....	62
Tabela 11 -	Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de Pb^{2+} por ZnAl-TA.....	64
Tabela 12 -	Testes de dessorção de Pb^{2+} para diferentes eluentes.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrômetro de Absorção Atômica
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentacético
CM- β -CD	Carboximetil- β -ciclodextrina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
FAO	Organização de Agricultura e Alimentos das Nações Unidas
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HDLs	Hidróxidos Duplos Lamelares
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTLcs	Compostos do tipo hidrotalcita
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MOF	Estruturas Metalorgânicas
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCz	Ponto de Carga Zero
PPO	Pseudo-primeira Ordem
PSO	Pseudo-segunda Ordem
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X
UE	União Europeia

LISTA DE SÍMBOLOS

C_1	Constante de resistência à difusão na etapa 1
C_2	Constante de resistência à difusão na etapa 2
C_0	Concentração inicial de adsorvato
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio
C_f	Concentração final de adsorvato
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula
K_e^0	Constante de equilíbrio adimensionalizada
K_F	Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir
K_S	Constante de equilíbrio de adsorção de Sips
m	Massa de adsorvente
n_F	Constante do modelo de Freundlich
n_s	Constante do modelo de Sips
R_L	Fator de separação de Langmuir
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio de adsorção
q_m	Capacidade adsortiva máxima
q_{ms}	Capacidade adsortiva máxima de Sips
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t
$q_{t,exp}$	Capacidade adsortiva experimental
$q_{t,cal}$	Capacidade adsortiva calculada
$q_{t,erro}$	Erro relativo à capacidade adsortiva experimental
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume de solução de adsorvato
α	Constante de taxa inicial de Elovich
β	Constante de taxa de dessorção de Elovich
ΔG^0	Variação de energia livre de Gibbs padrão
ΔH^0	Variação de entalpia padrão
ΔS^0	Variação de entropia padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	16
2.1.1	Metais pesados.....	16
2.1.1.1	<i>Chumbo.....</i>	<i>19</i>
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS.....	21
2.3	ADSORÇÃO.....	22
2.3.1	Cinética de adsorção.....	23
2.3.1.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem.....</i>	<i>25</i>
2.3.1.2	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem.....</i>	<i>25</i>
2.3.1.3	<i>Modelo de Elovich.....</i>	<i>26</i>
2.3.1.4	<i>Modelo de difusão intrapartícula.....</i>	<i>26</i>
2.3.2	Isotermas de adsorção.....	28
2.3.2.1	<i>Modelo de Langmuir.....</i>	<i>31</i>
2.3.2.2	<i>Modelo de Freundlich.....</i>	<i>32</i>
2.3.2.3	<i>Modelo de Sips.....</i>	<i>32</i>
2.3.3	Termodinâmica de adsorção.....	33
2.4	ADSORVENTES.....	34
2.4.1	Adsorventes convencionais.....	34
2.4.2	Argilas minerais.....	36
2.4.3	Hidróxidos duplos lamelares.....	36
2.4.3.1	<i>Intercalação de HDLs com ânions orgânicos.....</i>	<i>38</i>
2.4.2.2	<i>Uso de HDLs em adsorção.....</i>	<i>38</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	SÍNTESE DOS ADSORVENTES À BASE DE HDLs.....	41
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	42
3.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	43
3.3.1	Avaliação de parâmetros operacionais.....	43
3.3.2	Cinética de adsorção.....	44
3.3.3	Isotermas de equilíbrio e estudo termodinâmico.....	45
3.3.4	Estudos de dessorção.....	45

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	46
4.1.1	Análise elementar (EDXRF).....	46
4.1.2	Difração de Raios-X (DRX).....	47
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.1.4	Ponto de Carga Zero (PCz).....	50
4.2	PROCESSO ADSORTIVO.....	51
4.2.1	Efeito do ânion intercalar dos HDLs.....	51
4.2.2	Efeito do pH.....	53
4.2.3	Efeito da dose de adsorvente.....	55
4.2.4	Cinética de adsorção.....	56
4.2.5	Isotermas de equilíbrio.....	61
4.2.6	Termodinâmica de adsorção.....	63
4.2.7	Estudos de dessorção.....	65
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	67
5.1	CONCLUSÕES.....	67
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICE A – ESPECIAÇÃO DE CHUMBO A 50 mg.L⁻¹ OBTIDA A PARTIR DO SOFTWARE HYDRA & MEDUSA.....	85

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, aumenta-se cada vez mais a necessidade de uma intensa atividade industrial na fabricação de produtos. Essa atividade demanda grande quantidade de água, podendo afetar a disponibilidade de recursos hídricos (TUNDISI, 2008). Quanto maior o consumo de água pelo setor industrial, maior se torna a geração de efluentes aquosos contaminados com substâncias tóxicas que causam grande impacto ao meio ambiente e à saúde humana quando não são tratados de forma adequada (SOPHIA; LIMA, 2018).

Entre os contaminantes de maior preocupação para o meio ambiente estão os metais pesados, que são considerados perigosos por apresentarem efeitos adversos mesmo em concentrações muito baixas (CAROLIN *et al.* 2017). Essas substâncias, quando dispersas no meio ambiente, podem contaminar recursos hídricos e causar complicações ao metabolismo de organismos aquáticos, atingindo o ser humano por meio da cadeia alimentar (CECHINEL *et al.* 2016; MALAR *et al.* 2014).

Dentre os metais pesados, o chumbo (Pb^{2+}) é um dos íons metálicos que causam maior preocupação ambiental. A maior fonte de contaminação de chumbo no Brasil ocorre de atividades antropogênicas, em sua maioria na produção e reutilização de baterias de chumbo-ácido e de resíduos de mineração (FERNANDES *et al.* 2011; IQBAL e KHERA, 2015). Esse metal não é uma espécie necessária ao metabolismo humano e pode causar efeitos adversos à saúde, como retardo das funções cognitivas e deficiência de componentes importantes de células sanguíneas (MANIRETHAN *et al.* 2018). Por conta desses efeitos, o tratamento de Pb^{2+} em águas residuais é imprescindível.

Uma série de processos de tratamento têm sido propostos para a remoção de chumbo em meio aquoso, entre eles eletrocoagulação (PAUL *et al.* 2019), extração por solvente (MESLI; BELKHOUCHE, 2018), resinas de troca iônica (EL HEFNAWY, SHAABAN e EL KHAWAGA, 2020) e adsorção (SAMAD *et al.* 2021; SOLTANI *et al.* 2021; ZHANG *et al.* 2020). Entre esses métodos, a adsorção se destaca por ser um processo simples, de baixo custo e seletivo (SOPHIA; LIMA, 2018).

Uma classe de materiais que vêm se destacando nos últimos tempos como adsorvente de íons metálicos são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) (ZHOU, JIANG e WEI, 2018). A estrutura dos HDLs permite a formação de diversos tipos de adsorventes com grande área superficial e alta capacidade de adsorção. Como são materiais de baixo custo em relação a materiais convencionais (como carvão ativado, zeólitas), a busca por novas estruturas de

HDLs são de grande interesse para a remoção de metais (RAHMAN *et al.* 2018; ZHOU, JIANG e WEI, 2018).

O uso de diferentes cátions metálicos na estrutura de HDLs resultaram na obtenção de vários tipos de adsorventes para metais pesados, como MgAl (LAIPAN *et al.* 2020), NiAl (WANG *et al.* 2020a), MgFe (ALQUZWEENI e ALKIZWINI, 2020) e NiFe (GAO *et al.* 2018). O tipo de ânion de compensação aplicado também pode causar influência na estrutura e, por isso, muitos tipos de espécies aniônicas têm sido utilizadas em HDLs, tais como carbonato (YANG *et al.* 2021), nitrato (ZHANG *et al.* 2020), cloreto (GAO *et al.* 2018) e ânions orgânicos (KAMEDA *et al.* 2020; ZHANG *et al.* 2020). HDLs intercalados com ânions orgânicos têm se apresentado como materiais promissores devido à sua alta afinidade por íons metálicos (TRAN, LIN e CHAO, 2018).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo ZnAl, com o uso de carbonato e tereftalato como ânion de compensação, e avaliar sua utilização como adsorventes para a remoção de íons metálicos Pb^{2+} de soluções aquosas. A escolha dos elementos zinco e alumínio foi realizada pensando-se no destino final do adsorvente gasto depois de usado e reusado, uma vez que esse resíduo pode ser incorporado em pequenas quantidades nos fornos de fabricação de cimento. Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar adsorventes à base de ZnAl-HDL utilizando diferentes ânions de compensação na estrutura interlamelar (CO_3^{2-} e tereftalato);
- Verificar as propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos materiais sintetizados a partir de análises de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Verificar o efeito do tipo de ânion intercalar, pH e dose de adsorvente no processo de adsorção de íons chumbo (Pb^{2+});
- Avaliar a cinética de adsorção para obtenção de parâmetros cinéticos;
- Utilizar modelos de isotermas de equilíbrio a fim de determinar a capacidade máxima de adsorção;
- Realizar um estudo em diferentes temperaturas para a obtenção de parâmetros termodinâmicos;
- Testar diferentes eluentes para dessorção de chumbo e sua consequente recuperação frente ao adsorvente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico, a problemática ambiental de metais pesados em efluentes industriais é abordada. Posteriormente, diversos processos de tratamento para esse contaminante são descritos, incluindo a adsorção e seus fundamentos. Por último, estão apresentados os principais adsorventes utilizados na remoção de metais, englobando as argilas minerais e suas propriedades.

2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

A Organização de Agricultura e Alimentos das Nações Unidas (FAO) estimou, em 2010, que a quantidade de águas residuais produzidas a cada ano corresponde a 1716 km³, 56% da demanda anual de água doce no mundo (WWDR, 2017). Em alguns casos, grandes quantidades desses efluentes são despejadas em águas naturais sem nenhum tratamento prévio. Nesse contexto, o tratamento de efluentes tem se tornado uma obrigatoriedade para o desenvolvimento e manutenção das atividades humanas e preservação das fontes de recursos naturais (SADEGH *et al.* 2017).

Efluentes de diferentes setores industriais contêm, em sua composição, uma série de contaminantes tóxicos que podem apresentar alta periculosidade para o meio ambiente (AHMED, IQBAL e DHAMA, 2017). Substâncias de natureza orgânica (solventes, benzofuranos, HPAs, dioxinas, pesticidas, fenóis, corantes) e inorgânica (metais, nitratos, cianetos, fosfatos) são contribuintes prioritários na poluição do meio ambiente devido à sua grande quantidade nos rejeitos industriais. Entre os poluentes citados, os metais pesados destacam-se por apresentarem dificuldade de remoção nas águas residuais e pelos danos que podem causar ao meio ambiente e aos seres vivos (HUANG *et al.* 2018; TAŞAR, KAYA e ÖZER, 2014).

2.1.1 Metais pesados

Metal pesado pode ser definido como um elemento de alta densidade, acima de 4 ± 1 g.cm⁻³, e que apresenta toxicidade mesmo em concentrações muito baixas (CAROLIN *et al.* 2017). Vários metais podem ser considerados como pertencentes a essa classe de compostos, incluindo cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata, zinco e até ametais, como arsênio e selênio (GUNATILAKE, 2015).

Metais pesados, no geral, possuem dois tipos de fontes: natural e antrópica. De forma natural, esses metais podem ser liberados por meio de intemperismo de rochas. As principais fontes antropogênicas dos metais são os processos industriais, a exploração de minérios, o uso de pesticidas e fertilizantes e a queima de combustíveis fósseis (SOUZA, MORASSUTI e DE DEUS, 2018). Essas espécies são comumente encontradas em efluentes industriais provenientes de fabricação de couro, baterias, galvanoplastia, refino do petróleo, mineração e fundição (HUANG *et al.* 2018).

Quando presentes na forma iônica, metais pesados podem causar grande preocupação ambiental. Essas espécies geralmente possuem alta solubilidade em água, sendo absorvidas e acumuladas com facilidade pelos organismos aquáticos (BARAKAT, 2011). Essas substâncias podem interromper o funcionamento de órgãos e glândulas, além de modificar a disponibilidade de minerais nutrientes, prejudicando o metabolismo de vários tipos de organismos. Plantas aquáticas sofrem estresse oxidativo em contato com altas concentrações de metais, levando a danos celulares e carcinogênese (SINGH *et al.* 2011; VALAVANIDIS *et al.* 2006).

Em relação ao ser humano, os metais podem ser ingeridos no ciclo de cadeia alimentar. Alguns metais fazem parte do metabolismo humano em baixas concentrações e são essenciais para o funcionamento do organismo, como cobre, ferro, manganês e zinco. Porém, parte desses compostos (incluindo arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo) é altamente tóxica mesmo em pequenas quantidades e pode causar sérios problemas no funcionamento celular e nas funções vitais (ANYANWU *et al.* 2018; GALL, BOYD e RAJAKARUNA, 2015; LEYMA *et al.* 2016). A Tabela 1 mostra os efeitos de alguns metais pesados para a saúde humana, além de suas possíveis fontes de obtenção.

Tabela 1 - Principais fontes de obtenção e efeitos de metais pesados na saúde humana

Poluente	Principais fontes	Efeito
Arsênio	Pesticidas, fungicidas, fundição de metal	Bronquite, dermatite, envenenamento
Cádmio	Soldagem, galvanoplastia, fertilizantes, baterias, refinarias, usinas nucleares	Problemas gastrointestinais e renais
Chumbo	Tintas, pesticidas, mineração, baterias, refinarias	Danos a tecidos do corpo e funções neurotransmissoras, saturnismo
Cobre	Mineração, pesticidas, indústria química, tubulações metálicas	Anemia, danos aos rins e fígado, irritação estomacal e intestinal
Cromo	Refinarias, mineração	Fadiga, irritabilidade, danos ao sistema nervoso
Manganês	Soldagem, produção de ferromanganês, combustíveis	Danos ao sistema nervoso por inalação
Mercúrio	Pesticidas, baterias, indústria de papel	Tremores, gengivite, danos ao sistema nervoso, aborto espontâneo, envenenamento do protoplasma
Zinco	Chapeamento metálico, produção de latão, encanamento, refinarias	Danos ao sistema nervoso, corrosão de pele

Fonte: Adaptado de Singh *et al.* (2011)

Parte dos metais pesados está na lista das 20 substâncias mais perigosas de acordo com a Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas (RAI *et al.* 2019). Por conta dos efeitos tóxicos que podem causar no organismo, apenas quantidades traço (na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$) são permitidas para a ingestão desses compostos (BARAKAT, 2011). As concentrações máximas de metais em água potável estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração limite de segurança de metais pesados em água para consumo humano

Metal	Limite de Segurança em água potável (mg.L ⁻¹)		
	OMS ^a	Padrões UE ^b	CONAMA 357/2005 ^c
Arsênio	0,01	0,01	0,01
Cádmio	0,003	0,005	0,001
Chumbo	0,01	0,01	0,01
Cromo	0,05	0,05	0,05
Ferro	-	0,2	0,3
Mercurio	0,001	0,001	0,0002
Manganês	0,5	0,05	0,1
Níquel	0,02	0,02	0,025
Zinco	3	-	0,18

Fonte: Adaptado de Nascimento Júnior (2019)

^aGuia de limites para metais pesados em água potável recomendado pela Organização Mundial de Saúde definido em Geneva, 1993.

^bDiretrizes europeias da qualidade da água para consumo humano adotado pelo Conselho Diretor da União Europeia 98/83/EC em 1998.

^cSeção II – art 14 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disposições relativas à Classe I - Águas doces para consumo e abastecimento humano com tratamento simplificado.

2.1.1.1 Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal encontrado no meio ambiente que, apesar de não ser abundante, possui fontes naturais de fácil acesso e ampla distribuição ao longo da crosta terrestre. O elemento Pb está presente no grupo 14 da tabela periódica, com massa atômica de 207 e número atômico de 82 (HOLZBACH *et al.* 2012). Um resumo das propriedades do chumbo é fornecido na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do chumbo

Propriedade	Valor
Raio atômico (Å)	1,8
Raio iônico (Å)	1,2
Ponto de fusão (°C)	327,5
Ponto de ebulição (°C)	1749
Densidade a 25°C (g.cm ⁻³)	11,3
Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)	1450
Potencial de redução (V)	-0,13

Fonte: Milojković *et al.* (2014)

O estado de oxidação mais comum do chumbo detectado naturalmente é o +2, porém, esse composto também existe em sua forma metálica ou com estado de oxidação +4. O chumbo pode ainda ser encontrado na forma de óxido e de sais de cloreto, cromato, acetato, sulfato, nitrato, entre outros compostos (ATSDR, 2007). O nitrato e o acetato são os

compostos mais solúveis de chumbo em água, seguidos de cromatos e cloretos (MOREIRA e MOREIRA, 2004; SKERFVING e BERGDAHL, 2015).

A obtenção mais significativa do chumbo é feita a partir do mineral Galena, constituído de sulfeto de chumbo em associação com zinco, ferro, prata e cobre. Primeiramente, é obtido o óxido de chumbo (PbO) por aquecimento em atmosfera de oxigênio, como descrito na Equação 1. Em seguida, o óxido é reduzido com o uso de agentes redutores em altas temperaturas, produzindo assim o chumbo elementar (FARIA e FILGUEIRAS, 2018; HOLZBACH *et al.* 2012).



O chumbo possui coloração cinza azulada, é macio, flexível e se contrai com o resfriamento (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Devido a essas propriedades, esse metal tem utilidade nas indústrias de construção civil, baterias, galvanoplastia, papel e celulose, impressão, tintas e revestimento de tubulações, podendo causar poluição ambiental ao ser descartado nos rejeitos de produção (ABDULLAH *et al.* 2016; RANGREEZ *et al.* 2017). A contaminação ambiental por chumbo pode se dar ainda por resíduos de combustíveis fósseis, da fundição de minério de sulfeto e de fertilizantes e pesticidas utilizados em atividades agrícolas (IQBAL e KHERA, 2015; MALAR *et al.* 2014; RAJPUT, PITTMAN e MOHAN, 2016).

No Brasil, o chumbo não é obtido de forma primária, sendo reaproveitado principalmente de resíduos da indústria de baterias ou obtido por importação. Esse tipo de indústria, inclusive, é o principal responsável pela reciclagem de Pb metálico no país. Em 2011, a produção de baterias chumbo-ácido mostrava um consumo de cerca de 80% de chumbo no país, o equivalente a 88 toneladas desse metal (FERNANDES *et al.* 2011).

Esse metal não possui atividade benéfica no organismo e é considerado um dos contaminantes mais perigosos para a saúde. Foi relatado que a presença de chumbo no corpo humano, em pequenas quantidades, pode causar problemas funcionais nos rins e nervos, irritabilidade, convulsões, retardo mental e anemia (MANIRETHAN *et al.* 2018; SHAHAT *et al.* 2015). Além disso, pode provocar distúrbios cognitivos nos sistemas imunológico, nervoso, sanguíneo e reprodutivo (ABDULLAH *et al.* 2016).

Devido aos efeitos prejudiciais do chumbo ao meio ambiente e à saúde humana, torna-se necessário o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias eficazes para a remoção

dessas espécies de águas residuais industriais com o objetivo de diminuir o impacto do descarte dessas matrizes no meio ambiente.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS

Para a remoção de metais pesados, uma série de tecnologias foi reportada na literatura, como coagulação química, eletrocoagulação, extração por solvente, troca iônica, processos de membrana e adsorção (CECHINEL *et al.* 2016; MANIRETHAN *et al.* 2018; MILOJKOVIĆ *et al.* 2014; SHARIFUL *et al.* 2018).

Na coagulação ou precipitação química, reagentes como $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$ são responsáveis pela desestabilização e aglomeração de partículas coloidais, permitindo a formação de compostos insolúveis que podem ser removidos por sedimentação (CAROLIN *et al.* 2017; TANG *et al.* 2016). Apesar de ser amplamente utilizada no tratamento de efluentes, a coagulação química requer grandes quantidades de produtos químicos e gera lodo residual tóxico (CAROLIN *et al.* 2017). No processo de eletrocoagulação, a formação dos coagulantes é realizada *in situ* por oxidação eletrolítica utilizando ânodos metálicos, geralmente de alumínio ou ferro (DEMIRBAS e KOBAYA, 2017). Kim, Kim e Zoh (2020) utilizaram eletrodos de alumínio e ferro para a remoção de Cu, Ni, Zn e Cr de águas residuais. Nesse tipo de tratamento, apesar de ser gerada uma menor quantidade de lodo residual se comparada a outras técnicas, é necessário um alto consumo de energia elétrica para o funcionamento da célula eletrolítica e uma substituição constante dos ânodos devido à corrosão metálica (BARAKAT, 2011).

A extração por solvente envolve a separação de poluentes de soluções aquosas por meio de compostos orgânicos hidrofóbicos. A afinidade entre o substrato e o solvente torna possível a separação dos poluentes da matriz aquosa (LEYMA *et al.* 2016). A recuperação de Cu^{2+} por meio da extração contínua por solventes foi estudada por Rahmati *et al.* (2019). A principal desvantagem desse método de tratamento é o uso de solventes orgânicos que, quando descartados, oferecem perigo ao meio ambiente (GHOREISHI, HEDAYATI e ANSARI, 2016; SOROURADDIN, FARAJZADEH e OKHRAVI, 2017).

