



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MILENA GABRIELA NUNES DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS
UTILIZANDO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E ALUMÍNIO COMO ADSORVENTE**

Recife

2022

MILENA GABRIELA NUNES DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS
UTILIZANDO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E ALUMÍNIO COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro(a) Químico(a).

Orientadora: Prof^a Dr^a Otidene Rossiter Sá da Rocha

Coorientador: Ramon Vinícius Santos de Aquino

Recife
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Milena Gabriela Nunes da.

Estudo cinético de adsorção de corantes alimentícios utilizando óxido misto de zinco e alumínio como adsorvente / Milena Gabriela Nunes da Silva. - Recife, 2022.

53 p. : il., tab.

Orientador(a): Otidene Rossiter Sá da Rocha

Coorientador(a): Ramon Vinícius Santos de Aquino

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

1. Adsorção. 2. Calcinação. 3. Cinética. 4. Corantes. 5. HDL. I. Rocha, Otidene Rossiter Sá da. (Orientação). II. Aquino, Ramon Vinícius Santos de. (Coorientação). III. Título.

660 CDD (22.ed.)

MILENA GABRIELA NUNES DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS
UTILIZANDO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E ALUMÍNIO COMO ADSORVENTE.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para obtenção do título de
Engenheiro(a) Químico(a).

Aprovado em: 08/11/2022.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. 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

DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho aos meus pais,
um dia espero retribuir tudo o que já fizeram e fazem por mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui, por estar sempre comigo, ter me dado forças e resiliência em momentos que achei que não ia conseguir, me mostrando que tudo acontece no momento certo.

Agradeço aos meus pais, Cileide Maria e Sérgio Nunes, por serem meus pilares e a base de tudo, por terem me ensinado as maiores lições da vida, pelo amor incondicional e desde a infância me mostrarem a importância dos estudos, proporcionando uma educação de qualidade. Por terem me deixado alçar voos quando precisei ir em busca dos meus objetivos, mesmo que para isso fosse preciso mudar de cidade aos 17 anos.

Agradeço à toda minha família, tios, tias, primos e primas, por todo o apoio, confiança e vibrarem com minhas conquistas. Aos meus avôs (*in memoriam*), e em especial, às minhas avós, Maria (*in memoriam*) e Damiana, mulheres guerreiras que eu tive a sorte de ter comigo, por todo o amor e cuidado, por me ensinarem a olhar o mundo com positividade para colher coisas boas e nunca duvidar do meu potencial.

Agradeço ao meu namorado, Robson Lima, por todo o companheirismo desde o primeiro período de faculdade, pelo crescimento juntos e apoio contínuo, por estar presente em tantos momentos especiais da minha vida e por sempre vibrarmos um com a vitória do outro.

Agradeço aos amigos que fiz ao longo da graduação, especialmente ao meu grupo do curso de Engenharia Química: Débora Maria, Eduarda Fernandes, João Tavares, Mirelly Carla, Maurício Fábio e Jonatas Rafael, que estiveram comigo durante toda a jornada universitária nos momentos bons ou ruins, nas conquistas e nos desesperos cotidianos, um sempre apoiando o outro. Tenho certeza que estão se tornando profissionais maravilhosos, a faculdade não seria a mesma sem vocês.

A todos os pesquisadores que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Engenharia de Alimentos e Ambiental (LEA) da UFPE que cooperaram para o meu crescimento. À professora Otidene Rossiter de Sá pela orientação, apoio e oportunidade em trabalhar no laboratório no decorrer da graduação. A Ramon Vinícius, pela coorientação, por ser essencial na consolidação desse trabalho, por todo direcionamento, suporte e aprendizado ao longo dos anos de pesquisa. À Debora pelo companheirismo na execução dos experimentos. Ao professor Mohand Benachour pelo auxílio, paciência e disponibilidade durante a iniciação científica.

À UFPE pela oportunidade em cursar Engenharia Química, ao corpo docente do CTG, especialmente do DEQ e área 2, por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos ao longo da graduação. Aos membros da banca, ao professor Jorge Vinícius que juntamente com o professor Mohand Benachour aceitaram dar contribuições ao projeto.

Ao Grupo Iquine, por proporcionar minha inserção no mercado de trabalho e em especial ao time de Produto, pelo aprendizado diário e trabalho em equipe.

A todos os amigos que mesmo quando longe, se fazem perto, em especial à Maria Clara, Rafaela Maia, Gerciane Ramos e Maria Eduarda. A Daniela Patrícia e Leonardo Thomphson pela parceria que se iniciou na faculdade, mas que quero levar comigo. Às minhas flatmates, Luana e Gabriela, por todo apoio, conversas e disponibilidade em ajudar.

A todos que não mencionei, mas que contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional ao longo da jornada, muito obrigada!

RESUMO

A poluição dos corpos hídricos por contaminantes recalcitrantes e de difícil tratamento como os corantes é um problema que tem se agravado nas últimas décadas, tendo em vista o rápido crescimento urbano e industrial. Neste trabalho, foi estudada a remoção dos corantes alimentícios Amarelo Tartrazina (TT) e Verde Rápido (VR) em solução, em ensaios monocomponente, utilizando a adsorção com adsorventes à base de hidróxido duplo lamelar (HDL). O ZnAl-HDL foi sintetizado através da técnica de coprecipitação e em seguida, com o intuito de melhorar características inerentes, submeteu-se o material a um processo de calcinação à 600°C. Análises de caracterização de difração de raio X (DRX), termogravimetria (TG-DTG) e ponto de carga zero foram realizadas. O DRX do produto calcinado (C-ZnAl-HDL) mostrou picos correspondentes ao ZnO e $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$, diferentes da estrutura original semelhante a hidrotalcita. No estudo comparativo, o C-ZnAl-HDL indicou um percentual de remoção maior para ambos os corantes (TT: 39,4% e VR: 99,5%), comparados ao precursor ZnAl-HDL (TT: 26,3% e VR: 63,6%). A partir do estudo de pH, foi definido o pH 3 para seguimento dos experimentos, dado que foi o pH ótimo para a remoção do corante TT, enquanto o corante VR não sofreu influência da variação de pH. A dosagem de adsorvente foi determinada em 0,4 g.L⁻¹ e 0,3 g.L⁻¹ para os corantes TT e VR, respectivamente. Foi realizado o estudo cinético para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula de Webber-Morris. Entre esses, o modelo de Elovich exibiu o melhor ajuste, com maiores valores do coeficiente de determinação R² (TT: 0,961; 0,934; 0,965 e VR: 0,927; 0,943; 0,959), além de menores de qui quadrado (χ^2) e soma quadrática dos resíduos (RSS) em relação aos demais modelos nas diferentes concentrações iniciais dos corantes (0,12 mM; 0,24 mM; 0,36 mM), respectivamente. Por fim, a etapa de difusão intrapartícula, não foi considerada a limitante no processo.