Processos de troca iônica utilizam resinas orgânicas sólidas. As resinas são carregadas positivamente por espécies como hidrogênio e sódio, elementos que são liberados para a solução e substituídos proporcionalmente na estrutura do sólido por ânions de mesma carga (GUNATILAKE, 2015). Chen *et al.* (2020) avaliaram eficiência de troca iônica de Pb^{2+} em resina catiônica à base de lignina, enquanto Kulkarni, Golder e Ghosh (2018) utilizaram uma

resina biológica carboxílica para a remediação de Cd^{2+} e Pb^{2+} . As resinas iônicas possuem fácil regeneração dos materiais, porém há rápida saturação e fácil contaminação com outros elementos da matriz residual, como substâncias orgânicas, impossibilitando o tratamento de altas concentrações de metal e volumes extensos de efluente (BARAKAT, 2011).

Os processos de separação por membrana também estão inseridos entre os métodos de remoção de metais de águas residuais. Esses processos possuem a pressão como força motriz, podendo-se destacar entre eles a ultrafiltração e a osmose reversa. No caso da ultrafiltração, membranas com poros na faixa de 1-100 nm são utilizadas para a remoção de poluentes, enquanto que na osmose reversa a retenção dessas espécies se dá a partir de membranas semipermeáveis pelo mecanismo de difusão (AZIMI *et al.* 2017). A retenção de Pb (II) utilizando material polimérico ultrafiltrante (poli m-fenileno isoftalamida) foi estudada por Balakrishnan e Pramila (2020), enquanto Shamki *et al.* (2021) utilizaram osmose reversa a remediação de uma série de metais tóxicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+}). Os processos de membrana possuem alto custo e eficiência relativamente baixa, porém, se combinadas com outras técnicas de tratamento, são capazes de atingir alto desempenho (ZHU *et al.* 2019).

Em geral, a adsorção apresenta múltiplas vantagens na remoção de contaminantes de efluentes industriais. Por conta disso, uma série de trabalhos abordou o processo adsorptivo na remoção dessas espécies. Essa técnica, apesar de gerar transferência do contaminante de fase, possui seletividade, simples operação e manuseio, baixo custo, flexibilidade de processo e possibilidade de regeneração e, por isso, é considerada tecnicamente viável (LU *et al.* 2016; SOPHIA e LIMA, 2018; WU *et al.* 2019).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma técnica de separação muito recorrente no setor industrial, principalmente no que se refere a remoção de poluentes de águas residuais (LAKHERWAL, 2014; LIU *et al.* 2020). Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999) definiram adsorção como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região entre duas fases devido à interação entre elas. Esse fenômeno ocorre em uma interface sólido-fluido e se baseia na transferência intermolecular do soluto de um fluido para a superfície de um sólido poroso. Geralmente, a espécie a ser adsorvida é denominada de adsorvato e a superfície sólida de adsorvente (ARTIOLI, 2008).

A transferência de uma determinada espécie do fluido é promovida por sítios ativos, que são os locais do adsorvente em que a adsorção ocorre. O processo possui como força

motriz uma diferença de concentração do adsorvato entre as fases e ocorre até que o equilíbrio do sistema seja alcançado (RUTHVEN, 1984). Quando o sólido atinge a capacidade máxima de adsorção, a etapa inversa, conhecida como dessorção, pode acontecer caso o processo seja reversível. Nesse caso, as moléculas da espécie adsorvida são liberadas pelo adsorvente, concentrando o fluido novamente com o soluto (MANIRETHAN *et al.* 2018).

Devido às diferentes naturezas das forças que regem a adsorção, pode-se classificar esse processo em químico (quimissorção) e físico (fisissorção). A quimissorção é baseada no compartilhamento de elétrons entre moléculas, gerando uma ligação química entre o adsorvato e o adsorvente. Nesse processo, as ligações formam espécies estáveis e torna-se difícil realizar a dessorção dos componentes adsorvidos. Já a fisissorção é um processo reversível caracterizado por interações de van der Waals na superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2014; WALTON *et al.* 2014).

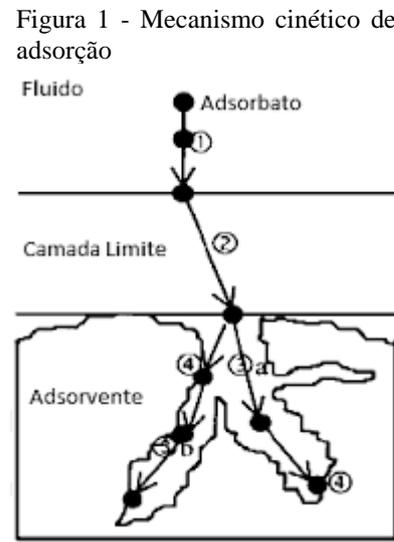
Como a interação por ligação química depende da reatividade dos grupamentos químicos envolvidos, a quimissorção é considerada altamente seletiva em relação à fisissorção. Por causa desse aspecto, apenas no processo físico é possível observar múltiplas camadas adsorvidas. A adsorção física, em geral, ocorre de forma rápida porque possui energia de ativação muito baixa, o que também justifica seu baixo calor de adsorção (2-20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); enquanto isso, a adsorção química possui uma energia de ativação maior e alta faixa de calor de adsorção, cerca de 10 a 100 vezes maior do que na fisissorção (KRÁLIK, 2014).

2.3.1 Cinética de adsorção

Estudos cinéticos são importantes para a avaliação do processo adsorptivo. A adsorção rápida de espécies químicas é exigida em aplicações mais práticas, como no tratamento de águas residuais. Desse modo, uma série de trabalhos recentes utilizou a cinética como parâmetro de avaliação na remoção de íons metálicos (ALI *et al.* 2016; DEHGHANI *et al.* 2019; SHARMA *et al.* 2019). A cinética descreve a taxa de transferência do adsorvato para a superfície do sólido e fornece informações importantes acerca do mecanismo do processo, pois envolve diferentes etapas de adsorção (SALEH, SARI e TUZEN, 2016).

O mecanismo de transporte do adsorvato para o sólido geralmente segue três etapas. Primeiramente, ocorre o processo de transferência externa de moléculas do adsorvato para um filme líquido que rodeia o sólido (conhecido como camada limite) e, na sequência, desse filme líquido para a superfície do adsorvente. Em seguida, ocorre a difusão para o interior da partícula através dos poros do adsorvente e, por último, as moléculas sofrem difusão dentro

do poro por interações superficiais de natureza física ou química (MOUNI *et al.* 2018; ZAHOOR, 2011). A Figura 1 mostra o mecanismo de adsorção segundo as etapas acima descritas.



Fonte: Valencia (2007).

A etapa de transferência molecular do filme líquido para o sólido aumenta em altas concentrações do adsorvente, por causa de uma maior disponibilidade de soluto, e da agitação elevada do sistema, que permite um contato mais efetivo do adsorvente com o adsorbato. Para o caso de adsorventes microporosos, a etapa de difusão intrapartícula é essencial para o processo por conta da limitação do diâmetro dos poros (BILBAO, ORTUETA e MIJANGOS, 2016; XU *et al.* 2018).

A velocidade de adsorção pode sofrer influência ainda do pH do meio e da temperatura. O pH é um parâmetro fundamental para a adsorção, pois determina a carga de superfície do adsorvente e as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. Em relação à temperatura, um aumento deste parâmetro pode alterar a taxa de difusão no filme de líquido e no interior da partícula, além de afetar o equilíbrio de adsorção (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Em geral, as equações de pseudo-primeira ordem de Lagergren, de pseudo-segunda ordem e Elovich representam modelos reacionais que podem ser utilizados para avaliação da cinética de adsorção. Além disso, o uso de modelos difusionais, como é o caso do modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris), são bastante úteis para fornecer informações acerca das etapas de adsorção e sua relação com a cinética do processo.

2.3.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO), descrito por Lagergren (LAGERGREN *et al.* 1898 *apud* BALOUCH *et al.* 2013), baseia-se no fato de que a taxa de transferência do soluto ao longo do tempo é proporcional a quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Sua forma diferencial pode ser observada na Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Após integração da Equação 2, aplicando-se as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 3.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

O parâmetro k_1 (min^{-1}) corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem. O parâmetro q_e (mg.g^{-1}) corresponde à quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida nas condições do processo. A variável q_t (mg.g^{-1}) é a quantidade de adsorvente adsorvida no tempo t . t é a variável independente tempo de adsorção.

2.3.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), descrito por Ho e Mckay (HO e MCKAY, 1999), está presente em sua forma diferencial na Equação 4. Nesse caso, a taxa de transferência de adsorvato ao longo do tempo é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida nas condições do processo e à quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo t .

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

Após integração da Equação 4, aplicando-se as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 5.

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

Em que k_2 corresponde à constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

2.3.1.3 Modelo de Elovich

Além dos modelos de PPO e PSO, outro modelo cinético reacional amplamente utilizado em adsorção é o de Elovich. Esse modelo foi proposto inicialmente por Roginski e Zeldovich em 1934, para aplicação em sistemas de adsorção de interface gás-sólido (TAN e HAMEED, 2017). Apesar disso, o seu uso é recorrente em estudos cinéticos de adsorção com adsorvatos em meio líquido, incluindo íons metálicos (CHAABANE *et al.* 2019; CHAKRABORTY *et al.* 2021; INYANG, ONWAWOMA e BAE, 2016).

Esse modelo assume que a superfície do adsorvente é heterogênea e que a energia de ativação da adsorção aumenta ao longo do processo. Na Equação 6, está presente a forma diferencial do modelo de Elovich (WANG e GUO, 2020b).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

Após integração, a equação assume a forma não linear, mostrada na Equação 7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (7)$$

Em que α ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante de taxa inicial de adsorção e β (mg.g^{-1}) é a constante da taxa de dessorção.

2.3.1.4 Modelo de difusão intrapartícula

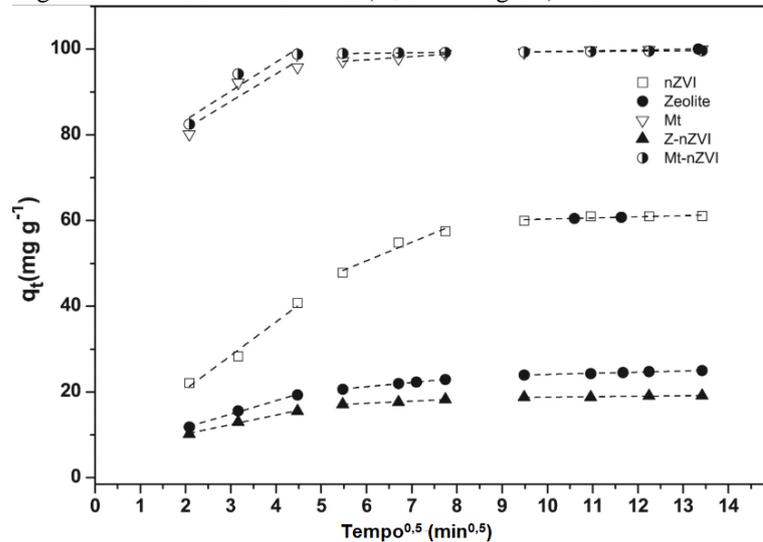
Para a determinação do tipo de mecanismo cinético de adsorção, o uso do modelo Weber-Morris (WEBER e MORRIS, 1963 *apud* ZEFERINO *et al.* 2014) como modelo difusional serve de complemento aos modelos citados anteriormente. Com esse modelo, pode-se verificar se a difusão intrapartícula (ou seja, a transferência de adsorvato nos poros do

sólido) é o mecanismo limitante para a velocidade de adsorção. Em caso positivo, a velocidade varia proporcionalmente à raiz quadrada do tempo de adsorção, como mostrado na Equação 8.

$$q_t = k_{dif}t^{1/2} + C \quad (8)$$

Em que C é uma constante relacionada à resistência à difusão (mg.g^{-1}) e k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$). A determinação da constante C fornece informações acerca da espessura da camada limite externa, em que quanto maior for o efeito dessa camada, mais difícil se torna o processo de difusão nos poros do adsorvente. O valor de C pode ser obtido pela intersecção linear da curva q_t versus $t^{1/2}$ e quanto mais alto for seu valor, maior a influência do filme de líquido no processo. Em relação a k_{dif} , este pode ser obtido pela inclinação da curva q_t versus $t^{1/2}$, sendo equivalente ao coeficiente angular (SAHRAEI, POUR e GHAEMY, 2017; WU, TSENG e JUANG, 2009). A Figura 2 mostra um exemplo de ajuste cinético pelo modelo de Weber e Morris.

Figura 2 - Exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção de Pb^{2+} utilizando um adsorvente à base de argila montmorilonita e zeólitas ($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$)



Fonte: Adaptado de Arancibia-Miranda *et al.* (2016)

Em geral, o modelo de difusão intrapartícula considera três estágios. Nos primeiros pontos da curva q_t versus $t^{1/2}$, observa-se a adsorção de superfície. Em seguida, a etapa de difusão nos poros controla o processo. Por fim, a terceira fase representa o estado de

equilíbrio de adsorção, em que a difusão é considerada mais lenta devido à baixa concentração de adsorvato no meio líquido (ZEFERINO *et al.* 2014).

2.3.2 Isotermas de adsorção

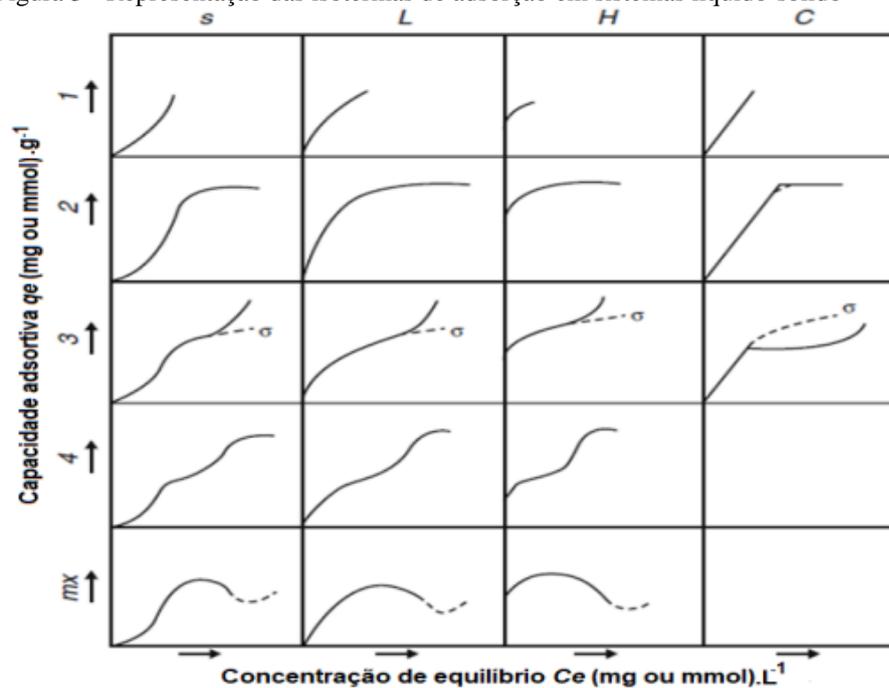
Para determinar se a adsorção é um processo favorável, podem ser utilizadas curvas conhecidas como isotermas. A partir dessas curvas, é possível prever de que forma a interação adsorvato-adsorvente ocorre e obter informações sobre o mecanismo de adsorção por meio de curvas de equilíbrio (NETHAJI, SIVASAMY e MANDAL, 2013).

Isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio entre a pressão de vapor (para gases) ou atividade química (para líquidos) de um adsorvato na fase fluida e a quantidade adsorvida pela fase sólida a uma temperatura fixa (PLICAS, CABRAL e MANZINI, 2013). Como em baixas concentrações o coeficiente de atividade é muito próximo à unidade, pode-se utilizar a concentração como parâmetro de avaliação do equilíbrio de adsorção. A obtenção de isotermas de adsorção é de extrema importância para avaliar a eficiência do processo. Isto pode ser feito obtendo-se a capacidade adsortiva (quantidade adsorvida em miligramas ou milimoles de adsorvato por gramas de adsorvente) do material adsorvente para diferentes concentrações de adsorvato na fase fluida após o sistema atingir o equilíbrio. O uso de concentração é permitido para soluções líquidas, já que a atividade química é equivalente a esse parâmetro em concentrações diluídas. A natureza do adsorvato e do adsorvente são fatores determinantes para o equilíbrio de adsorção (PICCIN *et al.* 2017).

Em isotermas desfavoráveis, observa-se baixa capacidade de transferência de massa em pequenas concentrações de adsorvato, portanto, o processo ocorre de forma lenta e não desejável. Processos com alta eficiência adsortiva ocorrem como observado nas isotermas favoráveis, já que a capacidade adsortiva é alta mesmo em baixas concentrações de soluto. Se o equilíbrio for atingido muito rapidamente, observa-se o comportamento de uma isoterma extremamente favorável (GAWANDE, BELWALKAR e MANE, 2017).

Uma classificação de isotermas para sistemas de adsorção sólido-líquido, proposta por Giles e Smith (1974), está descrita na Figura 3.

Figura 3 - Representação das isotermas de adsorção em sistemas líquido-sólido



Fonte: Oliveira (2019)

Pela Figura 3, observa-se que as isotermas foram divididas em 4 grupos: s, L, H e C. As curvas do tipo s e L são do tipo Langmuir (ANDIA, 2009). No caso de S, esse tipo de isoterma ocorre quando três condições são satisfeitas:

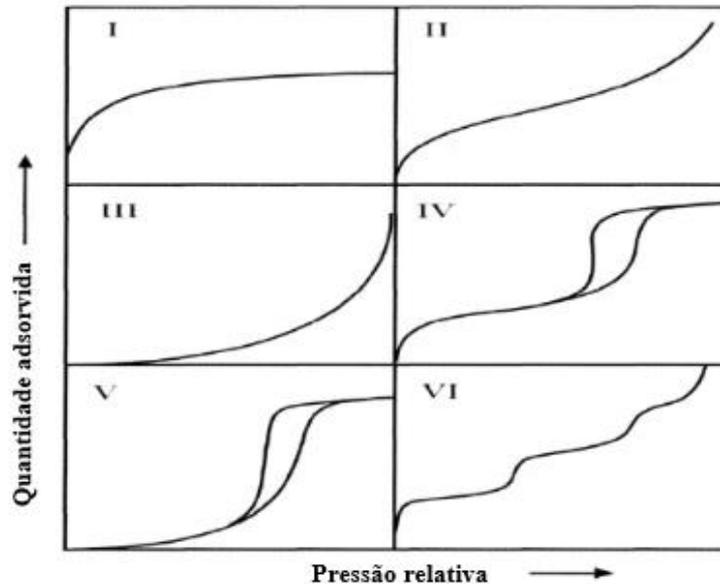
- As moléculas do soluto são razoavelmente hidrofóbicas (ou monofuncionais);
- As moléculas de soluto se distribuem verticalmente na superfície do sólido devido a uma interação moderada;
- As moléculas de solvente são atraídas pelo sólido, causando competição com o adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente.

No caso das isotermas do tipo L, considera-se que quanto maior for o número de sítios ativos preenchidos, maior a dificuldade de interação entre os sítios ativos vagos e outras moléculas de soluto. Assim como as isotermas de tipo s, nas do tipo L ocorre uma competição do solvente pelos sítios ativos do sólido. Porém, neste caso, há uma distribuição horizontal das moléculas na superfície do adsorvente. As isotermas do tipo H apresentam bastante similaridade com as do tipo L, sendo um caso especial destas para uma alta afinidade adsorvato-adsorvente e, conseqüentemente, completa adsorção. As isotermas do tipo C são características para a partição de um soluto em dois solventes imiscíveis, tendo o soluto mais afinidade com o adsorvente do que os solventes (ANDIA, 2009; OSCIK, 1982).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), em 1982, classificou as isotermas de adsorção sólido-gás de acordo com a natureza dos adsorventes, especialmente

em relação à tipologia dos poros do material. Apesar de geralmente não ser aplicada para a adsorção sólido-líquido, essa classificação de isoterma é importante para a determinação intrínseca de propriedades do material adsorvente, como a área superficial. O comportamento das curvas isotermas de acordo com a classificação da IUPAC está apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a natureza do adsorvente



Fonte: Alothman (2012)

O aspecto de uma isoterma pode fornecer informações importantes para o processo. A isoterma do tipo I indica um processo adsorptivo a partir de um material microporoso com superfície externa relativamente pequena. Nos processos do tipo II e III, a principal característica é a formação de multicamadas adsorvidas, com isotermas relacionadas a sólidos não porosos ou macroporosos. Nas isotermas IV e V, observa-se que os patamares de adsorção são bem definidos, indicando a condensação capilar. As isotermas de adsorção e dessorção não coincidem nestes dois casos devido ao fenômeno de histerese, característico de materiais de porosidade média ou mesoporosos. A isoterma do tipo V é mais incomum do que o tipo IV e representa materiais com interações adsorvente-adsorvato fracas, sendo observada em poucos materiais porosos. A adsorção em etapas observada na isoterma VI é caracterizada por um processo camada a camada (ALOTHMAN, 2012).

Diversos modelos matemáticos são reportados na literatura para descrever o equilíbrio de adsorção de metais (BOULAICHE, HAMDI e TRARI, 2019; JAIN *et al.*, 2016; MADALA *et al.* 2017; ZANIN *et al.* 2017). Entre eles, as isotermas de Langmuir e

Freundlich são as mais utilizadas nos processos sólido-líquido devido à facilidade de interpretação e ajuste adequado aos dados experimentais (KALANTARI *et al.* 2015; ROCHA *et al.* 2012).

2.3.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo isotérmico de Langmuir descreve o comportamento de um sistema adsorvivo monocamada em uma superfície homogênea. Nesse modelo, considera-se que o adsorvato pode ser adsorvido até o completo preenchimento dos sítios ativos presentes nos poros da fase sólida. Uma análise linear é feita visando a obtenção de parâmetros de equilíbrio para determinar a capacidade adsorviva do material no processo (LANGMUIR, 1918 *apud* LAN HUONG *et al.* 2018). A Equação de Langmuir é representada pela Equação 9.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Em que q_m é a capacidade adsorviva máxima do adsorvente (em mg.g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}) e C_e é a concentração da solução de adsorvato no equilíbrio.

Uma característica importante relativa ao modelo de Langmuir é que este pode ser utilizado para definir se a adsorção é ou não favorável. Isso pode ser feito a partir de um número adimensional conhecido como fator de separação (R_L). Esse fator pode ser obtido pela relação presente na Equação 10 e só deve ser aplicado se Langmuir tiver ajuste adequado nos estudos de equilíbrio (TRAN *et al.* 2017, ZHAO *et al.* 2011).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$

Em que C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}). De acordo com o valor de R_L , o processo pode ser considerado irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) e desfavorável ($R_L > 1$).

2.3.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich baseia-se em um sistema heterogêneo, em que várias camadas podem ser sobrepostas durante a adsorção. Devido à superfície do sólido ser desuniforme cada sítio ativo possui energias de adsorção diferentes (FREUNDLICH, 1906 *apud* MADALA *et al.* 2017). O ajuste ao modelo é feito a partir de interceptação logarítmica dos dados de capacidade de adsorção e concentração do adsorbato na fase líquida, segundo a Equação 11.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Sendo K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) relacionado à capacidade de adsorção do adsorbente e n é o fator de heterogeneidade.

2.3.2.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips (SIPS, 1948 *apud* HO, PORTER e MCKAY, 2002) reúne características dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, porém tenta superar limitações observadas nesses dois modelos. A equação de Sips pode ser utilizada para prever o comportamento do processo adsorptivo e é aplicável adequadamente para concentrações relativamente altas de adsorbato. Em baixas concentrações de adsorbato, a isoterma de Sips se resume à de Freundlich, ao passo que em altas concentrações de adsorbato é semelhante à de Langmuir (SARUCHI, KUMAR e 2019; TZABAR e BRAKE, 2016). A Equação 12 mostra a forma não linearizada do modelo de Sips, que possui três parâmetros.

$$q_e = \frac{q_{ms}(K_S C_e)^{n_s}}{1+(K_S C_e)^{n_s}} \quad (12)$$

Sendo C_e a concentração de equilíbrio do adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), e q_{ms} e K_S a capacidade máxima de adsorção de Sips ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e a constante de equilíbrio de Sips ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), respectivamente.

2.3.3 Termodinâmica de adsorção

Estudos de isotermas, em geral, estão aliados à termodinâmica de adsorção. O uso de diferentes temperaturas na construção das curvas de equilíbrio pode fornecer parâmetros importantes sobre a natureza e da espontaneidade do processo, o que ajuda a compreender melhor a interação adsorvente-adsorvato (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2016). A constante de equilíbrio K_e , obtida a partir de modelos de equilíbrio devidamente ajustados aos dados experimentais, pode ter relação com a temperatura do sistema a partir da equação de Van't Hoff (Equação 13).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_e \quad (13)$$

Em que ΔG^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a variação de energia livre de Gibbs, ΔG^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a variação de energia livre de Gibbs padrão, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). Considerando que, no equilíbrio, ΔG é igual a zero, a equação 14 pode ser reorganizada como a Equação 14.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (14)$$

Em que uma relação direta é observada entre a constante de equilíbrio e a variação de energia livre padrão. O valor de ΔG^0 pode ser obtido diretamente a partir dessa equação. A partir disso, podem ser obtidos parâmetros como a variação de entalpia padrão (ΔH^0), em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, e a variação de entropia padrão (ΔS^0), em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. O sinal (positivo ou negativo) e o valor da variação de entalpia e entropia padrão fornecem informações úteis acerca da termodinâmica de adsorção (YANEVA e GIORGIEVA, 2012). A relação entre esses parâmetros está presente na Equação 15.

$$\ln K_e^0 = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (15)$$

A obtenção de ΔH^0 e ΔS^0 é feita a partir de uma relação linear entre $\ln K_e$ e o inverso da temperatura (T^{-1}). A fim de evitar erros no cálculo de parâmetros termodinâmicos, a constante de equilíbrio deve ser adimensionalizada (TRAN *et al.* 2017), tornando-se K_e^0 . Para

isso, multiplica-se seu valor por um fator que considera a influência das moléculas de água presentes em toda a extensão da interface sólido-líquido (Equação 16).

$$K_e^0 = 55,5 \times 1000 \times K_e \quad (16)$$

Caso K_e seja usado em $L.mmol^{-1}$, o cálculo pode ser feito diretamente pela Equação 16. Se K_e for aplicado em $L.mg^{-1}$, a massa molar do adsorvato (em $g.mol^{-1}$) deve ser considerada. O valor de 55,5 diz respeito ao número de moles de água pura por litro, enquanto que 1000 é a conversão de milimoles para moles.

2.4 ADSORVENTES

Um adsorvente é definido como um sólido insolúvel, poroso e capaz de aderir moléculas dispersas em um meio líquido ou gasoso (FORMICA *et al.* 2017). As características mais desejáveis em um adsorvente são uma alta área superficial e sítios de adsorção específicos para o adsorvato de interesse. Em geral, os adsorventes podem ser classificados de acordo com a sua origem, podendo ser materiais naturais (serragem, madeira, terra, minerais), natural com tratamento (carvão ativado, sílica gel, alumina ativada), fabricados (aluminossilicatos, resinas de troca iônica), resíduos industriais (rejeitos da produção de carvão mineral e de mineração) e bioadsorventes (resíduos agrícolas e biomassas à base de algas, fungos e bactérias) (CRINI *et al.* 2018).

2.4.1 Adsorventes convencionais

Como são matrizes de ótimas propriedades para o processo adsorptivo, adsorventes à base de materiais convencionais foram relatados na literatura para a remoção de íons metálicos, como carvão ativado (BARCZAK *et al.* 2015; KYZAS *et al.* 2019; LUO *et al.* 2016) e zeólitas (LI *et al.* 2015; WANG *et al.* 2019; YUREKLI, 2016).

O carvão ativado é o adsorvente mais popular e mais utilizado no tratamento de águas residuais devido à alta disponibilidade, estrutura de poros bem definida e grande área superficial, na faixa de $600-2000 \text{ m}^2.g^{-1}$. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos (com alumínio, silício e oxigênio em sua composição) amplamente utilizados em adsorção por possuírem boa uniformidade e área superficial em torno de $300-2300 \text{ m}^2.g^{-1}$ (BHATNAGAR e MINOCHA, 2006).

Carvão ativado foi utilizado como adsorvente para a remoção de Cd (II) e Pb (II) no estudo de Asuquo *et al.* (2017). Foram seguidas as seguintes condições operacionais para este trabalho: 2,0 g de adsorvente para 100 mL de solução aquosa de sais metálicos a 300 mg.L⁻¹, pH 7, agitação de 200 rpm e temperatura de 25°C. Após 180 minutos, 20,3 mg de íons chumbo foram retidos por grama de adsorvente.

Pratti *et al.* (2019) observaram o comportamento da zeólita β com diferentes razões de Si/Al para a adsorção de Zn (II), Cu (II) e Cd (II). O adsorvente foi sintetizado nas proporções de 40 e 60 para Si/Al e calcinado a 580°C por 5h em atmosfera de ar. Foram utilizados 0,05 g de adsorvente para 120 mL de solução a 10 mg.L⁻¹ de cada íon metálico. Os experimentos foram conduzidos a 25°C por 40 minutos. A zeólita Si/Al 40 apresentou maior capacidade adsortiva, de 29,5 mg.g⁻¹, 29,5 mg.g⁻¹ e 17,3 mg.g⁻¹ para cádmio, cobre e zinco, respectivamente.

No entanto, muitos dos adsorventes tradicionais possuem alto custo ou apresentam dificuldades de separação do adsorvato após o processo (WU *et al.* 2019). Nesse contexto, materiais não convencionais vêm sendo estudados no tratamento de contaminantes a fim de melhorar as propriedades de adsorção. Óxidos metálicos (DONG *et al.* 2018; SHARMA *et al.* 2019), polímeros funcionalizados (JIN *et al.* 2018), argilas minerais (TRAN *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2019), entre outros materiais são reportados na literatura para a remoção de íons metálicos.

Um adsorvente à base de nanopartículas de ferro modificadas com ácido húmico foi preparado para a remoção de íons metálicos (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺) no trabalho de Xue *et al.* (2021). As soluções de íons metálicos (50 mg.L⁻¹) foram empregadas por 0,1 g.L⁻¹ de adsorvente a 25°C e pH 5,5. Ao final do processo, 111 mg.g⁻¹ foi obtido para a remoção de chumbo.

No estudo de Yu *et al.* (2019), utilizou-se um adsorvente à base de argila funcionalizada com poliamida hiper-ramificada para a remoção de Cu²⁺. Os experimentos foram realizados a pH 7,6, temperatura ambiente de 25°C, quantidade de adsorvente de 0,8 g.L⁻¹ e concentração inicial de solução de 100 mg.L⁻¹. Para os íons cobre, a capacidade adsortiva máxima obtida foi de 138 mg.g⁻¹.

Samad *et al.* (2021) reportaram a adsorção de íons chumbo com um material argiloso de silte modificado com nanopartículas de ZnO. As condições experimentais do processo foram: pH 6, dose de adsorvente de 0,2 g.L⁻¹ e 150 rpm. Nesse estudo, foram atingidas capacidades adsortivas de 14 mg.g⁻¹ para Pb²⁺.

2.4.2 Argilas minerais

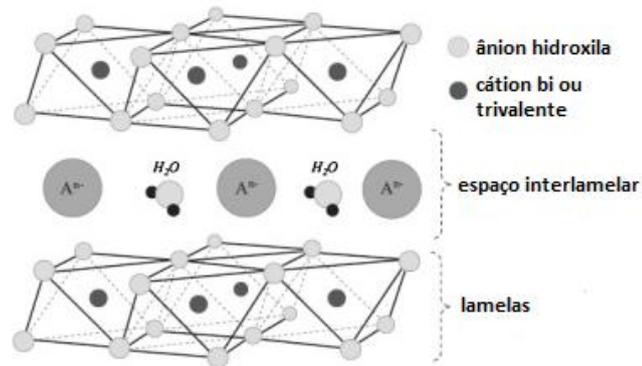
Minerais de argila são estruturas presentes em depósitos argilosos e que possuem camadas (ou lamelas) cristalinas com partículas em escala nanométrica. Esses compostos podem ser obtidos naturalmente ou de forma sintética (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). Entre as argilas, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) vêm ganhando atenção nas últimas décadas devido a suas propriedades, como alta área superficial, estrutura lamelar, capacidade de troca iônica, versatilidade e baixo custo (ZHOU, JIANG e WEI, 2018).

2.4.3 Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são uma classe de argilas aniônicas de geometria bidimensional. Esses materiais são raros na natureza, mas podem ser encontrados em formações metamórficas e depósitos salinos. As primeiras sínteses desse tipo de estrutura notam de 1930, em que Feitknecht promoveu a reação de bases com soluções diluídas de sais metálicos (CREPALDI e VALIM, 1998).

A estrutura desses compostos possui o formato de hidróxidos em camadas (ou lamelas), em que o arranjo molecular é semelhante ao da brucita ($Mg(OH)_2$). A brucita possui íons divalentes de magnésio ligados octaetricamente a grupos hidroxila. A diferença estrutural entre a brucita e os HDLs se dá pelo fato de que, neste último, parte dos cátions bivalentes é substituída isomorficamente por cátions trivalentes, resultando em um excesso de carga positiva na estrutura. Assim, torna-se necessária a presença de ânions de compensação entre as camadas para a estabilização de cargas, gerando um espaço interlamelar. Os espaços livres das estruturas interlamelares são preenchidos por moléculas de água ligadas ao grupo hidroxila (GOH, LIM e DONG, 2008; RAHMAN *et al.* 2018). A Figura 5 mostra a estrutura desse tipo de composto.

Figura 5 - Representação esquemática de uma estrutura base de HDL



Fonte: Adaptado de Theiss; Akoyo; Frost (2016)

A configuração desses compostos pode ser representada de forma simples pela estrutura da hidrotalcita, um tipo de HDL que contém ânions carbonato intercalados em lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (GOH, LIM e DONG, 2008). Dessa forma, os HDLs são comumente conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita (HTlcs). A configuração molecular dos HDLs está presente na Equação 14.



Em que M^{2+} é o cátion bivalente, M^{3+} é o cátion trivalente e A é o ânion de compensação de carga n . A fração x representa a razão molar de cátions trivalentes em relação à quantidade total de cátions e m é o nível de hidratação da molécula. Em geral, o valor de x varia entre 0,2 e 0,33, pois em razões acima ou abaixo desse intervalo podem ser formados HDLs de baixa pureza ou compostos de outras configurações químicas (CAVANI, TRIFIRO e VACCARI, 1991; DAUD *et al.* 2016).

Vários tipos de cátions bivalentes e trivalentes podem ser incorporados à estrutura de hidróxidos duplos lamelares. Os cátions bivalentes reportados na literatura para a formação desses compostos são Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} e Cd^{2+} . Os cátions trivalentes mais comuns são Al^{3+} e Fe^{3+} , porém outros elementos de mesma carga podem ser utilizados (TRAN *et al.*, 2018). A Tabela 4 mostra as possíveis combinações de M^{2+} e M^{3+} para a formação de HDLs.

Tabela 4 - Combinações de cátion conhecidas para a formação de HDLs

Cátions	M^{3+}							
	M^{2+}	Al	Fe	Cr	Ga	Co	In	La
Mg	•	•	•	•	•	•	•	•
Ni	•	•	•	•	•	•	•	•
Zn	•	•	•	•	•	•	•	•
Cu	•	•	•	•	•	•		
Co	•	•	•	•	•	•	•	•
Mn	•	•	•	•	•			
Ca	•	•	•					•
Cd	•							

Fonte: Adaptado de Santos (2016)

Os espaços interlamelares são geralmente preenchidos por ânions carbonato (CO_3^{2-}). Apesar disso, diversas espécies iônicas podem compor a estrutura dos HDLs, como outros oxianions (NO_3^- , SO_4^{2-}), halogênios (F^- , Cl^-), orgânicos, polioxometalatos ($V_{10}O_8^{6-}$), polisulfitos (MoS_4^{2-}), entre outros (GOH, LIM e DONG, 2008; JAMHOUR, 2014). A modificação desses ânions pode melhorar as propriedades de HDLs para determinadas aplicações, como seu uso no processo de adsorção.

2.4.3.1 Intercalação de HDLs com ânions orgânicos

Avanços recentes na literatura têm sido observados em relação à intercalação de ânions orgânicos na estrutura de HDLs. Os organo-HDLs, como são comumente chamados, possuem grande versatilidade, fácil preparação e aplicação eficiente em processos catalíticos, eletroquímicos, farmacêuticos e de adsorção (TRAN, LIN e CHAO, 2018). Os principais compostos orgânicos usados para a intercalação de HDLs são baseados em ácidos carboxílicos ($-COOH$, como EDTA, ácido cítrico), aminas ($-NH_2$, como cisteína, fenilalanina, tirosina) e sulfurados ($-SO_3$, como dodecilsulfato de sódio) (LIN *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2020).

2.4.2.2 Uso de HDLs em adsorção

Os HDLs possuem potencial para uso em adsorção devido a facilidade de síntese, alta área de superfície, estabilidade térmica, altas capacidades de adsorção e ausência de toxicidade (DAUD *et al.* 2016; ZHOU, JIANG e WEI, 2018). Por isso, muitos trabalhos relatam o uso de compostos do tipo HDL na remoção de íons metálicos (RAHMAN *et al.* 2018; TRAN *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2019). A modificação estrutural com grupamentos

orgânicos, apesar de pouco abordada, têm demonstrado excelente afinidade de adsorção para metais pesados em relação a alguns compostos mais simples de HDL (intercalados com CO_3^{2-} e outros ânions inorgânicos) (TRAN *et al.* 2018).

O mecanismo de adsorção de metais por HDLs pode ser de diferentes tipos para cátions metálicos. Essas espécies podem interagir com os grupos hidroxila presentes na superfície lamelar e serem adsorvidos ou precipitarem na forma de hidróxidos. Ainda em relação à estrutura da lamela, pode ocorrer substituição isomórfica entre os cátions metálicos presentes e os metais em solução. De acordo com a literatura, o mecanismo mais provável de adsorção de cátions por estruturas do tipo HDL é a interação entre o metal e o ânion de compensação, em que sais insolúveis ou complexos são formados (LIANG *et al.* 2013; ZHOU, JIANG e WEI, 2018; LIN *et al.* 2018).

A Tabela 5 mostra os trabalhos reportados na literatura para a remoção de Pb^{2+} a partir de HDLs modificados ou intercalados com diferentes ânions de compensação.

Tabela 5 – Materiais do tipo HDL utilizados para a remoção de Pb^{2+}

Adsorvente	x	pH	Dose ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tempo (min)	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referência
HDLs intercalados com ânions inorgânicos ou modificados						
MgAl- CO_3	0,33	5,7	0,2	240	66	Zhao <i>et al.</i> (2011)
MgAl- CO_3	0,33	5	1	60	84	Tran <i>et al.</i> (2018b)
MgAl- NO_3	0,33	5	2	1440	82	Lin <i>et al.</i> (2018)
MgAl- NO_3	0,33	5,7	2,5	240	12	Zhang <i>et al.</i> (2020)
NiCo- NO_3 /MOF	0,5	5	1	120	301	Soltani <i>et al.</i> (2021)
HDLs intercalados com ânions orgânicos						
ZnAl-DTPA ^a	0,45	3	3,3	2700	150	Pavlovic <i>et al.</i> (2009)
MgAl-lignina sulfonada	0,33	5,7	1,6	200	142	Huang <i>et al.</i> (2015)
NiCr-terefalato	0,25	8	0,5	23	195	Asiabi <i>et al.</i> (2017)
MgAl-malato	0,33	5	1	60	141	Tran <i>et al.</i> (2018b)
MgAl-citrato					166	
MgAl-etil xantato	0,33	5	2	1440	123	Lin <i>et al.</i> (2018)
MgAl-L-cisteína					116	
MgAl-L-cisteína	0,33	5,7	2,5	240	186	Zhang <i>et al.</i> (2020)
ZnAl- CM- β -CD ^b	0,35	4,5	2	1440	54	Kameda <i>et al.</i> (2020)

^a ácido dietilenotriaminapentacético.

^b carboximetil- β -ciclodextrina.

Fonte: O autor (2021)

Observa-se pela Tabela 5 que os estudos encontrados para a remoção de íons chumbo por HDLs partem de variadas modificações estruturais, incluindo compostos híbridos e intercalados com ânions orgânicos. Em geral, os organo-HDLs apresentaram maiores

capacidades de adsorção se comparados aos adsorventes intercalados com ânions inorgânicos. Observa-se também que estruturas de MgAl são predominantes nos estudos por representarem a forma mais clássica dos HDLs, sendo os materiais de ZnAl pouco abordados. Além disso, nos estudos relacionados à intercalação orgânica de HDLs, os ânions baseados em grupos sulfurados, amínicos e carboxílicos estão surgindo na literatura nos últimos anos, mas informações relativas à adsorção de Pb^{2+} a partir de ânions obtidos por ácidos carboxílicos aromáticos (como o tereftalato) são escassas.

Especificamente sobre o tereftalato, a partir de uma busca em diferentes bases de dados (*Scopus*, *Web of Science* e *Google Acadêmico*), com combinações das palavras-chave *terephthalate*, *terephthalic acid intercalated*, *organic intercalated LDH*, *LDH*, *hydrotalcite-like*, *layered double hydroxides*, *adsorption* e *removal*, feita no período de setembro de 2019 a agosto de 2021. Apenas 3 artigos foram encontrados para adsorção de contaminantes por HDLs intercalados com tereftalato: ZnAl-tereftalato para a remoção de fosfato (YU *et al.* 2015); NiAl-tereftalato para a remoção de anilina (YU *et al.* 2017) e NiCr-tereftalato para a remoção de vários íons metálicos, incluindo Pb^{2+} (ASIABI *et al.* 2017). A baixa quantidade de artigos com esse tipo de material reforça a importância deste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritas as metodologias de síntese e caracterização dos adsorventes, de preparação das soluções de metal utilizadas e de experimentos de adsorção a serem realizados. Os procedimentos para os experimentos de adsorção e para a modelagem cinética e de equilíbrio de adsorção também estão presentes.