Palavras-chaves: Adsorção; Calcinação; Cinética; Corantes; HDL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula do corante alimentício Amarelo Tartrazina.	17
Figura 2 - Molécula do corante alimentício Verde Rápido FCF.	18
Figura 3 - Representação de estrutura de HDL.	23
Figura 4 - Análises TG e DTG para o adsorvente precursor ZnAl-HDL.	31
Figura 5 - Difratoograma de Raio X (DRX) para ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL.	32
Figura 6 - Ponto de Carga Zero para os adsorventes ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL.	34
Figura 7 - Percentual de remoção dos corantes TT e VR utilizando o ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL como adsorventes, respectivamente (Condições experimentais - Concentração Inicial dos corantes: 100 mg.L ⁻¹ ; Dose de Adsorvente: 1 g.L ⁻¹ ; pH natural; Tempo: 240 min).	35
Figura 8 - Percentual de remoção dos corantes TT (a) e VR (b) nos diferentes pH inicial da solução (Condições experimentais - Concentração Inicial dos corantes: 100 mg.L ⁻¹ ; Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 1 g.L ⁻¹ ; Tempo: 240 min).	36
Figura 9 - Capacidade adsortiva e percentual de remoção para os corantes TT (a) e VR (b) de acordo com a concentração (dosagem) de adsorvente C-ZnAl – HDL (Condições experimentais – Concentração inicial dos corantes: 100 mg.L ⁻¹ ; pH 3; Tempo: 240 min).	38
Figura 10 - Capacidade adsortiva ao longo do tempo para os corantes TT (a) e VR (b) nas diferentes concentrações iniciais (0,12 mM; 0,24 mM; 0,36 mM) (Condições experimentais: pH 3, Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 0,4 g.L ⁻¹ (TT) e 0,3 g.L ⁻¹ (VR)).	39
Figura 11 - Ajustes não lineares para os modelos cinéticos PPO, PSO e Elovich para os corantes (a) TT: 0,12 mM; (b) TT: 0,24 mM; (c) TT: 0,36 mM; (d) VR:0,12 mM; (e) VR:0,24 mM; (f) VR: 0,36 mM (Condições experimentais: pH 3, Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 0,4 g. L ⁻¹ (TT) e 0,3 g.L ⁻¹ (VR)).	40
Figura 12 - Ajustes lineares do modelo de Difusão Intrapartícula (Webber-Morris) para os corantes TT (a) e VR (b) nas diferentes concentrações iniciais (0,12 mM; 0,24 mM; 0,36 mM) (Condições experimentais: pH 3, Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 0,4 g.L ⁻¹ (TT) e 0,3 g.L ⁻¹ (VR)).	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados obtidos nos ajustes cinéticos dos modelos de PPO; PSO e Elovich.....	41
Tabela 2 - Dados obtidos para o modelo de Difusão Intrapartícula.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHDL – Hidróxido Duplo Lamelar Calcinado;

DTG – Termogravimetria Derivada;

DRX – Difração de Raio X;

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar;

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável;

ONU – Organização das Nações Unidas;

PCz – Ponto de carga zero;

POPs – Poluente orgânicos persistentes;

PPO – Pseudo-primeira ordem;

PSO – Pseudo-segunda ordem;

TG – Termogravimetria;

TT – Amarelo Tartrazina;

VR – Verde Rápido FCF;

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0 – Concentração inicial [mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1}];

C_f – Concentração final [mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1}];

k_n – Taxa constante do modelo cinético pseudo-n-ésima ordem;

k_1 – Constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem [min^{-1}];

k_2 – Constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$];

k_{dif} – Taxa de difusão intrapartícula [$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ou $\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$];

q_e – Capacidade adsortiva (quantidade de soluto adsorvido no adsorvente) no equilíbrio [mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}];

q_t – Capacidade adsortiva (quantidade de soluto adsorvido no adsorvente) em determinado tempo t [mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}];

R^2 - Coeficiente de determinação;

RSS – Soma quadrática dos resíduos;

A^n - Ânion interlamelar;

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de Alumínio Nonahidratado;

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$ – fórmula molecular do corante Amarelo Tartrazina;

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$ – fórmula molecular do corante Verde Rápido;

C-ZnAl-HDL – Material calcinado obtido através de Hidróxido Duplo Lamelar de zinco e alumínio;

M^{2+} - Cátions metálicos bivalentes;

M^{3+} - Cátions metálicos trivalentes;

Na_2CO_3 – Carbonato de Cálcio;

NaOH – Hidróxido de Sódio;

ZnAl-HDL – Hidróxido Duplo Lamelar de Zinco e Alumínio;

ZnAl_2O_4 – Aluminato de Zinco;

$\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$ – Óxido de Zinco Alumínio;

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de Zinco Hexahidratado;

ZnO – Óxido de Zinco.

α – taxa de adsorção;

β – constante de dessorção;

χ^2 - Qui quadrado;

% - Percentual;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. POLUIÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS	15
2.2. CORANTES	16
2.2.1. Amarelo Tartrazina.....	17
2.2.2. Verde Rápido FCF	18
2.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	19
2.3.1. Adsorção.....	19
2.3.1.1. <i>Fatores que podem impactar na adsorção dos corantes.....</i>	<i>20</i>
2.3.1.2. <i>Adsorventes.....</i>	<i>21</i>
2.3.1.3. <i>Cinética de adsorção.....</i>	<i>24</i>
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. OBTENÇÃO DO ADSORVENTE.....	27
3.1.1. Síntese do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL).....	27
3.1.2. Calcinação de HDL.....	28
3.2. CARACTERIZAÇÃO.....	28
3.3. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	29
3.3.1. Estudo comparativo do precursor e material calcinado	29
3.3.2. Estudo de pH.....	29
3.3.3. Estudo de dose de adsorvente	30
3.3.4. Cinética de adsorção.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. CARACTERIZAÇÃO.....	31
4.2. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	34
4.2.1. Estudo comparativo do HDL precursor e do produto calcinado.....	34
4.2.2. Estudo de pH.....	36
4.2.3. Estudo de dose de adsorvente	37
4.3. ESTUDO CINÉTICO.....	38
5. CONCLUSÃO.....	43
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

As mudanças ambientais provocadas por ações humanas têm atingido níveis preocupantes. Nas últimas décadas, o problema da poluição ambiental tem se agravado, sendo apontado como uma das maiores questões da sociedade moderna, o que torna o assunto um interesse público. Entre os tipos de poluição, a contaminação hídrica por poluentes orgânicos persistentes (POPs) como os corantes, que apresentam alta resistência química, pode ser destacada (IGHALO *et al.*, 2022; WAGNER *et al.*, 2021; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Sabe-se que o uso de corantes sintéticos tem se difundido ao redor do mundo. Anualmente, há uma produção de cerca de 7×10^5 toneladas desses compostos químicos, e destas 7×10^4 toneladas/ano são descartadas pelos diferentes tipos de indústrias (têxteis, alimentícias, papel e outras) (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013). Entre esses, os corantes alimentícios não apresentam valor nutricional, mas servem para tornar os alimentos mais atrativos aos olhos do consumidor, pois a aparência é um aspecto significativo para este tipo de produto (SHARMA, MCKONE; MARKOW, 2010).