3.1 SÍNTESE DOS ADSORVENTES À BASE DE HDLs

Inicialmente, foram sintetizados adsorventes do tipo hidrotalcita à base de zinco e alumínio (ZnAl-HDL) utilizando diferentes ânions de compensação no espaço interlamelar (carbonato e tereftalato). Para tal, utilizou-se o método de coprecipitação em pH controlado, baseado no trabalho de Arias *et al.* (2018).

Foi preparada uma solução de 200 mL dos sais de nitrato de alumínio III ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da marca Dinâmica Química e com pureza de 98%. Para essa solução, a proporção estequiométrica usada de zinco e alumínio foi de 1:3, respectivamente (correspondendo a uma razão molar de $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+} = 0,33$), baseando-se em Rahman *et al.* (2018).

Em seguida, foi preparada uma solução de 200 mL contendo hidróxido de sódio (NaOH, Merk, 99%) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 , Dinâmica Química, 99%) para a síntese do adsorvente contendo ânions carbonato. Para a síntese do adsorvente contendo ânions tereftalato, foi preparada uma solução de 200 mL de NaOH e ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Sigma Aldrich, 99%). Adicionou-se um excesso de 10% da quantidade estequiométrica de Na_2CO_3 e $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ para o favorecimento da incorporação destes no espaço interlamelar (ARIAS *et al.* 2018). Utilizou-se água deionizada previamente fervida na síntese do HDL com ânion tereftalato para evitar a interferência de carbonato.

Após essa etapa, a solução de sais metálicos e a solução básica foram adicionadas, gota a gota, a 200 mL de água deionizada, com controle de pH em $10,0 \pm 0,5$ e agitação vigorosa (800 rpm). A solução resultante com o precipitado formado permaneceu sob agitação a 50°C por 4 horas e, em seguida, a temperatura ambiente (25°C) por 16 horas. Os sólidos precipitados foram recuperados por filtração a vácuo e lavados com água deionizada (para a síntese envolvendo tereftalato, a água foi previamente fervida) até atingir pH 7 para a eliminação de íons interferentes. Posteriormente, os materiais foram secos em estufa (Solab,

SL-100/64) a 80°C por 12 horas. Após essa etapa, foram obtidos os adsorventes ZnAl-CO₃ (para ânions carbonato) e ZnAl-TA (para ânions tereftalato).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A caracterização dos materiais adsorventes foi feita para verificar a formação da estrutura dos materiais propostos e elucidar suas propriedades. Para isso, foram utilizadas as técnicas de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).

Para verificar a presença e proporção dos metais bivalente (zinco) e trivalente (alumínio) nos materiais, foi realizada uma análise química a partir de espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (Rigaku, NEX DE). Um valor teórico de $x = 0,33$ foi utilizado. Foram utilizados ânodos do tipo Ti (39 μ A; 0,00 a 40,00; 0-40 keV; DT 39%) e Na-Sc (39 μ A; 0,00 a 40,00; 0-40 keV; DT 40%), tensão de operação de 60 kV, corrente máxima de 200 μ A, canal Na-U e tempo de medição de 100 s. Foi utilizado um padrão de referência (MCA R-1798) antes das determinações de concentração elementar.

Para verificar a estrutura dos materiais sintetizados, foi realizada a análise de DRX em difratômetro (Rigaku, SmartLab), com a utilização de radiação Cu-K α (1,54), varredura de do intervalo angular entre 3-70°, passos de 0,02°, velocidade de varredura de 2°.min⁻¹, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA.

Os grupos funcionais e ligações químicas presentes nos adsorventes foram verificados por FT-IR a partir de equipamento Bruker (Tensor 27), no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), a partir de 30 varreduras no intervalo de comprimento de onda de 4000-700 cm⁻¹.

Para verificar a carga superficial dos adsorventes, o ponto de carga zero (PCz) foi determinado a partir de metodologia adaptada de Silva *et al.* (2018). Utilizou-se uma faixa de pH de 2-11, utilizando para ajuste soluções de HCl (0,1 mol.L⁻¹) e NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Os pHs foram medidos por pHmetro PHTEK, modelo PHS-3E. Utilizou-se 0,05 g de adsorvente para 50 mL de água deionizada a 200 rpm durante 24 horas. Após o tempo de contato, mediu-se novamente o pH das soluções. O PCz foi obtido por uma relação gráfica entre o pH inicial (eixos das abcissas) e a variação entre os pHs final e inicial (eixo das ordenadas), a partir do ponto de interseção no eixo X.

3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Para os experimentos de adsorção, foram utilizadas soluções aquosas de nitrato de chumbo (PbNO_3 , Dinâmica Contemporânea, 99%) como fontes do contaminante escolhido. As soluções utilizadas nos experimentos partiram da diluição de uma solução estoque de 1000 mg.L^{-1} .

Os ensaios foram realizados em banho finito (processo em batelada) em frascos erlenmeyer de 125 mL hermeticamente fechados, seguindo a metodologia proposta por Zhou *et al.* (2018). Colocou-se em contato 0,025 g de material adsorvente e 25 mL de solução de contaminante, 25°C , pH natural (em torno de 4,8) e 200 rpm de agitação em mesa agitadora (Tecnal, TE-140). A concentração da solução de Pb^{2+} escolhida para os testes de adsorção foi de 50 mg.L^{-1} , de acordo com diversos trabalhos anteriores (HUANG *et al.* 2015; JIA *et al.* 2019; SAMUEL *et al.* 2019; WANG *et al.* 2018). Foram feitos estudos comparativos entre os adsorventes sintetizados (ZnAl-CO_3 e ZnAl-TA).

As amostras coletadas após o processo adsorptivo foram filtradas e recolhidas para a determinação das concentrações residuais de Pb^{2+} por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS), utilizando uma mistura de acetileno ($2,5 \text{ L/min}$) e ar sintético (10 L/min) e lâmpada de cátodo oco (10 mA) com correção de fundo de lâmpada de deutério. Construiu-se uma curva analítica em concentrações na faixa de $0,5\text{-}4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb^{2+} , concentrações dentro da faixa linear de trabalho do equipamento. Para todos os estudos de parâmetros do processo, o cálculo da capacidade adsorptiva dos adsorventes propostos foi feito tomando-se como base a Equação 15.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (15)$$

Em que q representa a capacidade adsorptiva (mg.g^{-1}). V é o volume de adsorvato (L), C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1}), C_f é a concentração final (mg.L^{-1}) de Pb^{2+} e m é a massa de adsorvente aplicada (g). Em seguida, foram observadas as influências de diferentes parâmetros do processo adsorptivo: pH da solução e massa de adsorvente.

3.3.1 Avaliação de parâmetros operacionais

No estudo de influência de pH, foi utilizada a faixa de pH em que a especiação metálica se encontra na forma de cátion bivalente e não precipitado na forma de sais ou

hidróxidos de chumbo (POWELL *et al.* 2013). Utilizou-se o software Hydra & Medusa para obter os dados de especiação teórica de chumbo e, posteriormente, determinou-se a concentração inicial real de íons chumbo na faixa pH de 2-7 por AAS. Para avaliar a influência do pH no processo adsorptivo, utilizou-se uma faixa de 3-5,5. O pH das soluções de metal foi ajustado com o uso de HCl e NaOH (0,1 mol.L⁻¹). A leitura do pH antes e após o processo de adsorção foi feita a partir de medidor de pH, devidamente calibrado com soluções tampão. As condições experimentais foram: dose de adsorvente de 1 g.L⁻¹, temperatura de 25°C e agitação de 200 rpm.

Para o estudo de dose de adsorvente aplicada, observou-se a melhor relação entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção obtidos. Para cada 25 mL de solução, foram aplicadas diferentes doses de adsorvente: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e 1,25 g.L⁻¹. Para tal estudo, foram utilizados o melhor pH e as mesmas condições de temperatura e agitação do estudo anterior.

3.3.2 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético de adsorção, considerou-se as melhores condições obtidas nos estudos de pH inicial e dose de adsorvente. Foram utilizadas as concentrações de 25, 50 e 100 mg.L⁻¹, conforme Aldawsari *et al.* (2017) e Jia *et al.* (2019). O tempo total de cinética foi de 420 minutos, baseado em trabalhos anteriores utilizando HDLs para a remoção de íons metálicos (GAO *et al.* 2018; ZHOU, JIANG e WEI, 2018). A avaliação cinética foi feita mediante a aplicação dos modelos reacionais de pseudo-primeira ordem (Equação 5), pseudo-segunda ordem (Equação 7), Elovich (Equação 9) e pelo modelo difusional Weber-Morris (Equação 10). A avaliação estatística do melhor modelo foi feita a partir do coeficiente de determinação R² (Equação 16) e do Chi-quadrado χ^2 (Equação 17), calculados a partir do software OriginPro 9.0.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{\sum(q_{t,exp} - q_{t,erro})^2} \quad (16)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (17)$$

Em que $q_{t,exp}$ é a capacidade adsortiva (mg.g^{-1}) experimental, $q_{t,cal}$ é a capacidade adsortiva calculada e $q_{t,erro}$ é o erro relacionado ao valor de $q_{t,exp}$.

3.3.3 Isotermas de equilíbrio e estudo termodinâmico

Para os estudos de equilíbrio de adsorção, foi selecionado o tempo de equilíbrio dos experimentos a partir do estudo cinético. Foram utilizadas soluções de Pb em concentrações na faixa de 10-200 mg.L^{-1} . Os modelos de Equilíbrio utilizados foram os de Langmuir (Equação 11), Freundlich (Equação 13) e Sips (Equação 14). Para o estudo termodinâmico, foram utilizadas temperaturas de 20, 40 e 60°C (293, 313 e 333 K), conforme Drweesh *et al.* (2016). Assim como na cinética, os modelos de equilíbrio foram avaliados por R^2 e χ^2 (equações 16 e 17, substituindo q_t por q_e).

3.3.4 Estudos de dessorção

A recuperação de íons chumbo do adsorvente foi testada a partir de estudos preliminares para a determinação do melhor eluente de dessorção. Foram utilizados diferentes eluentes: água deionizada, HCl (0,001-0,1 mol.L^{-1}), HNO₃ (0,001-0,1 mol.L^{-1}) e NaCl (0,1-3 mol.L^{-1}) em 25 mL de solução. Após o processo de adsorção, o adsorvente foi seco a 80°C por 12 horas. O tempo total dos testes foi de 24 horas para garantir o equilíbrio de dessorção. Após o processo, determinou-se a concentração de Pb²⁺ para determinar a eficiência de dessorção e de Zn²⁺ para verificar a lixiviação metálica do adsorvente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados os resultados de caracterização e estudos de adsorção de íons chumbo de soluções aquosas por HDLs. As discussões dos resultados obtidos estão presentes para todas as análises e experimentos realizados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes sintetizados foram devidamente caracterizados para a determinação de composição química, propriedades estruturais e propriedades texturais. Nesta seção, são apresentadas e discutidas as técnicas de EDXRF, DRX, FTIR e análise textural dos materiais ZnAl-CO₃ e ZnAl-TA.

4.1.1 Análise elementar (EDXRF)

A análise de dispersão fluorescente de raios X (EDXRF) foi realizada para determinar a composição elementar dos adsorventes do tipo HDL sintetizados. Os resultados estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise elementar dos adsorventes sintetizados

Adsorvente	Composição mássica (%)			x^b teórico	x^b experimental
	Zn	Al	Outros ^a		
ZnAl-CO ₃	84,80	14,73	0,47	0,33	0,30
ZnAl-TA	85,53	13,90	0,57	0,33	0,28

Fonte: O autor (2021)

^aElementos em menor quantidade (P, Cl, Fe e Ni).

^bQuantidade em mol de Al / Quantidade em mol de Al + Zn

Observa-se na Tabela 6 a presença dos dois metais (Zn e Al) esperados na composição dos adsorventes em porcentagens mássicas superiores a 99%. Os demais elementos observados nos materiais apresentaram teores muito baixos (cerca de 0,5%) e possivelmente são provenientes de impurezas presentes nos reagentes utilizados. O sódio não foi detectado pela análise elementar, o que indica que a lavagem dos materiais foi bem-sucedida.

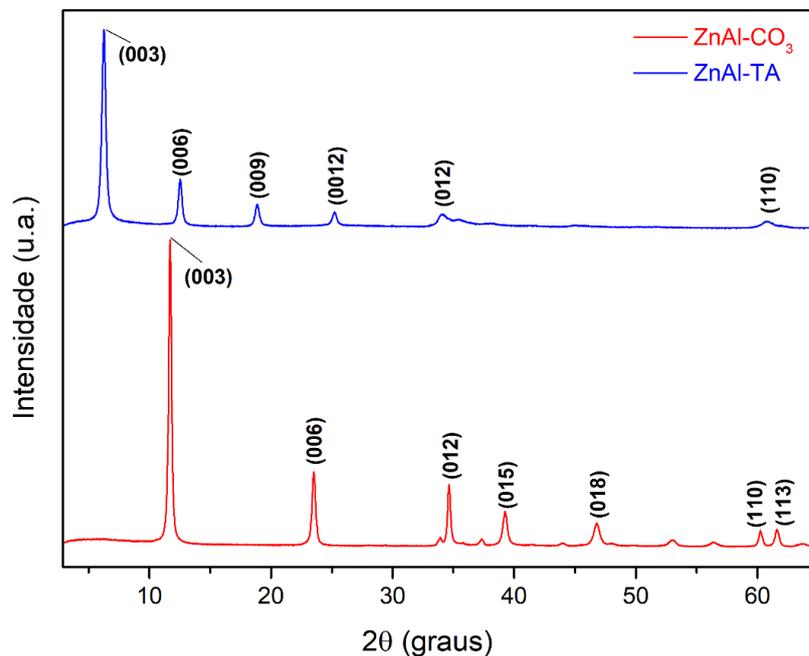
A partir da composição obtida, foi possível determinar a razão molar x para os adsorventes. O x escolhido para a síntese baseou-se num valor de maior probabilidade de obtenção dos HDLs em sua forma pura. Segundo Cavani *et al.* (1991), em x muito baixo (<

0,2), há uma maior possibilidade de formação de hidróxidos de M^{2+} (no caso, zinco), enquanto em x maiores ($>0,33$), poderia ser observada a presença de hidróxidos de M^{3+} (no caso, alumínio) de fase segregada ao HDL. No presente estudo, os valores experimentais aproximaram-se consideravelmente do x teórico, o que significa que a proporção desejada para a síntese foi alcançada. O x obtido apresentou um valor seguro para a formação de HDL sem fases segregadas, tanto para $ZnAl-CO_3$ quanto para $ZnAl-TA$. Nos trabalhos de Arias *et al.* (2013) e Shan *et al.* (2015), materiais do tipo HDL intercalados com o ânion tereftalato e carbonato, respectivamente, foram sintetizados por co-precipitação com êxito a um x em torno de 0,30.

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Difratogramas de Raios X foram obtidos para tentar fornecer informações importantes acerca da cristalinidade e estrutura de $ZnAl-CO_3$ e $ZnAl-TA$ (Figura 6).

Figura 6 – Difratogramas de raios X para $ZnAl-CO_3$ e $ZnAl-TA$



Na faixa de ângulo baixo ($3-30^\circ$), observa-se picos intensos e bem definidos. Conforme 2θ aumenta, os picos tornam-se mais espaçados e menos intensos. Para o adsorvente $ZnAl-CO_3$, foram observadas reflexões em $11,7^\circ$ (003), $23,5^\circ$ (006), $34,6^\circ$ (012), $39,2^\circ$ (015), $46,8^\circ$ (018), $60,2^\circ$ (110) e $61,6^\circ$ (113). Para o adsorvente $ZnAl-TA$, observam-se

reflexões em $6,2^\circ$ (003), $12,5^\circ$ (006), $18,8^\circ$ (009), $25,2^\circ$ (0012), 34° (012), e $60,8^\circ$ (110). As reflexões observadas são típicas de HDLs e similares às obtidas em trabalhos de HDL intercalado com carbonato (LIU e YANG, 2016; SANTOS *et al.* 2017) e tereftalato (ARIAS *et al.* 2018; YU *et al.* 2017).

A presença de reflexões intensas e bem definidas mostrou que os materiais possuem alta cristalinidade, porém, observa-se maior intensidade nos planos cristalográficos de ZnAl-CO₃ se comparado ao material ZnAl-TA. Observa-se uma diferença na reflexão (003) de $11,7^\circ$ em ZnAl-CO₃ para $6,2^\circ$ em ZnAl-TA, que é relativo ao aumento do espaço interlamelar contendo tereftalato em relação a carbonato. Esse deslocamento de ângulo também foi observado por Mallakpour e Dinari (2015), que sintetizou HDLs intercaladas com ácido orgânico.

É importante verificar se estruturas semelhantes ao HDL não foram formadas durante a síntese, como fases segregadas de hidróxidos de zinco e alumínio. Nenhuma reflexão característica dessas estruturas foi observada em ambos os materiais, sugerindo que a síntese produziu hidróxidos duplos lamelares sem a formação de outras fases. Nos trabalhos de Arias *et al.* (2013) e El Khanchaoui *et al.* (2020), fases segregadas também não foram observadas para NiAl-TA em $x = 0,30$ e ZnAl-CO₃ em $x = 0,33$, confirmando que essa fração de alumínio é segura para a formação de HDLs puros.

A partir das distâncias planares obtidas para os planos (003) e (110), é possível calcular os parâmetros de célula unitária c e a , respectivamente. O parâmetro c equivale a $3x(\text{tamanho do ânion interlamelar} + \text{tamanho da lamela})$. O parâmetro a é relativo a distância cátion-cátion nas camadas semelhantes a brucita (ARIAS *et al.* 2018). Para estruturas de geometria romboédrica (simetria 3R), que é o caso dos materiais sintetizados nesse estudo, os valores dos parâmetros são equivalentes a $c = 3d(003)$ e $a = 2d(110)$. Esses valores estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de célula unitária para os materiais sintetizados

HDL	d (003) (Å)	c (Å)	d (110) (Å)	a (Å)
ZnAl-CO ₃	7,56	22,67	1,53	3,06
ZnAl-TA	14,08	42,25	1,52	3,04

Fonte: O autor (2021)

O valor de a é altamente dependente do raio iônico dos cátions presentes na camada (ARIAS *et al.* 2013). Observa-se que não houve modificação evidente para o parâmetro a entre os materiais sintetizados. Isso pode ser explicado pelo fato da camada do tipo brucita de

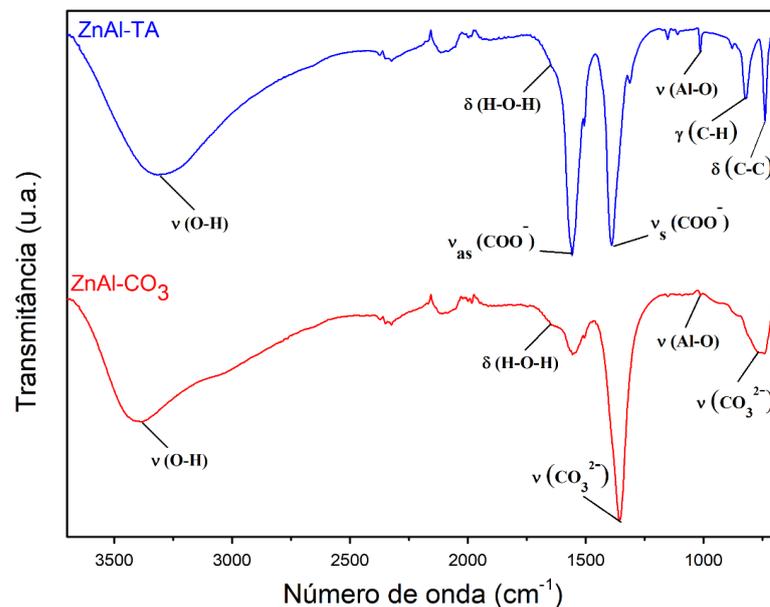
ambos os HDLs ser muito próxima, tanto em composição (zinco e alumínio) quanto à em proporção dos metais na estrutura ($x = 0,28-0,30$). Para ZnAl-CO_3 , este trabalho apresentou parâmetros de célula unitária compatíveis com a literatura (CHAKRABORTY, DANA e MALIK, 2011; EL KHANCHAOU *et al.* 2020). Não foram reportados trabalhos com síntese de materiais de ZnAl intercalados com tereftalato.

Já em relação à espessura do ânion interlamelar, observa-se que o parâmetro c quase dobrou em ZnAl-TA em relação a ZnAl-CO_3 . Isso ocorreu pelo fato de o tereftalato ser um ânion de maior comprimento do que o carbonato. O valor de c para ZnAl-CO_3 foi compatível com trabalhos da literatura (CHAKRABORTY, DANA e MALIK, 2011; STARUKH, ROZOVIK e ORANSKA, 2016) Considerando um tamanho de camada do tipo brucita de 4,8 Å (NEWMAN e JONES, 1998), pode-se estimar que o tamanho do ânion tereftalato no espaço interlamelar foi de 9,28 Å. Isso demonstra que o ânion tereftalato foi posicionado verticalmente entre as camadas de hidróxidos metálicos, assim como observado em trabalhos anteriores (ARIAS *et al.* 2013; ARIAS *et al.* 2018).