Apesar do consumo em pequenas concentrações dos corantes alimentícios não ser prejudicial à saúde humana, sua presença em efluentes é considerada preocupante para a biota aquática por afetar o processo simbiótico, ao diminuir a atividade fotossintética através da coloração intensa nas águas residuais. Além disso, o consumo humano de águas contaminadas com corantes pode provocar desde reações alérgicas simples a efeitos carcinogênicos em razão da bioacumulação desses no organismo (SHI *et al.*, 2022; STATE *et al.*, 2022; VARGAS *et al.*, 2012).

Em virtude do caráter recalcitrante e baixa biodegradabilidade dessas substâncias, há uma dificuldade do tratamento dos efluentes contendo corantes a partir de métodos convencionais. Inúmeras estratégias para a remoção de corantes em efluentes vêm sendo estudadas, como degradação fotocatalítica, oxidação eletroquímica, troca iônica, separação por membrana, descoloração microbiana, coagulação e floculação. Contudo essas tecnologias podem apresentar limitações, como a grande necessidade de energia, geração de contaminação secundária com subprodutos nocivos, entre outros (ABDULHAMEED *et al.*, 2022; SHI *et al.*, 2022; DAUD *et al.*, 2019).

Nessa perspectiva, a adsorção surge como uma técnica para o tratamento de efluentes industriais, com vantagens significativas quanto ao ponto de vista econômico e ambiental,

devido à facilidade de manuseio, ao design simples, ao baixo custo, possibilidade de uso com diferentes adsorventes e recuperação (ABDULHAMEED *et al.*, 2022; SHI *et al.*, 2022; DAUD *et al.*, 2019; SÁ; CUNHA; NUNES, 2013; DOTTO; PINTO, 2011). Para a implementação da adsorção no tratamento de efluentes, a natureza do material adsorvente que será usado é importante, visto que esse é um dos parâmetros que afeta diretamente a eficácia do processo (MOMINA; AHMAD, 2022; FARGHALI *et al.*, 2022; JIA; LIU, 2019).

Os denominados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais que vêm apresentando um potencial uso industrial, atuando como adsorventes, catalisadores, trocadores de íons, entre outros. Os mesmos, têm recebido certa atenção da comunidade científica e sido alvos de pesquisas (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013). Esses compostos são similares a hidrotalcita, uma argila aniônica, e contêm propriedades relevantes, como estrutura lamelar, capacidade de tamponamento ácido-básico e alta área superficial. A estrutura pode ser representada pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH^-)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, em que M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos bivalentes e trivalentes, A^{n-} é o ânion da camada interlamelar e x é a razão do metal trivalente $n(M^{3+})/(n(M^{2+}) + n(M^{3+}))$ que pode apresentar valores variados, em geral entre 0,25 e 0,33 (DAUD *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2018; CREPALDI; VALIM, 1998).

Contudo, vem sendo reportado na literatura que a capacidade de adsorção de HDLs convencionais é limitada, sendo necessário fazer modificações nesse tipo de adsorvente para o alcance de um maior desempenho (DAUD *et al.*, 2019; HASSANI *et al.*, 2017). Uma das opções utilizadas é o tratamento térmico, em que a calcinação de HDL pode levar à formação de óxidos mistos, com pequeno tamanho de partícula, alta área de superfície e elevado volume de poros. Além disso, podem exibir um comportamento denominado efeito de memória, que promove a reconstrução da estrutura lamelar do HDL quando derivado calcinado é posto em solução aquosa. Este efeito provoca a intercalação de ânions hidróxidos ou outros, uma vez que estão presentes no meio, proporcionando em princípio uma provável reciclagem do material adsorvente ao longo do próprio processo adsorptivo (HUANG *et al.*, 2022; JIMÉNEZ – LOPES *et al.*, 2021; HASSANI *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2013; SETTI; JOUINI; DERRICHE, 2010; YANG *et al.*, 2005).

Com o propósito de determinar a taxa do processo de adsorção, que se relaciona com a capacidade adsorptiva do adsorvente no equilíbrio e em determinado período de tempo, é importante a realização de estudos cinéticos. Em geral, dois modelos são utilizados e comparados em trabalhos que abordam o tema (NAZIR *et al.*, 2022; MUNONDE *et al.*, 2022; YADAV; DASGUPTA, 2022; MIAO *et al.*, 2021; JIA; LIU, 2019; MOSSOUT *et al.*, 2018),

as denominadas leis de velocidade de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), principalmente após popularização originada por Ho e McKay (1999) (SIMONIN, 2016). De modo alternativo, a equação de Elovich, também vem sendo muito usada para descrever a cinética (TSENG; TRAN; HUANG, 2022). Além desses, o modelo de difusão intrapartícula surge em complemento aos demais, com o intuito de compreender a etapa determinante do processo (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Desse modo, o trabalho tem como objetivo realizar um estudo cinético de adsorção dos corantes alimentícios Amarelo Tartrazina (TT) e Verde Rápido FCF (VR) utilizando um óxido misto como adsorvente, obtido por meio da calcinação de hidróxidos duplos lamelares (ZnAl-HDL).

Além disso, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Realizar a síntese de adsorvente à base de ZnAl-HDL utilizando o carbonato (CO_3^{2-}) como ânion de compensação na estrutura interlamelar;
- Calcinar o adsorvente sintetizado para formação de um óxido misto;
- Caracterizar os materiais sintetizados (precursor e calcinado) por meio de análises de difração de raios X (DRX) e ponto de carga zero (PCz), além de realizar a análise termogravimétrica (TG-DTG) do precursor;
- Realizar estudo comparativo de tipo de adsorvente, pH e dose de adsorvente para ambos os corantes;
- Fazer estudo cinético de adsorção dos corantes TT e VR com ajuste nos modelos de PPO, PSO, Elovich e Difusão Intrapartícula (Webber-Morris).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. POLUIÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS

Os efluentes lançados sem tratamento nos corpos hídricos afetam negativamente a qualidade da água. Além disso, o consumo excessivo provocado pela crescente industrialização, acarreta um significativo estresse hídrico, que por consequência impacta direta e indiretamente os seres vivos e o planeta como um todo (BELHAJJIA *et al.*, 2021).

Entre os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU publicados em 2012, dois se conectam diretamente com a questão hídrica: ODS 6 (Água Potável e Saneamento) que visa garantir a gestão sustentável e disponibilidade da água, assim como o saneamento para todos, e ODS 14 (Vida na água) que propõe a conservação e uso sustentável

de corpos hídricos, como oceanos e mares. O sucesso desses ODS contribui para o progresso de muitos outros relacionados a meio ambiente, saúde, educação e economia. Assim, é imprescindível encontrar com agilidade tecnologias e métodos que preservem, protejam, descontaminem e reparem a água (LUSTENBERGER; CASTRO-MUÑOS, 2022; STOKAL; KROEZE, 2020).

As indústrias estão entre as maiores fontes poluidoras dos corpos hídricos. Os efluentes das fábricas de produtos alimentícios contêm uma alta carga de corantes em sua composição, usados principalmente com a finalidade de melhorar a percepção do consumidor por meio do apelo visual com cores mais atrativas. Estes corantes presentes nas águas residuais contaminam as fontes receptoras, diminuem a transparência da água e a reaeração natural, provocando a redução do oxigênio dissolvido. Assim como, podem provocar reações letais, genotoxidade ou microtoxicidade em organismos aquáticos devidos aos alérgenos na composição (SHI *et al.*, 2022; BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA *et al.*, 2020).

2.2. CORANTES

No geral, os corantes são classificados em natural ou sintético. Os naturais são obtidos diretamente da natureza, isto é, através de plantas, invertebrados, minerais sem modificação da estrutura molecular, enquanto os sintéticos são quimicamente derivados de compostos inorgânicos ou orgânicos (BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA *et al.*, 2020).

A coloração de alimentos não é um fenômeno novo, sendo um processo comum desde a Antiguidade. A história evidencia que diferentes sais inorgânicos coloridos, porém tóxicos, como o sulfato de cobre, sulfeto de mercúrio e cromato de chumbo foram utilizados com a finalidade de melhorar a aparência de uma variedade de alimentos (SHARMA MCKONE; MARKOW, 2010).

Em meados de 1800, o químico inglês Wiliam Perkin produziu o primeiro corante orgânico sintético a partir do alcatrão de carvão. Essa descoberta revolucionou o uso de corantes alimentícios, contudo também introduziu potenciais problemas de saúde à sociedade (SHARMA; MCKONE; MARKOW, 2010).

Dentre os corantes alimentícios, pode-se citar o Amarelo Tartrazina e o Verde Rápido FCF, os quais serão alvos de estudo neste trabalho.

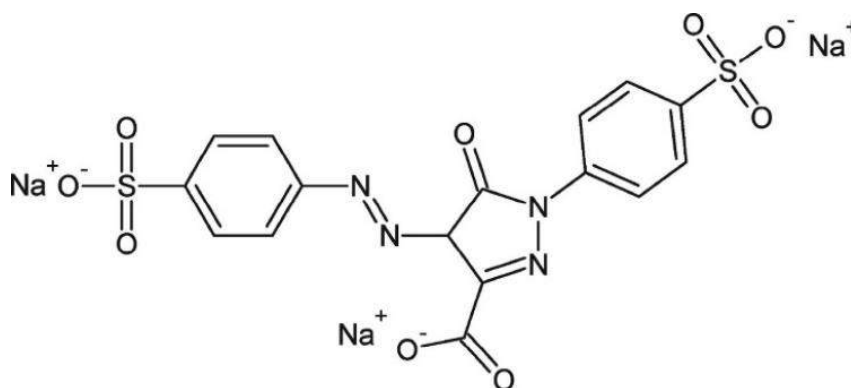
2.2.1. Amarelo Tartrazina

O corante Amarelo Tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$), denominado de *Yellow 5*, assim como também é conhecido por *E102*, *Acid Yellow 23* e *Food Yellow 4*, pertence ao grupo de azocorantes e apresenta estrutura molecular aniônica composta por três ânions, conforme a Figura 1 (FIORITO *et al.*, 2022; JAIPAL *et al.*, 2022; MATSUOKA *et al.*, 2022; SOUZA *et al.*, 2018).

O mesmo é amplamente usado na indústria alimentícia, conferindo uma cor vibrante com o intuito de tingir doces, chicletes, geléias, refrigerantes, sucos, entre outros, além disso podem ser usados em medicamentos e cosméticos (SOUZA *et al.*, 2018; GUPTA *et al.*, 2011; MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007). Este corante exibe uma estrutura molecular aniônica (FIORITO *et al.*, 2022; JAIPAL *et al.*, 2022).

Nos últimos anos, esse derivado nitroso tem sido alvo de pesquisas da comunidade científica, visto que quando ultrapassam o limite aceitável do corpo humano, podem trazer sérios problemas a saúde e provocam reações alérgicas como asma e urticária, dermatite atópica, dor de cabeça, intolerâncias alimentares, diarreia. Além disso, alguns autores estudam sobre efeitos mutagenéticos e carcinogênicos desse corante (ZHANG *et al.*, 2022; SOUZA *et al.*, 2018; GUPTA *et al.*, 2011; MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007).

Figura 1 - Molécula do corante alimentício Amarelo Tartrazina.



Fonte: Dehkordi; Farhadian; Ghasemi (2021).

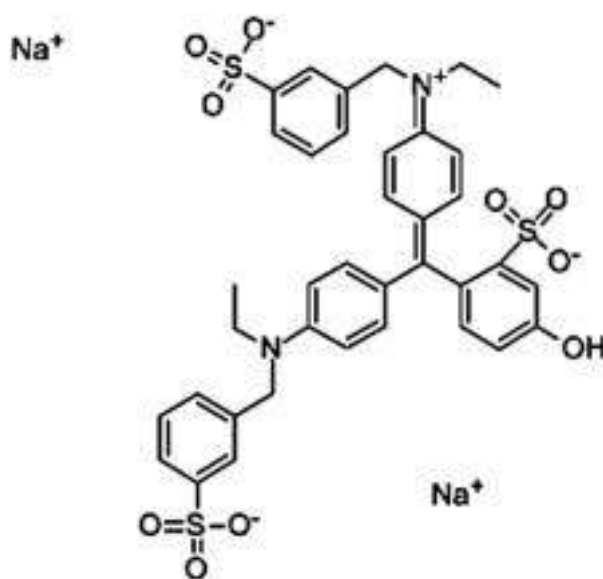
2.2.2. Verde Rápido FCF

O corante Verde Rápido FCF ($C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$), conhecido como Fast Green FCF ou Food Green 3, é um aditivo alimentar do grupo trifenilmetano utilizado para colorir alimentos, bebidas e outros materiais (LIU *et al.*, 2021), cuja estrutura é representada pela Figura 2. Quanto a carga da molécula de corante Verde Rápido, pode ser considerada como aniônico (POORALHOSINI *et al.*, 2017; KOLI, 2014), no entanto Matsuoka *et al.* (2022) destaca o caráter anfótero da molécula devido aos três ânions e mono cátion presente.

Possui coloração brilhante verde marinho intensa, difícil de ser removida. Esse composto é um alérgeno para os seres humanos e pode provocar irritação nos olhos, pele e no trato respiratório, além de ter efeitos carcinogênicos. Também pode inibir a liberação de neurotransmissores no sistema nervoso tanto humano, quanto animal (MITTAL; KAUR; MITTAL, 2009).

Nos Estados Unidos juntamente com outros países, o corante Verde Rápido é autorizado, enquanto o uso é proibido na União Europeia (VIEIRA; PÉREZ-GÁLVEZ; ROCA, 2019).

Figura 2 - Molécula do corante alimentício Verde Rápido FCF.



Fonte: Li *et al.* (2015)

2.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Nos últimos anos, têm-se notado um aumento da poluição dos corpos hídricos causada pela ação antrópica. Como ressaltado anteriormente, os corantes se destacam por ser um dos principais contaminantes industriais. Quando liberados na água sem tratamento prévio, os corantes podem trazer efeitos adversos tanto para os organismos aquáticos quanto para os seres humanos. Esses compostos apresentam alta resistência à degradação por causa da estrutura química complexa e se mostram estáveis em diferentes condições, como digestão anaeróbica, calor e luz, além de apresentar baixa biodegradabilidade (FARGHALI *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2019).