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para verificar a presença de grupamentos químicos específicos de cada adsorvente. A Figura 7 mostra os espectrogramas de FTIR para os HDLs sintetizados, ZnAl-CO_3 e ZnAl-TA .

Figura 7 – Espectros de FTIR dos adsorventes ZnAl-CO_3 e ZnAl-TA



Fonte: O autor (2021)

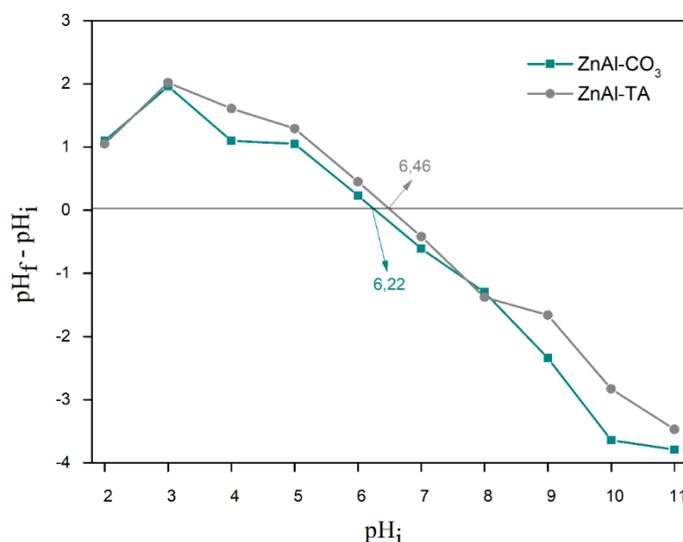
A partir da Figura 7, observa-se uma banda intensa na faixa de número de onda de 3600-3000 cm^{-1} em ambos os adsorventes. Essa banda corresponde ao estiramento de ligação hidroxila, ν (O-H), relativo tanto a água de hidratação do espaço intercalar quanto ao grupo hidróxido presente nas camadas de HDL (ARIAS *et al.* 2018). Uma banda sutil por volta de 1650 cm^{-1} refere-se à deformação angular δ (H-O-H) de moléculas de água de intercalação. Em números de onda baixos, podem ser observadas as ligações metal-oxigênio presentes na camada de hidróxido correspondentes ao estiramento de Al-O (ARIAS *et al.* 2013) em 992 cm^{-1} .

Uma banda de intensidade fraca pode ser observada por volta de 3000 cm^{-1} , que diz respeito à ligação de hidrogênio entre a água de hidratação e os ânions carbonato. Bandas foram observadas em 1355 e 760 cm^{-1} para o estiramento da vibração ν (CO_3^{2-}), grupo característico do adsorvente ZnAl- CO_3 (EL KHANCHAUI *et al.* 2020; LIU *et al.* 2019). Para o adsorvente ZnAl-TA, os estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxila estão presentes em 1561 e 1385 cm^{-1} , respectivamente. Em 829 e 750 cm^{-1} , bandas correspondentes ao modo vibracional do anel benzênico para as ligações γ (C-H) e δ (C-C), respectivamente, também podem ser atribuídas ao ânion tereftalato (KOOLI *et al.* 1996).

4.1.4 Ponto de Carga Zero (PCz)

Com o objetivo de avaliar as cargas superficiais dos adsorventes ao longo do pH, foi feita a análise de Ponto de Carga Zero, que pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Ponto de Carga Zero para os adsorventes ZnAl- CO_3 e ZnAl-TA



Fonte: O autor (2021)

A carga superficial do adsorvente também é um fator que pode influenciar no processo adsortivo. O ponto de carga zero (PCz) obtido para o adsorvente ZnAl-TA foi de aproximadamente 6,5 (Figura 8). Isso significa que abaixo do pH 6,5, a carga superficial do adsorvente é positiva, enquanto que acima desse valor a carga é negativa. Já para ZnAl-CO₃, o PCz apresentou valor muito próximo ao ZnAl-TA. Trabalhos da literatura encontraram resultados semelhantes, com ponto de carga zero próximo a 6 para compostos do tipo HDL (NOGUEIRA et al. 2016; SHENG et al. 2019).

Condições de pH acima do PCz favorecem a atração eletrostática de espécies catiônicas, como é o caso de Pb²⁺. Porém, a especiação de chumbo não permite o processo adsortivo em condições de PCz acima de 6,5, então, toda a faixa de pH utilizada foi desfavorável para interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

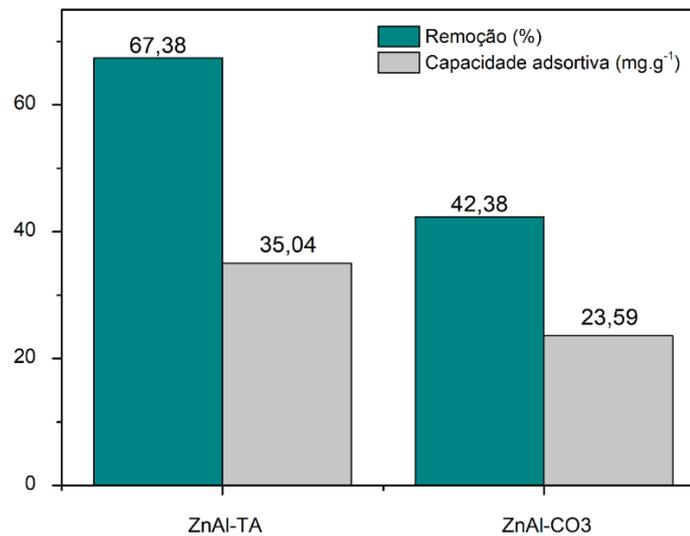
4.2 PROCESSO ADSORTIVO

A aplicação dos materiais sintetizados como adsorventes é abordada neste tópico. Testes de efeito dos parâmetros operacionais, cinética, equilíbrio, termodinâmica e dessorção estão presentes nessa etapa dos resultados.

4.2.1 Efeito do ânion intercalar dos HDLs

Os adsorventes sintetizados, ZnAl-TA e ZnAl-CO₃, foram comparados quanto à eficiência de adsorção. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 – Estudo comparativo da adsorção de ZnAl-TA e ZnAl-CO₃. (Condições experimentais: C₀ = 50 mg.L⁻¹, pH natural (4,7), dose de adsorvente = 1 g.L⁻¹, pH 5, velocidade de agitação = 200 rpm, T = 25°C, granulometria de 100 mesh)



Fonte: O autor (2021)

Verifica-se pela Figura 9 que a adsorção de íons chumbo foi superior no adsorvente ZnAl-TA em comparação com o ZnAl-CO₃. Um dos principais fatores que podem influenciar a remoção de Pb²⁺ são as interações com os adsorventes. No caso de ZnAl-TA, este adsorvente possui grupos carboxílicos na estrutura, o que favorece interações com cátions e a formação de complexos metálicos de alta estabilidade, assim como trabalhos que testaram materiais semelhantes para a remoção de íons metálicos (LING *et al.* 2015; TRAN *et al.* 2018a; TRAN *et al.* 2018b). Por conta disso, os próximos estudos foram realizados apenas com esse adsorvente.

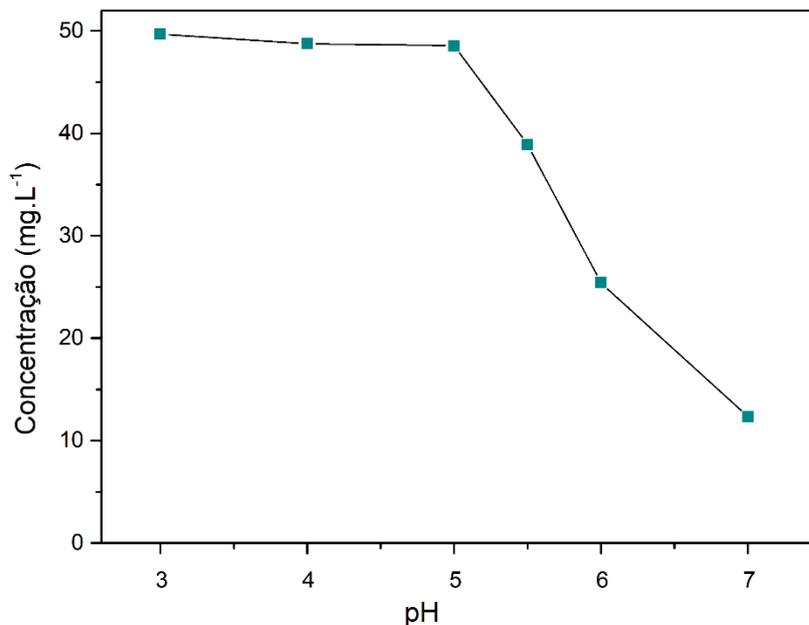
Em geral, a adsorção de cátions metálicos de trabalhos da literatura foi aprimorada por HDLs intercalados com ânions orgânicos carboxilados (que é o caso do tereftalato) se comparados ao intercalados com carbonato. Tran *et al.* (2018b) constataram um aumento na capacidade adsortiva de citrato-HDL e malato-HDL na remoção de íons chumbo, praticamente dobrando os valores obtidos para CO₃-HDL. Huang *et al.* (2019) estudaram a adsorção de Mn²⁺ por HDLs intercalados com os ácidos dietilenotriaminopentacético (DTPA) e etilenodiaminotetracético (EDTA), obtendo capacidade adsortiva de 44,4 e 83,5 mg.g⁻¹, respectivamente. Comparado ao material intercalado com carbonato (28,8 mg.g⁻¹), observou-se um aumento considerável na adsorção do íon metálico, o que foi atribuído à ação quelante de DPTA e EDTA.

4.2.2 Efeito do pH

O pH da solução inicial é um dos parâmetros que mais pode influenciar o processo adsorptivo. No caso de soluções de Pb^{2+} , a faixa de pH utilizada é bastante limitada por causa da sua especiação. Como mostrado pelo diagrama teórico de especiação do APÊNDICE A, para uma concentração de 50 mg.L^{-1} , a formação de precipitado de hidróxido de chumbo (Pb(OH)_2) inicia-se por volta do pH 5,5. No pH 6, o diagrama mostra que cerca de metade da fração de Pb^{2+} precipita na forma de Pb(OH)_2 .

Para confirmar as informações teóricas observadas nos gráficos de especiação, determinou-se a concentração inicial real de íons chumbo na faixa pH de 2-7, como pode ser observado na Figura 10.

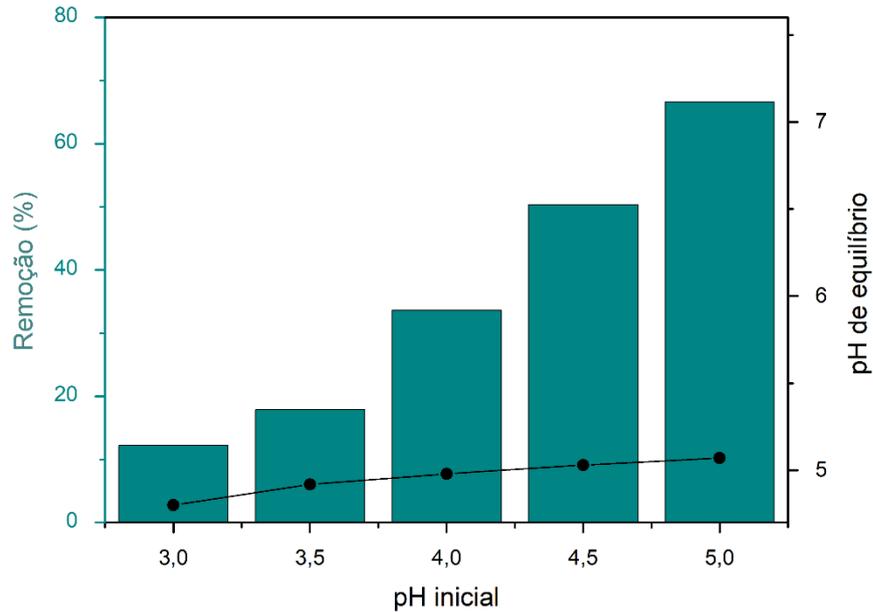
Figura 10 – Concentração real de Pb^{2+} ao longo do pH



Fonte: O autor (2021)

De acordo com a Figura 10, os valores experimentais de concentração de Pb^{2+} mostraram um comportamento semelhante ao obtido pela especiação teórica. Já que a partir do pH 5,5 a concentração de Pb^{2+} diminui consideravelmente, os testes adsorptivos para o estudo do efeito do pH foram conduzidos na faixa de 3-5. Os resultados estão presentes na Figura 11.

Figura 11 – Estudo do efeito do pH na adsorção de chumbo por ZnAl-TA (condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, dose de adsorvente = 1 g.L^{-1} , velocidade de agitação = 200 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$)



Fonte: O autor (2021)

Observa-se pela Figura 11 a forte influência do pH no processo, com um aumento na remoção quase 5 vezes no pH 5 comparado ao pH 3. O efeito negativo na adsorção observado em pHs mais baixos deve-se ao aumento da concentração de íons hidrônio (H_3O^+), que podem competir com Pb^{2+} pelos sítios ativos disponíveis no adsorvente.

A protonação dos grupos hidroxila (OH_2^+) presentes na estrutura dos HDLs, em geral, também interfere negativamente no processo adsorptivo (IMRAN *et al.* 2016). Os íons H^+ podem substituir os metais presentes na estrutura, causando a solubilização do adsorvente e, conseqüentemente, a diminuição nos sítios ativos disponíveis. Esse fenômeno já foi observado em trabalhos com HDLs intercalados com CO_3^{2-} (SHAFIGH, HAMIDPOUR e FURRER, 2019).

Já que o chumbo foi removido com eficiência a pH 5 (abaixo do PCz), assume-se que os efeitos de interação eletrostática, apesar de apresentarem-se consideráveis ao longo do pH testado, não foram limitantes no processo. O mesmo efeito foi observado por Ali *et al.* (2018), que testaram a adsorção de diversos íons metálicos catiônicos por HDLs tio-funcionalizados e por Soltani *et al.* (2021), que estudaram a adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} a partir de HDLs modificados com estruturas metalorgânicas (MOFs).

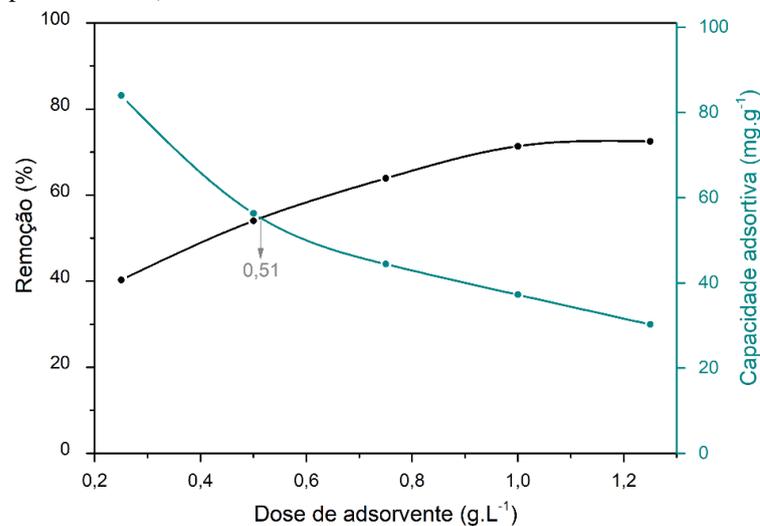
Segundo Soltani *et al.* (2021), o aumento do pH com adsorventes contendo grupos carboxila favorece a adsorção de íons metálicos. Com o aumento do pH, o efeito de H_3O^+

diminui e a forma iônica (COO^-) dos grupos carboxílicos do ânion intercalar é favorecida (as constantes de dissociação de tereftalato são $\text{pK}_1 = 3,52$ e $\text{pK}_2 = 4,46$), o que aumenta a interação de Pb^{2+} com o adsorvente ZnAl-TA. O pH final da solução após adsorção de Pb^{2+} também foi medido, como mostrado pela Figura 11. Em toda a faixa de pH utilizada, observa-se que o pH final ficou em torno de 5, o que confere efeito tampão do adsorvente ZnAl-TA em contato com a solução de íons chumbo. Devido aos resultados obtidos, utilizou-se o pH 5 na sequência dos experimentos.

4.2.3 Efeito da dose de adsorvente

Para o estudo da dose de adsorvente aplicada ao processo, utilizou-se uma relação entre o percentual de remoção e a capacidade adsorptiva com o objetivo de encontrar um ponto ótimo. O efeito da dosagem está mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Efeito da dose de adsorvente na remoção de Pb^{2+} por ZnAl-TA (condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, velocidade de agitação = 200 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$)



Fonte: O autor (2021)

Observa-se pela Figura 12 que, à medida que a dose de adsorvente aumenta, maior é o percentual de remoção. Isso ocorre porque quanto maior a quantidade de adsorvente aplicada, maior é a disponibilidade de sítios ativos no material (ZUBAIR *et al.* 2017), o que facilita a adsorção dos íons metálicos. O efeito contrário é observado para a capacidade adsorptiva (q_{exp}), que é um parâmetro de extrema importância em processos adsorptivos. Como visto pela Equação 12, o valor de q_{exp} é inversamente proporcional à razão massa de adsorvente/volume

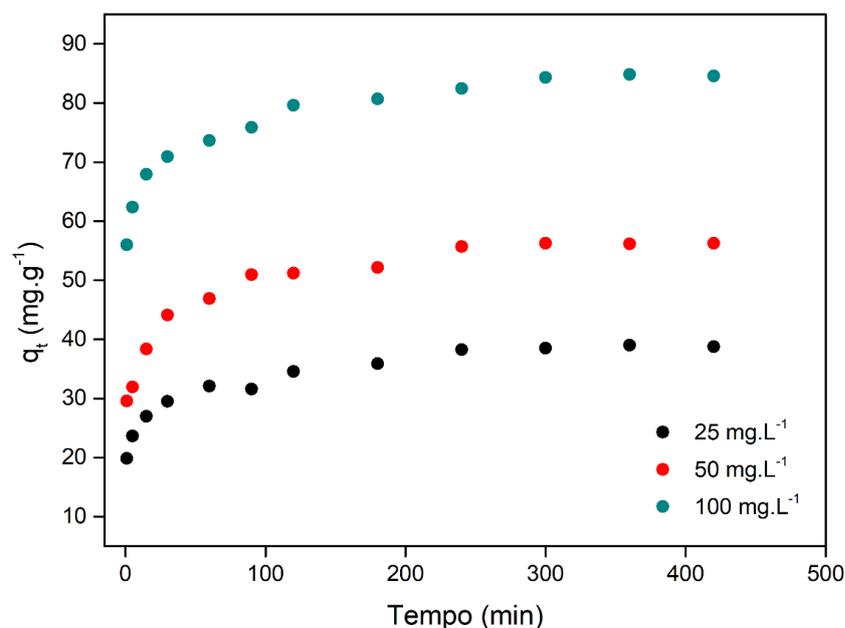
de solução (correspondente à dosagem de adsorvente), o que significa que maiores doses causam uma diminuição na capacidade adsortiva.

O encontro entre as curvas representa o maior valor que ambos os parâmetros podem alcançar de forma simultânea, o que é benéfico, pois tanto o percentual de remoção quanto a capacidade adsortiva são de extrema importância para a adsorção. A dosagem em que as curvas de percentual de remoção e capacidade adsortiva se cruzaram foi de aproximadamente $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ (o que corresponde a $0,0125 \text{ g}$ de adsorvente), que foi considerado o ponto ótimo de adsorção e trouxe economia de adsorvente ao processo. Esse valor foi utilizado para a sequência dos experimentos.

4.2.4 Cinética de adsorção

Um estudo cinético foi feito para fornecer informações sobre as taxas e as etapas de adsorção. O comportamento cinético da adsorção de chumbo pode ser observado pela Figura 13. O gráfico mostra a evolução da capacidade adsortiva ao longo do tempo sob diferentes concentrações iniciais de íons chumbo.

Figura 13 – Perfil cinético de adsorção sob diferentes concentrações de Pb^{2+} . (condições experimentais: $\text{pH} = 5$, dose de adsorvente = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, velocidade de agitação = 200 rpm , $T = 25^\circ\text{C}$)



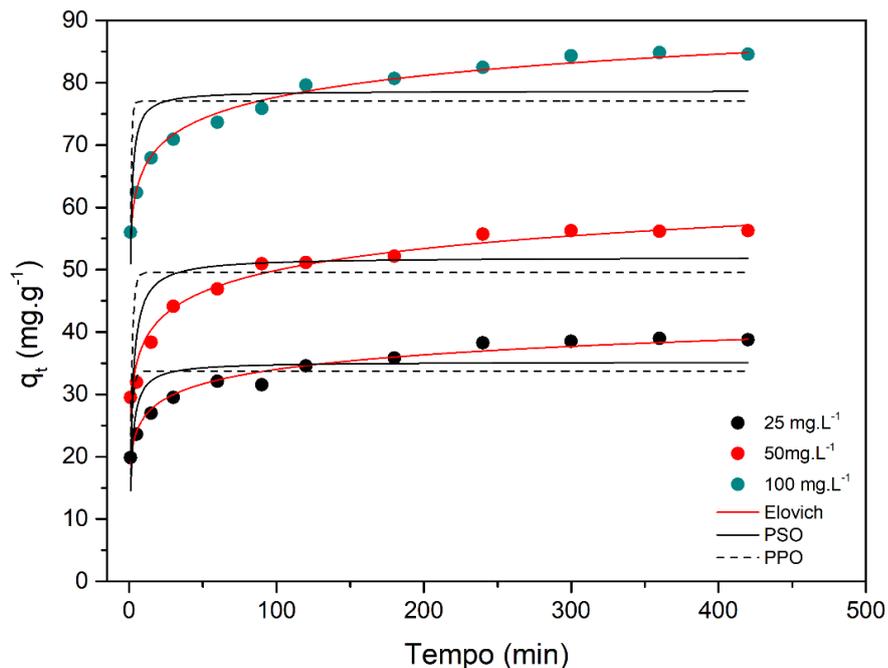
Fonte: O autor (2021)

Como pode ser observado pela Figura 13, a adsorção foi rápida nos primeiros minutos de contato nas concentrações testadas. A partir dos 30 minutos, é possível observar uma etapa

lenta, em que a capacidade adsortiva aumenta aos poucos até chegar próximo a um ponto de platô, em cerca de 240 minutos. A partir dos 300 minutos, o valor da capacidade adsortiva foi estabilizado, indicando que o processo entrou em equilíbrio. As capacidades adsortivas experimentais de íons chumbo para 25, 50 e 100 mg.L⁻¹ aos 300 minutos foram de 38, 56 e 72 mg.g⁻¹, respectivamente, apresentando um comportamento crescente com o aumento da concentração.

Os modelos reacionais de PPO, PSO e Elovich foram utilizados para tentar descrever o comportamento das taxas de adsorção de Pb²⁺ por ZnAl-TA. Esses modelos, representados anteriormente pelas Equações 4, 6 e 8, respectivamente, foram confrontados com os dados experimentais e estão presentes na Figura 14.

Figura 14 – Ajustes dos modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich para a adsorção de Pb²⁺ por ZnAl-TA



Pelos modelos apresentados, observa-se uma tendência de melhor ajuste aos dados experimentais para o modelo de Elovich se comparado aos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Na Tabela 8, estão presentes os parâmetros cinéticos para os modelos reacionais utilizados nesse trabalho.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos da adsorção de Pb²⁺ nos modelos PPO, PSO e Elovich

Parâmetros	Concentração inicial de Pb ²⁺ (mg.L ⁻¹)		
	25	50	100
q _{exp} (mg.g ⁻¹)	38,8	56,2	84,5
Pseudo-primeira ordem			
k ₁ (min ⁻¹)	0,709	0,649	1,277
q _e (mg.g ⁻¹)	33,8	49,6	77,1
R ²	0,314	0,334	0,376
χ ²	29,4	58,2	55,9
Pseudo-segunda ordem			
k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,020	0,012	0,023
q _e (mg.g ⁻¹)	35,22	52,02	78,72
R ²	0,621	0,629	0,595
χ ²	15,3	33,8	35,8
Elovich			
α (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	841,33	1034,34	2914,78
β (mg.g ⁻¹)	0,298	0,198	0,201
R ²	0,976	0,971	0,989
χ ²	0,9	2,67	0,9

Fonte: O autor (2021)

Os dados apresentados na Tabela 8 confirmaram que o modelo PPO obteve coeficientes de determinação baixos (< 0,4), além de Chi quadrado alto, o que são indicativos de ajuste inadequado. Estudos indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem é adequado apenas nos primeiros minutos de adsorção, não se ajustando efetivamente ao processo em tempos maiores (SALEH, SARI e TUZEN, 2016; ALY *et al.* 2014).

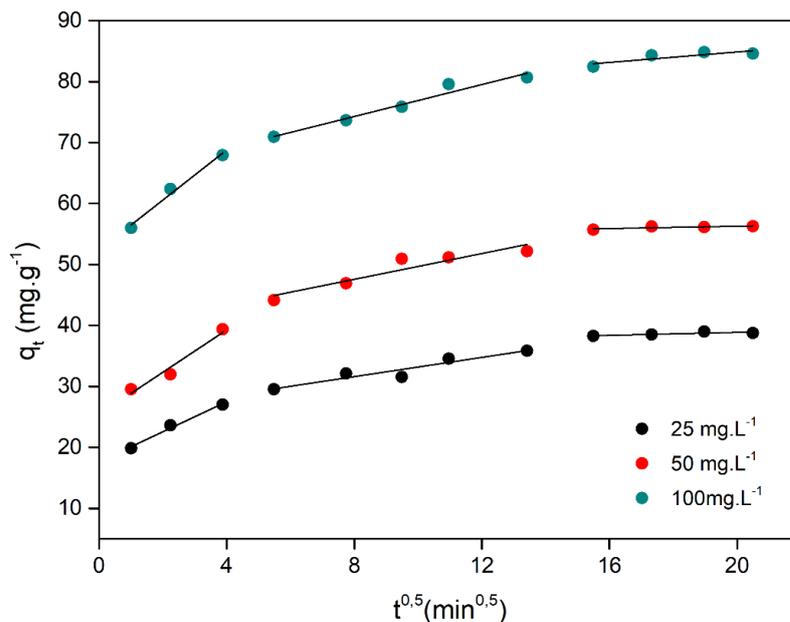
O ajuste em PSO apresentou resultados melhores se comparado ao de PPO, porém ainda com baixo coeficiente de determinação (< 0,7) e alto Chi-quadrado. Em relação a q_e, os valores calculados pelos modelos PPO e PSO foram distantes do q_e experimental. Como pode ser observado pela Figura 14, uma correlação adequada no modelo PSO em relação aos dados experimentais não ocorre dos primeiros minutos até os tempos de equilíbrio. Resultados similares foram encontrados por Tran, You e Chao (2017), com a adsorção *methylene green 5* por carvão ativado.

O melhor ajuste para os dados cinéticos apresentados é o de Elovich. Para todas as concentrações testadas, o modelo de Elovich apresentou maior R² (> 0,97) e menor χ² se comparado aos outros modelos. O parâmetro α, que representa a taxa inicial de adsorção, seguiu uma ordem crescente ao longo da concentração de adsorvato, o que era esperado, pois concentrações maiores levam a uma ocupação de sítios ativos maior e ao aumento da taxa inicial de adsorção.

Resultados semelhantes foram obtidos por Yang *et al.* (2019), que utilizou materiais do tipo HDL para a remoção de íons fostato. Os autores fizeram o ajuste cinético aos modelos não lineares de PPO, PSO e Elovich, e assim como o presente trabalho, obtiveram altos valores para o coeficiente de determinação para o modelo de Elovich ($> 0,90$). Inyang, Onwawoma e Bae (2016) conseguiram ajustes cinéticos adequados com o modelo de Elovich para a remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} por argilas minerais naturais.

Os modelos do tipo reacional tentaram descrever o significado os dados experimentais, mas trouxeram poucas contribuições acerca do mecanismo cinético de adsorção e como as etapas de adsorção controlam o processo adsorptivo ao longo do tempo. Por conta disso, o modelo de difusão intrapartícula foi utilizado neste trabalho. O ajuste realizado para esse modelo está presente na Figura 15.

Figura 15 – Ajuste da adsorção de Pb^{2+} no modelo cinético difusional de Weber e Morris



Fonte: O autor (2021)

De acordo com o exposto na Figura 15, a adsorção de Pb^{2+} por meio de ZnAl-TA ocorre em 3 etapas. O modelo de Weber e Morris sugeriu que, nos primeiros 15 minutos, a etapa controladora do processo é a difusão dos íons chumbo do filme líquido externo para a superfície do adsorvente (etapa 1). Entre 30 e 240 minutos, a taxa de adsorção é limitada pela difusão intrapartícula, com a migração do adsorvato até o interior dos poros (etapa 2). Por último, a partir dos 300 minutos, observa-se a adsorção nos sítios ativos internos do adsorvente (etapa 3), em que a difusão intrapartícula diminui devido à menor concentração de

adsorvato em solução. Como as retas do modelo não passaram pela origem, verifica-se que a difusão intrapartícula não é a única etapa de adsorção envolvida nesse estudo. Os parâmetros do modelo de Difusão Intrapartícula estão presentes da Tabela 9. Os dados são referentes às duas primeiras etapas de adsorção.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula na adsorção de Pb²⁺

Parâmetros	Concentração de Pb ²⁺ (mg.L ⁻¹)		
	25	50	100
Etapa 1			
k _{dif,1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	2,46	3,47	4,11
C ₁ (mg.g ⁻¹)	17,64	25,38	52,37
R ²	0,974	0,917	0,969
Etapa 2			
k _{dif,2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,79	1,05	1,31
C ₂ (mg.g ⁻¹)	25,29	39,12	63,82
R ²	0,875	0,842	0,942

Fonte: O autor (2021)

Observa-se que a constante de difusão intrapartícula (k_{dif}) aumenta com o aumento da concentração inicial de íons chumbo. Esse resultado era esperado, já que uma quantidade maior de moléculas de adsorvato é transportada ao longo da superfície interna do adsorvente. Como o valor de C com o aumento da concentração também foi crescente, verifica-se que o efeito de resistência da camada limite é superior em concentrações maiores de adsorvato.

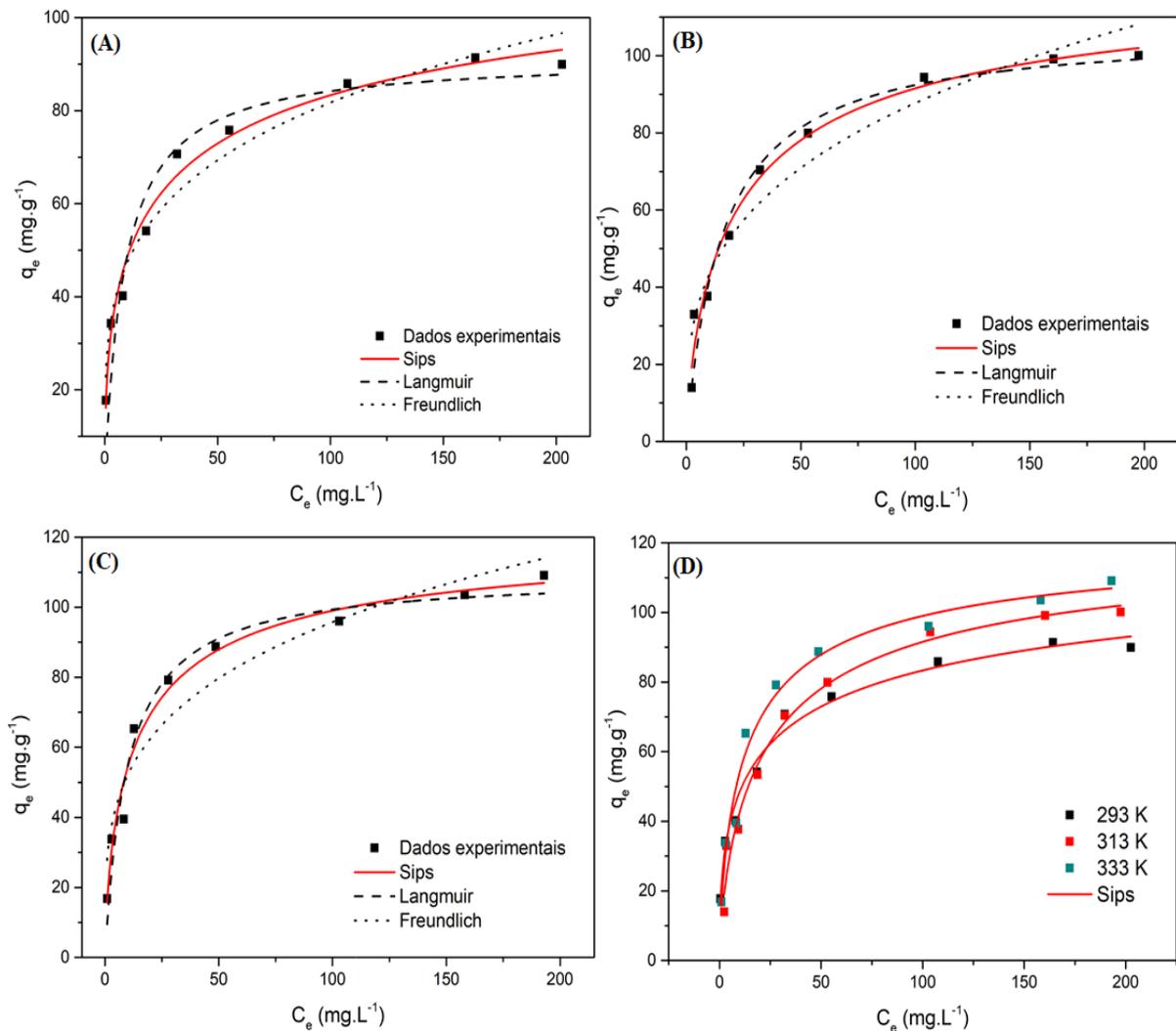
Comparando-se as etapas 1 e 2, para todas as concentrações testadas, obteve-se k_{dif,1} > k_{dif,2}. Esse comportamento ocorre por causa da diminuição de concentração de adsorvato ao longo do processo, o que diminui a passagem de moléculas pelos poros do adsorvente (ARTHY e SARAVANAKUMAR, 2013). Como a difusão interna diminui ao longo do tempo, ocorre um aumento na resistência à adsorção por efeitos da camada limite (C₂ > C₁). Assim, pode-se verificar que, conforme o processo ocorre, mais a adsorção de superfície externa controla a taxa de adsorção. Tran *et al.* (2017) relataram que a etapa 3 não possui significância para o *design* da coluna de adsorção e, portanto, não foram obtidos os parâmetros de difusão para essa etapa.

Resultados similares foram obtidos por Arancibia-Miranda *et al.* (2016), que estudou a cinética de adsorção de Pb²⁺ pelo modelo difusional de Weber e Morris. Neste trabalho, foi possível observar as três etapas de adsorção ao confrontar q_t com a raiz do tempo de contato. Além disso, os autores verificaram que a resistência à adsorção causada pela camada limite foi mais evidente na etapa 2 em comparação com a etapa 1.

4.2.5 Isotermas de equilíbrio

Isotermas de equilíbrio foram construídas com o objetivo de determinar o desempenho de adsorção e observar propriedades da interação adsorvente/adsorvato. A Figura 16 mostra os ajustes de equilíbrio para dados em diferentes temperaturas.

Figura 16 – Isotermas de equilíbrio a (A) 293 K, (B) 313 K e (C) 333 K ajustadas a diferentes modelos. Ajuste ao modelo de Sips para diferentes temperaturas na adsorção de Pb^{2+} (Condições experimentais: pH = 5, dose de adsorvente = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, velocidade de agitação = 200 rpm, tempo = 300 min).



Fonte: O autor (2021)

A partir dos ajustes da Figura 16, verifica-se que o aumento da temperatura demonstrou um efeito benéfico na adsorção de íons chumbo. Esse mesmo fenômeno foi observado no trabalho de Yu *et al.* (2017), que estudou o comportamento de adsorção de uma espécie catiônica, a anilina, por meio de HDLs intercalados com o ânion tereftalato.

Confrontando os ajustes com a classificação de Giles e Smith (1974), as isotermas apresentaram comportamento semelhante às do tipo L (com concavidade para baixo), o que indica forte afinidade entre Pb^{2+} e ZnAl-TA. Os parâmetros de equilíbrio obtidos para os três modelos estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de Pb^{2+} em diferentes modelos isotérmicos

Parâmetro	Temperatura (K)		
	293	313	333
q_{exp} (mg.g ⁻¹)	89,9	100,1	109,1
Langmuir			
q_m (mg.g ⁻¹)	91,8	106,9	109,3
K_L (L.mg ⁻¹)	0,114	0,064	0,101
R_L	0,18-0,95	0,18-0,99	0,13-0,98
R^2	0,913	0,966	0,963
χ^2	62,7	33,7	41,4
Freundlich			
K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	27,38	21,3	28,2
n	4,21	3,37	4,19
R^2	0,962	0,936	0,924
χ^2	27,5	63,8	84,5
Sips			
q_{ms} (mg.g ⁻¹)	113,6	123,3	123,9
K_s (L.mg ⁻¹)	0,011	0,023	0,033
n_s	0,46	0,73	0,72
R^2	0,981	0,976	0,972
χ^2	13,8	23,6	30,8

Fonte: O autor (2021)

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, foi possível confirmar que o modelo de Sips é o mais adequado para os dados de equilíbrio. Além de R^2 superior ($> 0,97$), o modelo também mostrou um Chi-quadrado inferior para as três temperaturas em comparação ao de Freundlich e Langmuir. O modelo de Langmuir aproximou-se do de Sips e pode-se dizer que também representa de forma mais precisa o processo de adsorção, com exceção em 293 K.

Utilizando o modelo de Sips para a obtenção da capacidade adsorptiva máxima e observando a Tabela 5 (seção 2.4.3), verifica-se que ZnAl-TA apresentou eficiência de adsorção superior a HDLs intercalados com ânions inorgânicos e semelhante aos intercalados com ânions orgânicos, tendo q_{max} considerável utilizando menores doses de adsorvente (0,5 g.L⁻¹) do que a maioria dos trabalhos. Além disso, parte dos estudos utilizou altos valores de pH (maiores do que 5), o que possivelmente interferiu nos resultados devido a precipitação de chumbo.

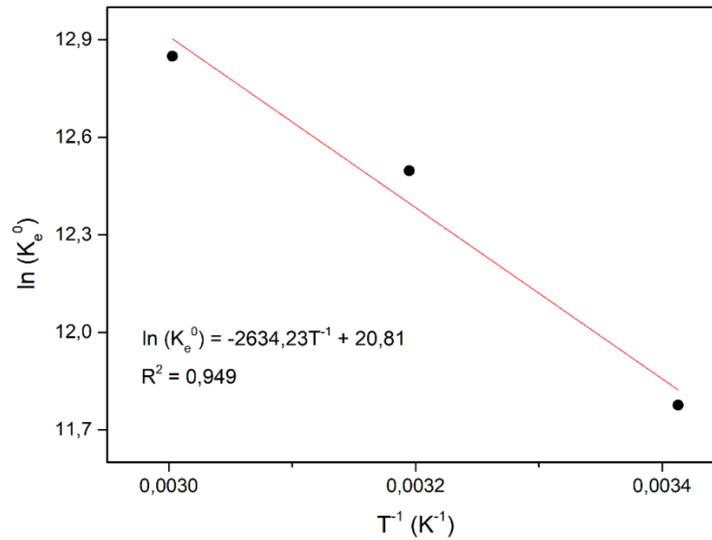
A partir dos parâmetros de Langmuir, foram obtidos valores de fator de separação (R_L) entre 0 e 1, o que é um indicativo de adsorção favorável. Com o ajuste satisfatório no modelo de Langmuir, assume-se que o processo é monocamada e os locais de energia do adsorvente são uniformes, levando à conclusão de que os sítios ativos possuem a mesma afinidade para o adsorvato (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

Porém, o modelo de Sips foi o mais adequado para o processo e este reúne características dos modelos de Langmuir e Freundlich. Por isso, é importante avaliar os parâmetros desse modelo para um melhor entendimento da interação adsorvente-adsorvato. O parâmetro n_s define a heterogeneidade do processo, em que quanto maior o seu valor, mais heterogêneos são os sítios ativos do adsorvente. O contrário ocorre para n_s abaixo ou próximo de 1. Os valores de n_s para a adsorção de Pb^{2+} por ZnAl-TA foram menores do que 1 nas três temperaturas. Isso mostra que os sítios de ligação do adsorvente são majoritariamente homogêneos, confirmando o ajuste adequado do modelo de Langmuir. Resultados semelhantes foram notados por Loganathan *et al.* (2018), em que os modelos de Sips e Langmuir foram mais adequados frente ao de Freundlich, e valores de n_s abaixo da unidade confirmaram locais de adsorção homogêneos na adsorção de íons chumbo, cobre e zinco.

4.2.6 Termodinâmica de adsorção

Assim como mostrado na seção anterior, o estudo de equilíbrio de adsorção foi feito em diferentes temperaturas (293, 313 e 333 K), o que torna possível obter os parâmetros termodinâmicos para a interação $Pb^{2+}/ZnAl-TA$. A partir de uma relação linear entre o inverso da temperatura (T^{-1}) e a constante de equilíbrio de Sips dimensionalizada (K_e^0), foi obtida uma relação linear baseada na Equação de Van't Hoff (Figura 17).