Para o tratamento desse tipo de efluente, diferentes técnicas podem ser utilizadas. Entre essas, pode-se citar a oxidação química, coagulação-floculação, processo por separação de membrana, precipitação química, troca iônica, degradação microbiana aeróbia e anaeróbia, adsorção, degradação fotocatalítica e outros. Cada um desses métodos, apresentam vantagens e desvantagens, assim como limitações inerentes (BELHAJJIA *et al.*, 2021; YAGUB *et al.*, 2014). Neste trabalho, o processo de adsorção é destacado para o tratamento dos corantes alimentícios em questão.

2.3.1. Adsorção

A adsorção é um dos métodos utilizados para o tratamento de água e esgoto. Em geral, apresenta baixo custo, reduzido consumo de energia, simplicidade do projeto, flexibilidade e facilidade de operação. Baseia-se em um processo de transferência de massa, em que um material sólido (adsorvente) pode remover de modo seletivo constituintes dissolvidos em solução, atraindo o soluto (adsorvato) para a sua superfície (FARGHALI *et al.*, 2022; KAUSAR *et al.*, 2018; YAGUB *et al.*, 2014).

O processo de adsorção de adsorvato no adsorvente ocorre segundo três etapas: difusão externa do filme que é o transporte das partículas a serem adsorvidas para a superfície exterior do adsorvente, difusão intrapartícula indicada pelo transporte do adsorvato da superfície externa para os poros e adsorção na superfície do adsorvente representada pela fixação do adsorvato à superfície interna do adsorvente (TAN; HAMEED, 2017).

A adsorção na superfície do adsorvente pode ocorrer tanto de forma química quanto física. A adsorção química ou quimissorção indica a formação de fortes associações químicas entre moléculas ou íons adsorvato à superfície adsorvente, ocorre geralmente devido à troca de elétrons e pode ser considerado um processo irreversível. Enquanto a adsorção física ou fisissorção se caracteriza por ligações intrapartículas fracas de Van der Waals, entre adsorvato e adsorvente, sendo um processo reversível (YAGUB *et al.*, 2014).

Além do mais, no decorrer do processo adsorptivo, alguns fatores podem apresentar interferência, como interação adsorvato/adsorvente, área de superfície e tamanho de partícula adsorvente, tempo de contato, pH e temperatura (YAGUB *et al.*, 2014).

2.3.1.1. Fatores que podem impactar na adsorção dos corantes

O pH da solução é um dos fatores que mais influenciam na capacidade e eficiência do adsorvente em tratamento de efluentes. Sabe-se que a variação do pH altera as propriedades da superfície e o grau de ionização da molécula adsorvente (AKDEMIR *et al.*, 2022; YAGUB *et al.*, 2014).

A capacidade de adsorção e o tipo de centros ativos da superfície é apontado pelo ponto de carga zero (pH_{pzc}). Este fator indica o pH em que a carga superficial é zero e geralmente é utilizado para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas de uma superfície. Por causa da existência de grupo funcional negativo, como OH^- , a adsorção de corante catiônico é favorecida em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, no entanto a adsorção de corante aniônico é proporcionada em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, em que a superfície do adsorvente fica positivamente carregada (AKDEMIR *et al.*, 2022; YAGUB *et al.*, 2014).

A concentração inicial do corante influencia de modo significativo na quantidade de corante a ser removido no processo de adsorção. O efeito da concentração inicial depende da relação direta entre a concentração do corante e os locais disponíveis presentes na superfície adsorvente. Na maioria dos casos, a porcentagem de remoção do corante é menor com a elevação da concentração inicial do corante, o que pode ocorrer por causa da saturação dos sítios ativos na superfície adsorvente. No entanto, um aumento na concentração pode acarretar também uma elevação na capacidade do adsorvente, gerada pela alta força motriz para a transferência de massa quando a concentração inicial do corante é maior (YAGUB *et al.*, 2014).

O efeito da dosagem de adsorvente é um parâmetro relevante para a determinação da capacidade adsorptiva de uma quantidade definida de adsorvente nas condições de operação. Em

geral, o percentual de remoção eleva com o aumento da dosagem do adsorvente, devido ao crescimento da quantidade de sítios de sorção existentes na superfície com o aumento da dose de material adsorvente (YAGUB *et al.*, 2014).

A investigação do efeito do tempo de contato apresenta elevada importância na avaliação da eficiência de adsorção, realização de estudos cinéticos e determinação do mecanismo de adsorção (AKDEMIR *et al.*, 2022). Além desses fatores, a natureza do material adsorvente é um importante aspecto a ser avaliado (MOMINA; AHMAD, 2022).

2.3.1.2. Adsorventes

Os materiais sólidos utilizados como adsorventes podem apresentar uma variedade de formas químicas e de estruturas geométricas de superfície. A escolha assertiva do adsorvente a ser utilizado no processo de adsorção é um fator vital para se ter uma boa eficiência. Por isso, é de suma importância encontrar candidatos a adsorventes de corantes com alta capacidade adsorptiva, além disso é interessante que sejam econômicos, ecologicamente corretos e com um consumo reduzido na descontaminação da água (FARGHALI *et al.*, 2022; JIA; LIU, 2019; CRINI *et al.*, 2018).

- **Carvão ativado**

Entre os inúmeros adsorventes para a remoção de contaminantes, o carvão ativado é um dos mais usados, por em geral apresentar bons resultados e remover diferentes tipos de contaminantes (CRINI, BADOT, 2008). Devido à sua grande capacidade adsorptiva, os carvões ativados comerciais são considerados adsorventes muito eficazes e esta propriedade se deve principalmente às suas características estruturais e à textura porosa do material que confere uma grande área de superfície, além disso sua natureza química que pode ser facilmente modificada por tratamento químico para variação de propriedades (CRINI *et al.*, 2018).

No entanto, a tecnologia de carvão ativado também apresenta desvantagens. O carvão ativado comercial é um material caro e não seletivo. Existem diferentes qualidades de carbono que variam não só em função da matéria-prima utilizada, mas também das condições de carbonização e da forma como a ativação é realizada (modo físico ou químico) (CRINI *et al.*, 2018). Diante disso, alguns tipos de adsorventes têm chamado a atenção da comunidade científica nas últimas décadas, como é o caso dos HDLs.

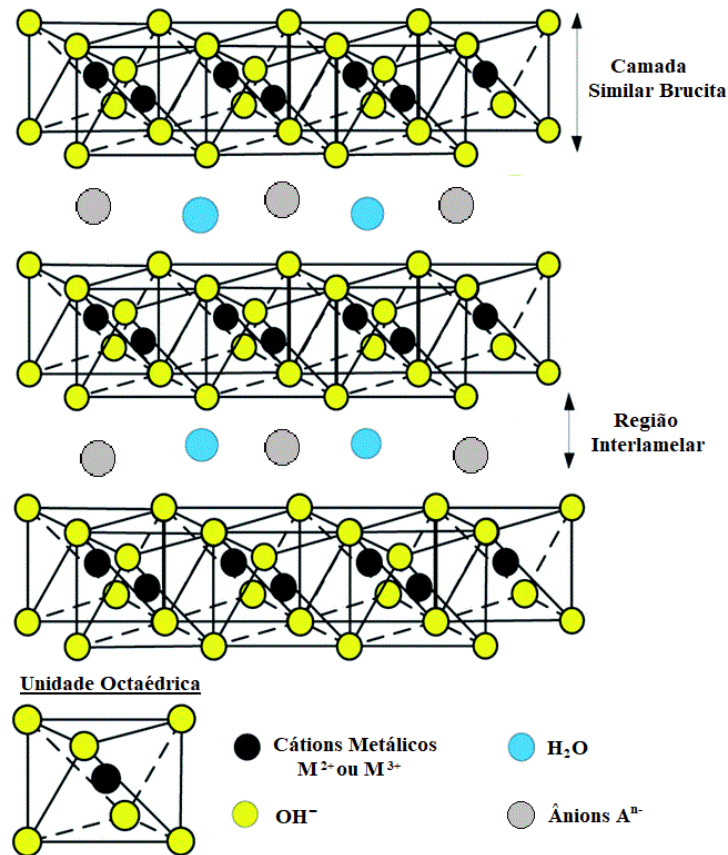
- **Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)**

Historicamente, a síntese dos HDLs foi originada em 1930 por Feitknecht, a partir da reação de soluções diluídas de sais metálicos com base. O termo “hidróxido duplo lamelar” refere-se à estrutura do composto, que tem dois cátions metálicos presentes na lamela. Na literatura, também pode-se referir a esse material como compostos do tipo hidrotalcita, que é uma argila aniônica natural com ânions carbonato intercalados entre as lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI; VALIM, 1998).

A camada com carga positiva presente na molécula é gerada pela substituição parcial de íons metálicos bivalentes (como Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) em trivalentes (como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+}) no composto inicial que tem semelhança com a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Desse modo, pode-se alegar que os HDLs são uma classe de argilas aniônicas nanoestruturadas, que consiste em um hidróxido de metal carregado positivamente, com contra-íons e moléculas de água presentes no domínio interlamelar. A presença desses ânions em conjunto com moléculas de água proporciona o empilhamento das camadas duplas de hidróxido (BALIARSINGH; PARIDA, PRADHAN, 2013; SANTOS *et al.*, 2013), como exibido na Figura 3.

A estrutura em camadas carregadas positivamente com alta área superficial, a boa permutabilidade aniônica, a elevada capacidade de troca íons, a porosidade, a alta estabilidade e a economia para a produção do material são propriedades significativas, que os tornam compostos com aplicações promissoras na remoção de poluentes em solução aquosa (FARGHALI *et al.*, 2022; HASSANI *et al.*, 2017).

Figura 3 - Representação de estrutura de HDL.



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2016)

- **Óxidos Mistos obtidos através de Hidróxidos Duplos Lamelares**

Vários estudos indicaram que os HDL calcinados promoveram uma maior capacidade de adsorção comparados a HDLs não calcinados. Quando o HDL é submetido ao processo de calcinação, com aquecimento à 400-600 °C, leva à perda de água e carbonato entre as camadas. Dessa forma, pode ser convertido a óxidos metálicos mistos, que exibem fina dispersão de cátions metálicos, um maior número de sítios ativos, alta área de superfície e sinergia entre os elementos, melhorando o desempenho adsorptivo. Uma propriedade relevante desses óxidos é o chamado efeito de memória, que ocorre quando o material calcinado de argilas aniônicas pode reconstruir a sua estrutura para as camadas originais, depois da adsorção de vários ânions (MITTAL, 2021; DAUD *et al.*, 2019; MIANDAD *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2016).

Esse efeito de memória proporciona a remoção de espécies aniônicas de solução, não apenas através de adsorção superficial nos sítios externos, mas também por

absorção/intercalação de ânions contaminantes ao longo do processo de regeneração nos sítios internos (SANTOS, 2016).

Em estudo realizado por El Gaini *et al.* (2009), o adsorvente MgAl-HDL calcinado promoveu uma boa eficiência na remoção do corante Índigo Carmim, e foi possível notar a recuperação da estrutura lamelar, assim como a intercalação do ânion orgânico. Além disso, em trabalho feito por SANTOS *et al.* (2017), resultados semelhantes foram obtidos, com maior capacidade adsorptiva para o HDL calcinado, sendo cerca de quatro vezes maior em relação ao precursor, no tratamento do corante ácido amarelo 42.

Em complemento aos fatores que influenciam na eficiência da adsorção como método de tratamento e também à natureza do material adsorvente, é relevante compreender a importância do estudo cinético para o processo adsorptivo.

2.3.1.3. Cinética de adsorção

As etapas que controlam a taxa do processo de adsorção podem ser determinadas por meio de modelos cinéticos (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016). A cinética de adsorção é geralmente representada por dois tipos de equações. A primeira se refere a um processo controlado pela difusão, ou seja, corresponde a equação de difusão intrapartícula junto com tratamentos elaborados de proposta recente. A segunda retrata o controle do processo pela reação de adsorção na interface líquido/sólido no adsorvente (SIMONIN, 2016).

Os modelos cinéticos usados para descrever a cinética de adsorção, em geral, incluem o modelo de PPO, PSO e Elovich (TSENG; TRAN; JUANG, 2022). O uso de modelos difusionais, como o de difusão intrapartícula de Weber-Morris, complementam os outros modelos e são utilizados com o intuito de compreender a etapa determinante no processo (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

- **Pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO)**

Os modelos de PPO e PSO, têm sido muito usados para descrever a taxa do processo de adsorção em interações líquido-sólidos, por meio da integração da equação geral, ilustrada pela Equação 1 (MOUSSOUT *et al.*, 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (1)$$

Em que q_e (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}) e q_t (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}) são a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e em um determinado tempo t , respectivamente. O k_n (min^{-1}) expressa a taxa constante do modelo cinético de pseudo- n -ésima ordem (MOUSSOUT *et al.*, 2018; INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016).

A equação da cinética de PPO foi proposta inicialmente por Lagergren ao fim do século XIX. A expressão para $n=1$ é denotada de acordo com a Equação 2 (MOUSSOUT *et al.*, 2018; SIMONIN, 2016).

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

Na Equação 2, k_1 (min^{-1}) é a constante da velocidade de adsorção do modelo de PPO. Integrando nas condições de limites: ($t = 0$, $q_t = 0$) e ($t = t$, $q_e = q_t$), obtêm-se a Equação 3 linearizada, na forma sugerida por Ho e MCKay (1999). Espera-se obter um gráfico $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t com inclinação negativa em diferentes concentrações (MOSSOUT *et al.*, 2018; INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016; SIMONIN, 2016).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

E reorganizando de forma não linear, encontra-se a Equação 4 (MOSSOUT *et al.*, 2018).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

O modelo cinético de PSO é representado pela Equação 5 obtido por meio da Equação 1 com $n=2$ (MOSSOUT *et al.*, 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Integrando nas condições de contorno ($q_t = q_e$, $t = t$) e ($q_t = 0$, $t = 0$), é obtida a Equação 6, na forma não linear, onde k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante de adsorção do modelo de PSO (SIMONIN, 2016).