Figura 17 – Relação entre T^{-1} e K_e^0 para a estimativa de parâmetros termodinâmicos



Fonte: O autor (2021)

Observa-se pela Figura 17 que $\ln K_e^0$ apresenta um comportamento decrescente porque a sua relação com a temperatura é inversa (T^{-1}), mas K_e^0 é crescente com o aumento da temperatura. Um ajuste linear adequado aos dados termodinâmicos foi evidenciado ($R^2 = 0,95$). A partir da equação obtida pela Figura 16, foram estimadas a entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) padrões, que podem fornecer informações importantes acerca do processo. Pela Equação 14, também foi calculada a energia livre padrão (ΔG^0). Os valores dos parâmetros obtidos estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de Pb^{2+} por ZnAl-TA

T (K)	$\ln(K_e^0)$	ΔG^0 (kJ.mol⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol⁻¹)	ΔS^0 (J.mol⁻¹.K⁻¹)
293	11,78	-28,69		
313	12,49	-30,44	21,90	173,05
333	12,85	-31,30		

Fonte: O autor (2021)

Os valores negativos para a energia livre de Gibbs padrão demonstraram que o processo é espontâneo. Como ΔG^0 se torna mais negativo de 293 a 333 K, assume-se que o aumento da temperatura é benéfico para a adsorção de íons chumbo, o que corrobora com os resultados obtidos no estudo de equilíbrio (seção 5.2.5). Esse resultado se deve a uma maior força motriz de adsorção em altas temperaturas, conforme Bakr; Mostafa; Sultan (2016).

Pelos resultados obtidos de entalpia padrão ΔH^0 , a natureza e o tipo de calor de adsorção podem ser avaliados. Como o valor de ΔH^0 é positivo, assume-se que o processo é

endotérmico. Em geral, valores de entalpia na faixa de 2-20 kJ.mol⁻¹ referem-se a fisissorção, enquanto que na faixa de 80-200 kJ.mol⁻¹ são relativos a quimissorção (KAFSHGARI, GHORBANI e AZIZI, 2017). Como a entalpia padrão de adsorção obtida foi de 21,9 kJ.mol⁻¹, pode-se atribuir ao processo uma natureza de caráter misto, com contribuições químicas e físicas. Resultados similares foram observados nos trabalhos de Shan *et al.* (2015) e Tran *et al.* (2018b), que estudaram a remoção de Cd²⁺ por compostos magnéticos Fe₃O₄/HDL e Pb²⁺ e Cu²⁺ por HDLs intercalados com ácidos orgânicos, respectivamente.

O valor positivo de ΔS^0 demonstra alta afinidade entre Pb²⁺ e ZnAl-TA, e aponta que houve um aumento na desordem na interface sólido-líquido do sistema, possivelmente por causa do favorecimento de dessolvatação de Pb²⁺ em maior temperatura, como reportado por Zhao *et al.* (2011). Com a menor presença de água no entorno dos cátions, essas espécies têm um comportamento mais arbitrário na interação com o adsorvente.

4.2.7 Estudos de dessorção

Foram feitos testes de dessorção com diferentes eluentes com o objetivo de recuperar Pb²⁺ presente no adsorvente ZnAl-TA. O efeito de diferentes concentrações de cada eluente foi estudado. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 12.

Tabela 12 – Testes de dessorção de Pb²⁺ para diferentes eluentes (volume de eluente = 25 mL; dose de adsorvente = 0,5 g.L⁻¹)

Eluente	Concentração (mol.L ⁻¹)	Dessorção (%)	Lixiviação de Zn ²⁺ (g/L)
Água deionizada	-	1,08	0,002
	0,001	33,77	0,014
HCl	0,01	55,46	0,162
	0,1	65,30	0,225
	0,001	29,73	0,010
HNO ₃	0,01	61,84	0,159
	0,1	69,63	0,222
	0,1	6,68	0,003
NaCl	1	34,17	0,004
	3	55,47	0,003

Fonte: O autor (2021)

A partir da Tabela 12 observa-se que, para todos os eluentes testados, o aumento da concentração melhorou a dessorção de Pb²⁺. HCl, HNO₃ e NaCl também apresentaram dessorção superior em relação à água deionizada, que atingiu apenas 1% de recuperação do

íon metálico. O percentual de dessorção usando NaCl como eluente aproximou-se do obtido para os eluentes ácidos em concentrações mais altas. Entre os resultados observados, o que apresentou maior percentual de dessorção foi o ácido nítrico a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A dessorção superior nessa concentração em relação às demais se deve a uma maior força motriz na liberação dos íons metálicos para a solução em concentrações maiores.

A faixa de pH em que o processo de adsorção é desfavorecido pode ser utilizada na dessorção do adsorvato para a solução. Neste caso, a adsorção é baixa em pHs baixos, o que justifica o uso de eluentes ácidos na dessorção de Pb^{2+} . Os eluentes ácidos são capazes de recuperar íons metálicos por causar a protonação de superfície do adsorvente, o que causa repulsão entre os cátions e favorece a transferência do metal para o meio líquido (VALIKI *et al.* 2019). Pelo fato dos ácidos utilizados (HCl e HNO_3) terem alto grau de ionização ($\alpha = 92\%$), esses efeitos podem ter sido mais intensificados.

Segundo Bayuo, Abukari e Pelig-Ba (2020), a efetividade da recuperação de chumbo frente a eluentes ácidos inorgânicos é um indicativo de troca iônica entre os metais da estrutura de ZnAl-TA e Pb^{2+} na adsorção, em especial o zinco por possuir a mesma carga do adsorvato ($2+$). Por outro lado, verificou-se que, mesmo em concentrações maiores, o eluente ácido não foi capaz de recuperar completamente os íons chumbo, o que é um indicativo da presença de interações químicas altamente estáveis entre o metal e o adsorvente. No caso da dessorção com NaCl, a sua capacidade de recuperação de Pb^{2+} pode ser atribuída à formação de complexos estáveis de cloro com o metal (VIEIRA e BEPPU, 2006). Esses resultados estão de acordo com o estudo termodinâmico (seção 5.2.6), em que a natureza de adsorção apresentou caráter físico-químico.

Ainda pela Tabela 12, observa-se que em concentrações maiores de eluentes ácidos, ocorre lixiviação considerável de Zn^{2+} para a solução. Esse fenômeno foi explicado na seção 5.2.2, em que para valores de pH mais baixos, a protonação de superfície tende a solubilizar os cátions presentes no adsorvente. Apesar da maior eficiência de dessorção em concentrações maiores, o uso de HCl e HNO_3 não é ideal como eluente por causa da alta concentração de Zn^{2+} lixiviado, o que prejudica a regeneração efetiva do adsorvente. Além disso, o NaCl é menos tóxico e mais barato do que os eluentes ácidos. Por isso, o NaCl ($3,0 \text{ mol.L}^{-1}$) foi considerado como melhor eluente de dessorção entre os testados.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste tópico, estão apresentadas as conclusões gerais acerca do trabalho, assim como sugestões para a continuidade do estudo em futuras pesquisas.

5.1 CONCLUSÕES

De acordo com as análises de caracterização, verificou-se pelo EDXRF que os adsorventes sintetizados foram formados com x próximo do esperado. Além disso, a devida intercalação dos ânions carbonato e tereftalato foi observada, o que foi confirmado por DRX e FTIR.

Em relação ao processo adsortivo, o adsorvente ZnAl-TA apresentou maior capacidade adsortiva e percentual de remoção de Pb^{2+} se comparado ao ZnAl-CO₃. Para o ZnAl-TA, escolhido para os testes posteriores, verificou-se que as melhores condições experimentais de adsorção foram de pH 5 e dose de adsorvente de 0,5 g.L⁻¹.

Na cinética de adsorção, o modelo de Elovich adequou-se melhor aos dados se comparado aos modelos PPO e PSO, com baixo chi-quadrado e R² acima de 0,97. Para as concentrações de Pb^{2+} testadas, observou-se que a difusão intrapartícula, apesar de ter tido grande influência no processo, não foi a etapa limitante de adsorção.

As isotermas de adsorção tiveram melhor ajuste no modelo de Sips (R²>0,97), apesar dos modelos de Langmuir e Freundlich também apresentarem R² acima de 0,90 em todas as temperaturas testadas. De acordo com o valor de n_s , verificou-se que os sítios ativos de ZnAl-TA são majoritariamente homogêneos. A capacidade adsortiva máxima obtida pelo modelo de Sips foi de 124 mg.g⁻¹, valor em geral próximo de outros HDLs intercalados com ânions orgânicos para a remoção de Pb^{2+} .

Pelo estudo termodinâmico, observou-se que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção de íons chumbo. O valor negativo de ΔG^0 mostrou que a adsorção é espontânea, enquanto o ΔH^0 mostrou que o processo é endotérmico e forneceu indícios de natureza mista (quimissorção e fisissorção), com valor de 21,9 kJ.mol⁻¹.

A dessorção de íons chumbo foi maior pelo uso de eluentes ácidos, apresentando efeito máximo com HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ (69%). Apesar disso, o uso de NaCl mostrou percentuais de dessorção razoavelmente próximos (55%) e com lixiviação muito menor de Zn²⁺, sendo o eluente mais adequado por descaracterizar minimamente o adsorvente se

comparado aos eluentes ácidos. Como não houve dessorção completa de adsorvato, há indícios de que processos irreversíveis ocorrem na adsorção.

Com isso, verifica-se que o adsorvente ZnAl-TA possui alta capacidade adsorvativa e capacidade de recuperação do metal. Isso indica que esse material é tecnicamente viável para o tratamento de efluentes contendo íons chumbo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos estudos realizados neste trabalho, pode-se colocar como perspectiva futura um estudo mais aprofundado da adsorção de chumbo por ZnAl-TA, visando a determinação do mecanismo de adsorção. Para isso, análises são necessárias a fim de verificar as modificações causadas no adsorvente após o processo, como Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS).

Além disso, pode-se realizar estudos para complementar esse trabalho, como reuso do adsorvente em vários ciclos, testes de adsorção com matrizes reais contendo Pb^{2+} e desenvolvimento de uma coluna de leito fixo contendo o adsorvente ZnAl-TA.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, N.; GOHARI, R. J.; YUSOF, N.; ISMAIL, A. F.; JUHANA, J.; LAU, W. J.; MATSUURA, T. Polysulfone/hydrous ferric oxide ultrafiltration mixed matrix membrane: Preparation, characterization and its adsorptive removal of lead (II) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 28–37, 2016.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2007. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/ped_env_health/docs/ped_env_health.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2021.

AHMED, I.; IQBAL, H. M. N.; DHAMA, K. Enzyme-based biodegradation of hazardous pollutants - An overview. **Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences**, v. 5, n. 4, 402-411, 2017.

ALDAWSARI, A.; KHAN, M. A.; HAMEED, B. H.; ALQADAMI, A. A.; SIDDIQUI, M. R.; ALOTHMAN, Z. A.; AHMED, A. Y. B. H. Mercerized meroporous date pit activated carbono – A novel adsorbent to sequestre potentially toxic divalent heavy metals from water. **PLOS One**, v. 12, n. 9, p. 1-17, 2017.

ALI, J.; WANG, H.; IFTHIKAR, J.; KHAN, A.; TING, W.; ZHAN, K.; SHAHZAD, A.; CHEN, Z.; CHEN, Z. Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 387-397, 2018.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317–332, 2016.

ALLOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

ALQUZWEENI, S. S.; ALKIZWINI, R. S. Removal of cadmium from contaminated water using coated chicken bonés with double-layer hydroxide (Mg/Fe-LDH). **Water**, v. 12, n. 8, p. 1-13, 2020.

ALY, Z.; GRAULET, A.; SCALES, N.; HANLEY, T. Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: Characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 5, p. 3972–3986, 2014.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, 2016.

ANDIA, J. P. M. 138 f. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.

ANYANWU, B. O.; EZEJIOFOR, A. N.; IGWEZE, Z. N.; ORISAKWE, O. E. Heavy metal mixture exposure and effects in developing nations: An update. **Toxics**, v. 6, n. 4, p. 1–32, 2018.

ARANCIBIA-MIRANDA, N.; BALTAZAR, S. E.; GARCIA, A.; MUÑOZ-LIRA, D.; SEPÚLVEDA, P.; RUBIO, M. A.; ALTBIR, D. Nanoscale zero valente supported by zeolite and montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from na aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 371-380, 2016.

ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN GIL, R. A. S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al contente. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 2084-2093, 2013.

ARIAS, S.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B. M.; SILVA, A. O. S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 137–145, 2018.

ARTHY, M.; SARAVANAKUMAR, M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of acid blue 45 using tannery waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 189-200, 2013.

ASIABI, H.; YAMINI, Y.; SHAMSAYEI, M.; TAHMASEBI, E. Highly selective and eficiente removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 212-223, 2017.

ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 679–698, 2017.

AZIMI, A.; AZARI, A.; REZAKAZEMI, M.; ANSAPOUR, M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review. **Chembioeng Reviews**, v. 4, n. 1, p. 37-59, 2017.

BAKR, A. A.; MOSTAFA, M. S.; SULTAN, E. A. Mn(II) removal from aqueous solutions by Co/Mo layered double hydroxide: Kinetics and thermodynamics. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 2, p. 171-181, 2016.

BALAKRISHNAN, J.; PRAMILA, J. Elimination of toxic metal ion by means of poly m-phenylene (isophthalamide) ultra filtration membranes. **Materialstoday: Proceedings**, v. 33, p. 2858-2862, 2020.

BALOUCHE, A.; KOLACHI, M.; TALPUR, F. N.; KHAN, H.; BHANGER, M. I. Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 221–228, 2013.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.

- BARCZAK, M.; MICHALAK-ZWIERZ, K.; GDULA, K.; TYSZCZUK-ROTKO, K.; DOBROWOLSKI, R.; DĄBROWSKI, A. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 211, p. 162–173, 2015.
- BAYUO, J.; ABUKARI, M. A.; PELIG-BA, K. B. Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent. **Applied Water Science**, v. 10, p. 1-6, 2020.
- BEHBAHANI, E. S.; DASHTIAN, K.; GHAEDI, M. Fe₃O₄-FeMoS₄: Promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 410, p. 1-11, 2021
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, n. 3, p. 203–217, 2006.
- BILBAO, L.; ORTUETA, M.; MIJANGOS, F. Effect of Concentration and Temperature on Mass Transfer in Metal Ion Exchange. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 27, p. 7287–7295, 2016.
- BOULAICHE, W.; HAMDY, B.; TRARI, M. Removal of heavy metals by chitin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Water Science**, v. 9, n. 2, p. 1–10, 2019.
- CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.
- CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; POZDNIAKOVA, T. A.; MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; SOUZA, A. A. U. DE; SOUZA, S. M. A. G. U. DE; VILAR, V. J. P. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1–15, 2016.
- CHAABANE, L.; BEYOU, E.; GHALI, A. E.; BAOUAB, M. H. V. Comparative studies on the adsorption of metal ions from aqueous solutions using various functionalized graphene oxide sheets as supported adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389, 121839, 2019.
- CHAKRABORTY, C.; DANA, K.; MALI, S. Intercalation of perylenediimide dye into LDH clays: Enhancement of photostability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1996-2004, 2011.
- CHAKRABORTY, R.; VERMA, R.; ASTHANA, A.; VIDYA, S. S. Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, p. 911-928, 2021.

CHEN, H.; LIN, J.; ZHANG, N.; CHEN, L.; ZHONG, S.; WANG, Y.; ZHANG, W.; LING, Q. Preparation of MgAl-EDTA-LDH based electrospun nanofiber membrane and its adsorption properties of copper (II) from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 345, p. 1–9, 2018.

CHEN, X.; SUN, S.; WANG, X.; WEN, J.; WANG, Y.; CAO, X.; YUAN, T.; WANG, S.; SHI, Q.; SUN, R. One-pot preparation and characterization of lignin-based cation exchange resin and its utilization in Pb (II) removal. **Bioresource Technology**, v. 295, p. 1-5, 2020.

CHEN, Y.; PENG, J.; XIAO, H.; PENG, H.; BU, L.; PAN, Z.; HE, Y.; CHEN, F.; WANG, X.; LI, S. Adsorption behavior of hydrotalcite-like modified bentonite for Pb²⁺, Cu²⁺ and methyl orange removal from water. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 773–781, 2017.

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

CRINI, Gregório; LICHTFOUSE, Eric; WILSON, Lee; MORIN-CRINI, Nadia. Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. In: CRINI, Gregório; LICHTFOUSE, Eric (org.). *Green Adsorbents for Pollutant Removal*. 18. ed. Springer Nature, 2018. p. 23–71.

DAUD, M.; KAMAL, M. S.; SHEHZAD, F.; AL-HARTHI, M. A. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications. **Carbon**, v. 104, p. 241–252, 2016.

DEGHANI, M. H.; SARMADI, M.; ALIPOUR, M. R.; SANAEI, D.; ABDOLMALEKI, H.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Investigating the equilibrium and adsorption kinetics for the removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using adsorbents prepared from the modified waste newspapers: A low-cost and available adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1043–1053, 2019.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 79–90, 2017.

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. 2 ed, Londres: Imperial College Press, 1998. 916 p.

DONG, C.; LU, J.; QIU, B.; SHEN, B.; XING, M.; ZHANG, J. Developing stretchable and graphene-oxide-based hydrogel for the removal of organic pollutants and metal ions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 222, p. 146–156, 2018.

DRWEESH, S. A.; FATHY, N. A.; WAHBA, M. A.; HANNA, A. A.; AKARISH, A. I. M.; ELZAHANY, E. A. M.; EL-SHERIF, I. Y.; ABOU-EL-SHERBINI, K. S. A. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1674-1684, 2016.

EL HEFNAWY.; SHAABAN, A. F.; EL KHAWAGA, H. A. Effective Removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution by a novel hyper cross-linked nanometer-sized chelating resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 1-10, 2020

EL KHANCHAOU, A.; SAJIEDDINE, M.; MANSORI, M.; ESSOUMHI, A. Anionic dye adsorption on ZnAl hydrotalcite-type and regeneration studies based on “memory effect”. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2020.

FARIA, L.; FILGUEIRAS, C. A busca por chumbo e prata em minas gerais como alternativa às esgotadas minas de ouro e diamantes no século XIX. **Química Nova**, v. 2018, n. 1, p. 105–116, 2018.

FERNANDES, J. D.; DANTAS, E. R. B.; BARBOSA, J. N.; BARBOSA, E. A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**. v. 7, n. 1, p. 231-255, 2011.

FORMICA, B. C.; BRUDZINSKI, P. B.; CARVALHO, K. Q. DE; FLORIANO, J. B.; PASSIG, F. H.; LIZ, M. V. DE. Characterization and evaluation of the orange peel adsorptive properties in the dye direct blue 86 removal. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 608–625, 2017.

GALL, J. E.; BOYD, R. S.; RAJAKARUNA, N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 4, 2015.

GAMA, B. M. V.; NASCIMENTO, G. E.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. M. B. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 219–228, 2018.

GAO, J.; LU, Y.; FANG, L.; WU, F.; LING, F.; GUAN, T.; SHI, L.; HU, B.; MENG, F. Efficient removal of methyl orange and heavy metal ion from aqueous solution by NiFe-Cl-layered double hydroxide. **Environmental Engineering Science**, v. 35, n. 4, p. 373–381, 2018.

GAWANDE, S. M.; BELWALKAR, N. S.; MANE, A. A. Adsorption and its Isotherm – Theory. **International Journal of Engineering Research**, v. 6, n. 6, p. 312, 2017.

GHOREISHI, S. M.; HEDAYATI, A.; ANSARI, K. Experimental investigation and optimization of supercritical carbon dioxide extraction of toxic heavy metals from solid waste using different modifiers and chelating agents. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 117, p. 131–137, 2016.

GILES, C. H.; SMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GUNATILAKE, S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. **Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies**, v. 1, n. 1, p. 12–18, 2015.

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

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, Nickel and Lead single components. **Water, Air and Soil Pollution**, 141, p. 1-33, 2002.

HOLZBACH, J. C.; BARROS, E. I. T. M.; KRAUSER, M. O.; LEAL, P. V. B. Chumbo: Uma introdução à extração e a fitorremediação. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, p. 178–183, 2012.

HUANG, G.; WANG, D.; MA, S.; CHEN, J.; JIANG, L.; WANG, P. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 294-302, 2015.

HUANG, M.; ZHANG, Y.; XIANG, W.; ZHOU, T.; WU, X.; MAO, J. Efficient adsorption by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study. **Journal of Environmental Studies**, v. 85, p. 56-65, 2019.

HUDCOVÁ, B.; VESELSKÁ, V.; FILIP, J.; ČÍHALOVÁ, S.; KOMÁREK, M. Highly effective Zn(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, n. 3, p. 944–953, 2018.

HUANG, Y.; ZENG, X.; GUO, L.; LAN, J.; ZHANG, L.; CAO, D. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 462-469, 2018.

IMRAN, A.; LÓPEZ-RAYO, S.; MAGID, J.; HANSEN, H. C. B. Dissolution kinetics of pyroaurite-type layered double hydroxide doped with Zn: Perspectives for Ph controlled micronutrient release. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 56-63, 2016.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BASE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 124-132, 2016.

IQBAL, M.; KHERA, R. A. Adsorption of copper and lead in single and binary metal system onto *Fumaria indica* biomass. **Chemistry International**, p. 157–163, 2015.

JAIN, J. S., SNOEYINK, V. L. Adsorption from biosolute systems on active carbon. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.45, p.2463-2479, 1973.

JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 493–500, 2016.