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

- **Elovich**

O modelo de Elovich foi usado inicialmente para descrever o processo adsorptivo do monóxido de carbono em dióxido de manganês por Roginsky e Zeldovich em 1934, é dado pela Equação 7 (TAN; HAMEED, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (7)$$

Em que q_t (mmol.g^{-1} ou mg.g^{-1}) é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido pelo adsorvente em determinado período de tempo t (min), α ($\text{mmol.g}^{-1}\text{m}^{-1}$ ou $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial, β (g.mmol^{-1} ou g.mg^{-1}) é a constante de dessorção que pode ser vinculada com a energia de ativação da quimiossorção e com a extensão da cobertura da superfície do substrato (TSENG; TRAN; JUANG, 2022; LA LUZ-ASUNCIÓN *et al.*, 2020; TAN; HAMEED, 2017).

Ao integrar a Equação 8 de acordo com as condições de contorno ($q_t = q_t$, $t = t$) e ($q_t = 0$, $t=0$), temos a Equação 9 (TSENG; TRAN; JUANG, 2022; WU; TSENG; JUANG, 2009).

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_o) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t_o) \quad (8)$$

Em que t_o é definido como $1/\alpha\beta$ e considerando $t \gg t_o$, pode ser simplificado como a Equação 9 (TSENG; TRAN; JUANG, 2022; WU; TSENG; JUANG, 2009).

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

O modelo de Elovich é conhecido por ser o mais útil para descrever o processo de quimiossorção, entretanto, o modelo desconsidera o impacto da dessorção. A taxa de reação é reduzida quando o tempo de contato se eleva, devido ao aumento da cobertura da superfície (TAN; HAMEED, 2017). Esse modelo indica que os sítios de adsorção têm aumento exponencial ao longo do processo, o que acarreta em uma adsorção multicamada (SAHRAEI; POUR; GAEMY, 2017).

- **Difusão Intrapartícula**

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris sugere que há a possibilidade de difusão das moléculas do adsorvato (soluto) nos poros da superfície do adsorvente (BRAHMA; SAIKIA, 2022).

Na Equação 10, tem-se a equação de Weber-Morris em que q_t é a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente em determinado tempo t , k_{dif} é a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) e C é uma constante relacionada à resistência a difusão. O valor da constante C permite saber a espessura da camada limite externa. Essa informação indica que quanto maior o valor de C , mais elevada é a contribuição da adsorção superficial referente a etapa limitante da velocidade e menor é o processo de difusão nos poros do adsorvente (ARCHANA *et al.*, 2022;

CUI et al., 2021; PHOLOS; NAIDOO; OFOMAJA, 2020; SAHRAEI; POUR; GHAEMY, 2017).

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (10)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. OBTENÇÃO DO ADSORVENTE

3.1.1. Síntese do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)

A síntese do adsorvente à base de HDL foi realizada de acordo com a metodologia de coprecipitação em pH controlado, adaptada do trabalho de Arias *et al.* (2018). Nesse método, um ânion de compensação é utilizado no espaço interlamelar para a formação de adsorventes do tipo hidrotalcita à base de zinco e alumínio (ZnAl – HDL). Assim, usou-se o carbonato como ânion de compensação.

Uma solução dos sais de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de alumínio III ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi preparada em um volume de 200 mL. Esses sais foram fornecidos pela marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda e apresentam 98% de pureza. A proporção estequiométrica de zinco e alumínio utilizada no trabalho foi de 2:1 (razão molar de $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+} = 0,33$) e definiu-se esse teor baseando no trabalho de Starukh e Levytska (2019).

Posteriormente, preparou-se uma solução de 200 mL contendo carbonato de sódio (Na_2CO_3 , Dinâmica Química Contemporânea LTDA, 99% de pureza) e hidróxido de sódio (NaOH , Merk, 99% de pureza) para a síntese de adsorvente com a presença de ânions carbonato. Um excesso de 10% da quantidade estequiométrica de Na_2CO_3 foi adicionada para favorecer a incorporação desses ânions no espaço interlamelar.

Em seguida, a solução de sais metálicos e a solução básica foram inseridas, gota a gota, em 200 mL de água deionizada, sob uma agitação de 800 rpm e em pH $10 \pm 0,5$. A solução obtida gerou um precipitado e permaneceu sob agitação a 50°C durante 4 horas, e posteriormente, em temperatura ambiente 25°C por 16 horas. A recuperação dos sólidos foi feita por filtração à vácuo e lavagem com água deionizada até alcançar pH 7 para eliminação de interferentes. Em seguida, os materiais foram postos para secar na estufa (Solab, SL-100/64) a 80°C durante 12 horas. Ao fim do processo, o adsorvente ZnAl- CO_3 foi produzido.

3.1.2. Calcinação de HDL

Para a formação de um óxido misto de zinco e alumínio, calcinou-se o adsorvente ZnAl-HDL sintetizado em uma mufla (Linn Etekro Therm). A taxa de aquecimento definida foi $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e as rampas de temperatura a serem utilizadas na mufla foram: Rampa 1 (0 a 100°C por 20 minutos) e Rampa 2 (100°C – 600°C por 100 minutos), permanecendo por 600°C durante 6 horas. Após a calcinação, aguardou-se o material retornar à temperatura ambiente e peneirou-o.

3.2. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais adsorventes, precursor ZnAl-HDL e produto calcinado C-ZnAl-HDL à 600°C , foi efetuada com o intuito de verificar a formação da estrutura dos materiais em questão e compreender propriedades presentes. As técnicas difração de Raio X (DRX) e o ponto de carga zero (PCz) foram realizadas. Além disso, foi feita a análise termogravimétrica (TG-DTG) apenas para o precursor ZnAl-HDL.

A avaliação da degradação térmica por meio da análise TG-DTG do adsorvente ZnAl-HDL foi realizada com o auxílio de uma termobalança (NETZSCH®, modelo STA 449 F3 Jupiter). Utilizou-se uma rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de N_2 , ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) em um intervalo de 25 a 900°C .

A análise por DRX em difratômetro (Rigaku, SmartLab) foi usada para verificar a formação da estrutura dos materiais sintetizados. Utilizou-se a radiação Cu-K α (1,54), varredura do intervalo angular entre $3-70^{\circ}$, passos de $0,02^{\circ}$, velocidade de varredura de $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA.

Para entender a carga superficial dos adsorventes, o PCz foi determinado por meio do procedimento adaptado de Silva e colaboradores (2018). Usou-se uma faixa de pH de 3-11 para ajuste soluções de HCl ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) e NaOH ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$). Os pHs, então, foram medidos com auxílio do 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, precisou-se medir novamente o pH das soluções. O PCz foi encontrado por uma relação gráfica entre o pH inicial e a variação entre os pHs final e inicial, por meio do ponto de interseção no eixo das abscissas (x).