JAMHOUR, R. Intercalation and Complexation of Co(II) and Ni(II) by Chelating Ligands Incorporated in Zn-Al Layered Double Hydroxides. **Canadian Chemical Transactions**, v. 2, n. 3, p. 306–315, 2014.

JIA, Y.; ZHANG, Y.; FU, J.; YUAN, L.; LI, Z.; LIU, C.; ZHAO, D.; WANG, X. A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb^{2+} from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 567, p. 278-287, 2019.

JIN, C.; ZHANG, X.; XIN, J.; LIU, G.; CHEN, J.; WU, G.; LIU, T.; ZHANG, J.; KONG, Z. Thiol-Ene Synthesis of Cysteine-Functionalized Lignin for the Enhanced Adsorption of Cu(II) and Pb(II). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 23, p. 7872–7880, 2018.

KAFSHGARI, L. A.; GHORBANI, M.; AZIZI, A. Fabrication and investigation of $MnFe_2O_4$ /MWCNTs nanocomposite by hydrothermal technique and adsorption of cationic and anionic dyes. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 70-83, 2017.

KALANTARI, K.; AHMAD, M. B.; FARD MASOUMI, H. R.; SHAMELI, K.; BASRI, M.; KHANDANLOU, R. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe_3O_4 /montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 192–198, 2015.

KAMEDA, T.; TAKAIZUMI, M.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T. Adsorption of various metals by carboxymethyl- β -cyclodextrin-modified Zn-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 187, p. 1-6, 2020.

KIM, T.; KIM, T-K.; ZOH, K-D. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 1-9, 2020.

KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, v. 68, n. 12, p. 1625–1638, 2014.

KOOLI, F.; CHISEM, I. C.; VUCELIC, M.; JONES, W. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al Layered Double Hydroxides possessing varying layer charge. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1969-1977, 1996.

KULKARNI, V. V.; GOLDRER, A. K.; GHOSH, P. K. Synthesis and characterization of carboxylic cation exchange bio-resin for heavy metal remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 207–217, 2018.

KYZAS, G. Z.; BOMIS, G.; KOSHELEVA, R. I.; EFTHIMIADOU, E. K.; FAVVAS, E. P.; KOSTOGLU, M.; MITROPOULOS, A. C. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 91–97, 2019.

LAIPAN, M.; ZHU, J.; XU, Y.; SUN, L.; ZHU, R. Fabrication of layered double hydroxide/carbono nanomaterial for heavy metals removal. **Applied Clay Science**, v. 199, p. 1-12, 2020.

- LAN HUONG, P. T.; TU, N.; LAN, H.; THANG, L. H.; QUY, N. VAN; TUAN, P. A.; DINH, N. X.; PHAN, V. N.; LE, A. T. Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: Effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As(v) ions from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 8, n. 22, p. 12376–12389, 2018.
- LEYMA, R.; PLATZER, S.; JIRSA, F.; KANDIOLLER, W.; KRACHLER, R.; KEPPLER, B. K. Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 164–171, 2016.
- LI, C.; ZHONG, H.; WANG, S.; XUE, J.; ZHANG, Z. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 470, p. 258–267, 2015.
- LIANG, X.; ZANG, Y.; XU, Y.; TAN, X.; HOU, W.; WANG, L.; SUN, Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 122–131, 2013.
- LIN, S. T.; TRAN, H. N.; CHAO, H. P.; LEE, J. F. Layered double hydroxides intercalated with sulfur-containing organic solutes for efficient removal of cationic and oxyanionic metal ions. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 443–453, 2018.
- LING, C.; LIU, F.; PEI, Z.; ZHANG, X.; WEI, M.; ZHANG, Y.; ZHENG, L.; ZHANG, J.; LI, A.; XING, B. Citric acid enhanced copper removal by a novel multi-amines decorated resin. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-12, 2015.
- LIU, Q.; LI, Y.; CHEN, H.; LU, J.; YU, G.; MÖSLANG, M.; ZHOU, Y. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, n. 130, p. 1-13, 2020.
- LIU, Z.; LU, Y.; LI, X.; CHEN, H.; HU, F. Adsorption of phosphate from wastewater by a ZnO-ZnAl hydrotalcite. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, p. 1415-1433, 2019.
- LIU, Y.; YANG, Z. Intercalation on sulfate anions into a Zn-Al layered double hydroxide: their synthesis and application in Zn-Ni second batteries. **RSC Advances**, v. 6, p. 68584-68591, 2016.
- LOGANATHAN, P.; SHIM, W. G.; SOUNTHARARAJAH, D. P.; KALARUBAN, M.; NUR, T.; VIGNESWARAN, S. Modeling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 16664-16675, 2018.
- LU, Y.; JIANG, B.; FANG, L.; LING, F.; GAO, J.; WU, F.; ZHANG, X. High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption. **Chemosphere**, v. 152, p. 415–422, 2016.

LUNA, A. S.; COSTA, A. L. H.; COSTA, A. C. A. DA; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5104–5111, 2010.

LUO, X.; LEI, X.; CAI, N.; XIE, X.; XUE, Y.; YU, F. Removal of heavy metal ions from water by magnetic cellulose-based beads with embedded chemically modified magnetite nanoparticles and activated carbon. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 7, p. 3960–3969, 2016.

MADALA, S.; NADAVALA, S. K.; VUDAGANDLA, S.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1883–1893, 2017.

MALAR, S.; SHIVENDRA VIKRAM, S.; JC FAVAS, P.; PERUMAL, V. Lead heavy metal toxicity induced changes on growth and antioxidative enzymes level in water hyacinths [*Eichhornia crassipes* (Mart.)]. **Botanical Studies**, v. 55, n. 1, p. 1–11, 2014.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Effect of organically modified Ni-Al layered double hydroxide loading on the thermal and morphological properties of l-methionine containing poly(amide-imide) nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 5, p. 28007–28013, 2015.

MANIRETHAN, V.; RAVAL, K.; RAJAN, R.; THAIRA, H.; BALAKRISHNAN, R. M. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 315–324, 2018.

MESLI, M.; BELKHOUCHE, N. E. Emulsion ionic liquid membrane for recovery process of lead. Comparative study of experimental and response surface design. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 160–169, 2018.

MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D.; MIHAJLOVIĆ, M. L.; LOPIEČIĆ, Z. R.; PETROVIĆ, M. S.; ŠOŠTARIĆ, T. D.; RISTIĆ, M. D. Compost of aquatic weed *Myriophyllum spicatum* as low-cost biosorbent for selected heavy metal ions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 4, p. 1–10, 2014.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 251–260, 2004.

MOUNI, L.; BELKHIRI, L.; BOLLINGER, J. C.; BOUZAZA, A.; ASSADI, A.; TIRRI, A.; DAHMOUNE, F.; MADANI, K.; REMINI, H. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 38–45, 2018.

MOUSAVI, S. V.; BOZORGIAN, A.; MOKHTARI, N.; GABRIS, M. A.; RASHIDI NODEH, H.; WAN IBRAHIM, W. A. A novel cyanopropylsilane-functionalized titanium oxide magnetic nanoparticle for the adsorption of nickel and lead ions from industrial wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 914–920, 2019.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1 ed, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 231–242, 2013.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105-115, 1998.

NOGUEIRA, K. A. B.; CECILIA, J. A.; SANTOS, S. O.; AGUIAR, J. E.; VILARRASA-GARCÍA, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; AZEVEDO, D. C. S.; SILVA JÚNIOR, I. J. Adsorption behavior of bovine serum albumin on Zn-Al and Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 80, p. 748-758, 2016.

OLIVEIRA, L. P. S. 158 f. Adsorção de Cádmio(II) e Cobalto (II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária. Tese de Doutorado. Recife, Pernambuco: Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

PAUL, Tathagata; MAITI, Sanjib K.; HAZRA, Tumpa; DEBSARKAR, Anupam. Lead Remediation from Landfill Leachate by Electrocoagulation – A Laboratory-Scale Study. In: KUNDU, Rita; NARULA, Rajiv; PAUL, Rajashree; MUKHERJEE, Susmita. *Environmental Biotechnology For Soil and Wastewater Implications on Ecosystems*. 1. ed. Springer Singapore, 2019. p. 91–101.

PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M. R.; BARRIGA, C.; ULIBARRI, M. A. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 125-129, 2009.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, Modeling and Interpretations. In: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 2017. 256 p.

PLICAS, L. M. DE A.; CABRAL, D. C. A.; MANZINI, F. F. Adsorção de cádmio em solo da cidade de Neves Paulista-SP. **Fórum ambiental**, v. 9, n. 11, p. 1–18, 2013.

POWELL, K. J.; BROWN, P. L.; BYRNE, R. H.; GAJDA, T.; HEFTER, G.; LEUZ, A. K.; SJÖBERG, S.; WANNER, H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 12, p. 2249–2311, 2013.

PRATTI, L. M.; REIS, G. M.; SANTOS, F. S. DOS; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; PIETRE, M. K. DE. Effects of textural and chemical properties of β -zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 17, p. 1–14, 2019.

- RAHMAN, M. T.; KAMEDA, T.; KUMAGAI, S.; YOSHIOKA, T. A novel method to delaminate nitrate-intercalated Mg–Al layered double hydroxides in water and application in heavy metals removal from waste water. **Chemosphere**, v. 203, p. 281–290, 2018.
- RAHMATI, S.; AHMADI, A.; HOSSEINI, M. R.; NASAB, M. M. Optimization of continuous air-assisted solvent extraction for treating dilute Cu leach solutions using response surface methodology. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 154–163, 2019.
- RAI, P. K.; LEE, S. S.; ZHANG, M.; TSANG, Y. F.; KIM, K. H. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment International**, v. 125, n. February, p. 365–385, 2019.
- RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 334–346, 2016.
- RANGREEZ, T. A.; INAMUDDIN; ASIRI, A. M.; ALHOGBI, B. G.; NAUSHAD, M. Synthesis and ion-exchange properties of graphene th(IV) phosphate composite cation exchanger: Its applications in the selective separation of lead metal ions. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 14–17, 2017.
- ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E. DO; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. DA; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quimica Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.
- ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth. Adsorption by powders and porous solids. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1999. 467 p.
- RUTHVEN, Douglas M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984. 416 p.
- SADEGH, H.; ALI, G. A. M.; GUPTA, V. K.; MAKHLOUF, A. S. H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R.; NADAGOUDA, M. N.; SILLANPÄÄ, M.; MEGIEL, E. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017.
- SAHRAEI, R.; SEKHAVAT POUR, Z.; GHAEMY, M. Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: Removal of heavy metals and dyes from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2973–2984, 2017.
- SALEH, T. A.; SARI, A.; TUZEN, M. Chitosan-modified vermiculite for As(III) adsorption from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 937–945, 2016.
- SAMAD, A.; DIN, M. I.; AHMED, M.; AHMAD, S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles reinforced clay and their applications for removal of Pb (II) ions from aqueous media. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 454–461, 2021.

SAMUEL, M. S.; SHAH, S. X.; BHATTACHARYA, J.; SUBRAMANIAM, K.; SINGH, N. D. P. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using a magnetic chitosan/graphene oxide composite and its toxicity studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 1142-1150, 2018.

SANTOS, R. M. M. 105 f. Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação. Dissertação de Mestrado. Araraquara, São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo, 2016.

SANTOS, R. M. M.; TRONTO, J.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 9998-10009, 2017.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P.; Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

SARUCHI; KUMAR, V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 316-329, 2019.

SHAFIGH, M.; HAMIDPOUR, M.; FURRER, G. Zinc release from Zn-Mg-Fe(III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 135-142, 2019.

SHAHAT, A.; AWUAL, M. R.; KHALEQUE, M. A.; ALAM, M. Z.; NAUSHAD, M.; CHOWDHURY, A. M. S. Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead(II) detection and removal from aqueous media. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 286–295, 2015.

SHAMKHI, H. A.; ALBDIRI, A. D. Z.; JABIR, F. A.; PETRUZELLI, D. Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ ions from a saline wastewater using emulsion liquid membrane: Applying response surface methodology for optimization and data analysis. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2021.

SHAN, R.; YAN, L.; YANG, K.; HAO, Y.; DU, B. Adsorption of Cd (II) by Mg-Al-CO₃ and magnetic Fe₃O₄/Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 42-49, 2015.

SHARIFUL, M. I.; SEPEHR, T.; MEHRALI, M.; ANG, B. C.; AMALINA, M. A. Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly(ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 7, p. 1–14, 2018.

SHARMA, M.; SINGH, J.; HAZRA, S.; BASU, S. Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO₂ @ZnO monoliths: Adsorption and kinetic studies. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 105–112, 2019.

SHENG, T.; ZHANG, Z.; HU, Y.; TAO, Y.; ZHANG, J.; SHEN, Z.; FENG, J.; ZHANG, A. Adsorption of phosphorus b using magnetic Mg-Al and Mg-Fe-layered Double hydroxides: Comparison studies and adsorption mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 7102-7114, 2019.

SILVA, L. N.; MORAES, D. S.; SANTOS, S. C. A.; CORRÊA, J. A. M. Joint synthesis of zeolite A-LDH from mineral industry waste. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 163-168, 2018.

SINGH, R.; GAUTAM, N., MISHRA, A.; GUPTA, R. Heavy metals and living systems: An overview. **Indian Journal of Pharmacology**, v. 43, n. 3, p. 246-253, 2011.

SKERFVING, Staffan; BERGDAHL, Ingvar A. Lead. In: NORDBERG, Gunnar F.; FOWLER, Bruce A.; NORDBERG, Monica (org.). *Handbook on the Toxicology of Metals*. 4. ed. Elsevier, 2015. p. 911–967.

SOLTANI, R.; PELALAK, R.; PISHNAMAZI, M.; MARJANI, A.; ALBADARIN, A. B.; SARKAR, S. M.; SHIRAZIAN, S. A novel and facile green synthesis method to prepare LDH/MOF nanocomposite for removal of Cd(II) and Pb(II). **Scientific Reports**, v. 11, 1609, 2021.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018.

SOROURADDIN, S. M.; FARAJZADEH, M. A.; OKHRAVI, T. Cyclohexylamine as extraction solvent and chelating agent in extraction and preconcentration of some heavy metals in aqueous samples based on heat-induced homogeneous liquid-liquid extraction. **Talanta**, v. 175, p. 359–365, 2017.

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DE DEUS, W. B. Poluição do meio ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. **Acta Biomedica Brasiliensia**, v. 9, n. 3, p. 95-106, 2018.

STARUKH, G.; ROZOVIK, O.; ORANSKA, O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, p. 1-10, 2016.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H.; Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminant from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TANG, X.; ZHENG, H.; TENG, H.; SUN, Y.; GUO, J.; XIE, W.; YANG, Q.; CHEN, W. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 4, p. 1733–1748, 2016.

TAŞAR, Ş; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1018-1026, 2014.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TRAN, H. N.; LIN, C. C.; CHAO, H. P. Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 36–45, 2018a.

TRAN, H. N.; LIN, C. C.; WOO, S. H.; CHAO, H. P. Efficient removal of copper and lead by Mg/Al layered double hydroxides intercalated with organic acid anions: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Applied Clay Science**, v. 154, p. 17–27, 2018b.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 322-336, 2017.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TUNDISI, J. G. Recursos hídricos no futuro: Problemas e soluções. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 7–16, 2008.

TZABAR, N.; BRAKE, H. J. M. Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on comercial activated carbons and polyvinylidene chloride. **Adsorption**, v. 22, p. 901-914, 2016.

VALAVANIDIS, A.; VLAHOGIANNI, T.; DASSENAKIS, M.; SCOULLOS, M. Molecular biomarkers of oxidative stress in aquatic organisms in relation to toxic environmental pollutants. **Ecotoxicity and Environmental Safety**, v. 64, n. 2, p. 178-189, 2006.

VALENCIA, C. A. V. 116 f. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

VALIKI, M.; DENG, S.; CAGNETTA, G.; WANG, W.; MENG, P.; LIU, D.; YU, G. Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 224, p. 373-387, 2019.

VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. Dynamic and statis adsorption and desorption of Hg (II) ions on chitosan membranes and spheres. **Water Research**, v. 40, n. 8, p. 1726-1734, 2006. World Water Development Report (WWDR), 2017. Disponível em: <https://www.unido.org/sites/default/files/2017-03/UN_World_Water_Development_Report_-_Full_0.pdf> Acesso em: 18 set. 2019.

WALTON, K. L.; GHOSH, T. K.; VISWANATH, D. S.; LOYALKA, S. K.; TOMPSON, R. V. Adsorption of iodine on graphite in High Temperature Gas-Cooled Reactor systems: A review. **Progress in Nuclear Energy**, v. 73, p. 21–50, 2014.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 1-18, 2020b.

- WANG, Q.; WANG, B.; LEE, X.; LEHMANN, J.; GAO, B. Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and Ph. Science of The Total Environment, v. 634, p. 188-194, 2018.
- WANG, Z.; TAN, K.; CAI, J.; HOU, S.; WANG, Y.; JIANG, P.; LIANG, M. Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 388–394, 2019.
- WANG, Z.; ZHANG, L.; FANG, P.; WANG, LU.; WANG, W. Study of simultaneous removal of dye and heavy metal ions by NiAl-Layered Double Hydroxide films. *ACS Omega*, v. 5, p. 21805-21814, 2020a.
- WU, D.; WANG, Y.; LI, Y.; WEI, Q.; HU, L.; YAN, T.; FENG, R.; YAN, L.; DU, B. Phosphorylated chitosan/CoFe₂O₄ composite for the efficient removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution: Adsorption performance and mechanism studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 181–188, 2019.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 1–8, 2009.
- XU, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; LOU, Z.; XU, X.; WANG, X. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, v. 195, p. 351–364, 2018.
- XUE, S.; XIAO, Y.; WANG, G.; FAN, J.; WAN, K.; HE, Q.; GAO, M.; MIAO, Z. Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe₂O₃ nanoparticles with oxidized humic acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 616, p. 1-9, 2021.
- YANEVA, Z. L.; GEORGIEVA, N. V. Insights into Congo Red adsorption on agro-industrial materials – Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies: A review. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 127-146, 2012.
- YANG, F.; ZHANG, S.; SUN, Y.; TSANG, D. C. W.; CHENG, K.; OK, Y. S. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 665-673, 2019.
- YANG, Q.; CUI, P.; LIU, C.; FANG, G.; HUANG, M.; WANG, Q.; ZHOU, Y.; HOU, H.; WANG, Y. In situ stabilization of the adsorbed Co²⁺ and Ni²⁺ in rice straw biochar based on LDH and its reutilization in the activation of peroxydisulfate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 416, p. p. 1-11, 2021.
- YU, D.; WANG, Y.; WU, M.; ZHANG, L.; WANG, L.; NI, H. Surface functionalization of cellulose with hyperbranched polyamide for efficient adsorption of organic dyes and heavy metals. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 774–783, 2019.

YU, Q.; ZHENG, Y.; WANG, Y.; SHEN, L.; WANG, H.; ZHENG, Y.; HE, N.; LI, Q. Highly selective adsorption of phosphate by pyromellitic acid intercalated ZnAl-LDHs: Assembling hydrogen bond acceptor sites. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 809-817, 2015.

YU, S.; WANG, X.; CHEN, Z.; WANG, J.; WANG, S.; HAYAT, T.; WANG, X. Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 111-120, 2017.

YUREKLI, Y. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 53-64, 2016.

ZAHOOR, M. Effect of agitation speed on adsorption of imidacloprid on activated carbon. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 33, n. 3, p. 305-312, 2011.

ZANIN, E.; SCAPINELLO, J.; OLIVEIRA, M. DE; RAMBO, C. L.; FRANCESCON, F.; FREITAS, L.; MELLO, J. M. M. DE; FIORI, M. A.; OLIVEIRA, J. V.; DAL MAGRO, J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 194-200, 2017.

ZEFERINO, L. F.; GAUBEUR, I.; SUÁREZ-IHA, M. E. V; FREITAS, P. A. M. Adsorption of 5.5'-Disulfonicindigotin (5.5'-DI) onto Green Coconut Fiber (*Cocos nucifera* L.): Kinetic and Isotherms. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 4, p. 37-52, 2014.

ZHANG, S.; SHI, Q.; CHRISTODOULATOS, C.; MENG, X. Lead and cadmium adsorption by electrospun PVA/PAA nanofibers: Batch, spectroscopic, and modeling study. **Chemosphere**, v. 233, p. 405-413, 2019.

ZHANG, X.; DOU, Y.; GAO, C.; HE, C.; GAO, J.; ZHAO, S.; DENG, L. Removal of Cd(II) by modified maifanite coated with Mg-layered double hydroxides in constructed rapid infiltration systems. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 951-962, 2019.

ZHANG, X.; YAN, L.; LI, J.; YU, H. Adsorption of heavy metals by L-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 562, p. 149-158, 2020.

ZHAO, D.; SHENG, G.; HU, JUN.; CHEN, C.; WANG, X. The adsorption of Pb(II) on Mg₂Al layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 167-174, 2011.

ZHOU, H.; JIANG, Z.; WEI, S. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 29-37, 2018.

ZHU, Y.; FAN, W.; ZHOU, T.; LI, X. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 678, p. 253-266, 2019.

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

APÊNDICE A – ESPECIAÇÃO DE CHUMBO A 50 mg.L⁻¹ OBTIDA A PARTIR DO SOFTWARE HYDRA & MEDUSA