3.3. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Nos experimentos de adsorção foi realizado um estudo monocomponente dos corantes Amarelo Tartrazina e Verde Rápido FCF fornecidos por F. Trajano Ltda e Dinâmica Química Contemporânea Ltda, respectivamente. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de cada corante, com concentração de 2000 mg.L⁻¹.

O processo adsortivo ocorreu em batelada em erlenmeyers de 250 mL fechados hermeticamente, com uma dose de adsorvente de 1 g.L⁻¹ (25 mg de adsorvente/25 mL de solução) para os estudos iniciais (comparativo entre precursor e óxido misto, e de pH). A concentração de solução inicial para cada um dos corantes foi definida em 100 mg.L⁻¹, como em Lyu *et al.* (2020). Submeteu-se os sistemas a agitação em uma mesa agitadora (MARCONI) e uma rotação de 250 rpm à temperatura de 25°C. O estudo comparativo de adsorvente, de pH e de dose de adsorvente ocorreram durante 240 minutos.

Para o estudo dos diferentes parâmetros do processo, considerou-se o cálculo para a capacidade adsortiva dos adsorventes descrito pela Equação 11.

$$q = \frac{(C_o - C_f) V}{m} \quad (11)$$

Em que q indica a capacidade adsortiva (mg.g⁻¹), C_o é a concentração inicial (mg.L⁻¹) e C_f é a concentração final (mg.L⁻¹) da solução de corante, V representa volume de adsorvato (L) e m indica a massa do adsorvente utilizada (g).

3.3.1. Estudo comparativo do precursor e material calcinado

Inicialmente, realizou-se um estudo comparativo de adsorção entre o precursor (ZnAl-HDL) e material calcinado (C-ZnAl-HDL), a fim de compreender a influência do adsorvente utilizado. Esses ensaios foram executados no pH natural do meio.

3.3.2. Estudo de pH

Posteriormente ao estudo comparativo, foi realizado um estudo do efeito do pH com o adsorvente calcinado (C-ZnAl-HDL). Avaliou-se o processo de adsorção nos pH 3, 4, 5, 7 e 9 e os ensaios foram feitos com o auxílio do pHmetro (PHTEK, PHS 3-E). Para ajuste do pH, utilizou-se soluções de HCl (0,1 mol.L⁻¹) e NaOH (0,1 mol.L⁻¹).

3.3.3. Estudo de dose de adsorvente

Em seguida, um estudo de dose de adsorvente foi efetuado, no pH ótimo encontrado no teste anterior, com o intuito de entender o efeito da massa do adsorvente em volume de solução, e assim determinar a dose que alcançou a melhor relação entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção de cada um dos corantes em questão. As doses de adsorventes avaliada foram 0,1 g.L⁻¹; 0,25 g.L⁻¹; 0,5 g.L⁻¹; 0,75 g.L⁻¹; 1 g.L⁻¹ e 1,25 g.L⁻¹, desse modo fixou-se o volume de solução em 25 mL e variou-se a massa de adsorvente utilizada.

3.3.4. Cinética de adsorção

A partir dos resultados obtidos nos estudos anteriores, o estudo cinético de adsorção foi executado no pH ótimo e com a dose de catalisador de melhor eficiência de remoção tanto para o corante TT quanto para o corante VR. Os ensaios foram realizados para três concentrações de adsorvato (corante) distintas, em proporção molar semelhante para ambos os corantes (1:1). As concentrações utilizadas foram 0,12 mmol/L, 0,24 mmol/L e 0,36 mmol/L. Foi avaliada a remoção de ambos os corantes ao longo do tempo, pré-estabelecido de: 0, 1, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos.

Por fim, foram feitos ajustes cinéticos com o auxílio do software Origin Pro, para os modelos de PPO (Equação 2, 3 e 4), PSO (Equação 5, 6 e 7), de Elovich (Equações 8, 9 e 10) e modelo de difusão intrapartícula (Equação 11).

Para definição do modelo de melhor ajuste foram considerados os parâmetros cinéticos: coeficientes de determinação R² (Equação 13), qui-quadrado χ^2 (Equação 14) e soma quadrática dos resíduos RSS (Equação 15) (BRAHMA; SAIKIA, 2022; WANG; GUO, 2022; TRAN *et al.*, 2018).

$$R^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{(q_{e,exp} - q_{e,méd})^2} \quad (13)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \quad (14)$$

$$RSS = \sum (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (15)$$

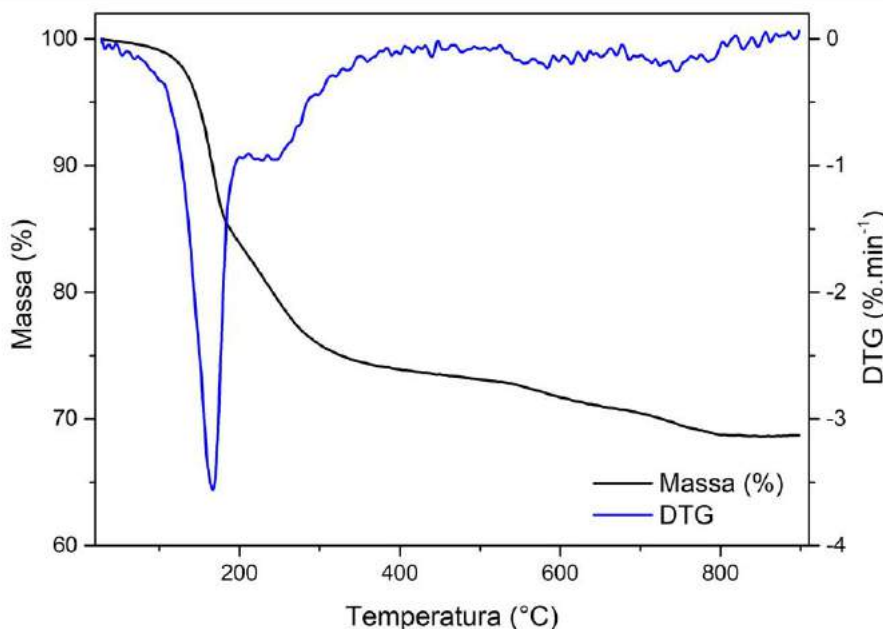
Em que $q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$) é a capacidade de sorção de equilíbrio obtida a partir do experimento, $q_{e,cal}$ ($mg.g^{-1}$) é a capacidade de adsorção calculada no equilíbrio e $q_{e,méd}$ ($mg.g^{-1}$) é a média dos valores de $q_{e,exp}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO

A análise termogravimétrica (TG – DTG) do material precursor ZnAl-HDL, é retratada pela Figura 4, que indica a presença de duas etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa, entre a temperatura ambiente até cerca de 200°C, refere-se à remoção de água adsorvida na superfície e da água intercalada. A segunda etapa de 200°C a 800°C corresponde a desidroxilação nas camadas e a decomposição dos ânions CO_3^{2-} intercalados com liberação de CO_2 (WANG *et al.*, 2022; JIA; LIU, 2019; DENG *et al.*, 2016).

Figura 4 - Análises TG e DTG para o adsorvente precursor ZnAl-HDL.

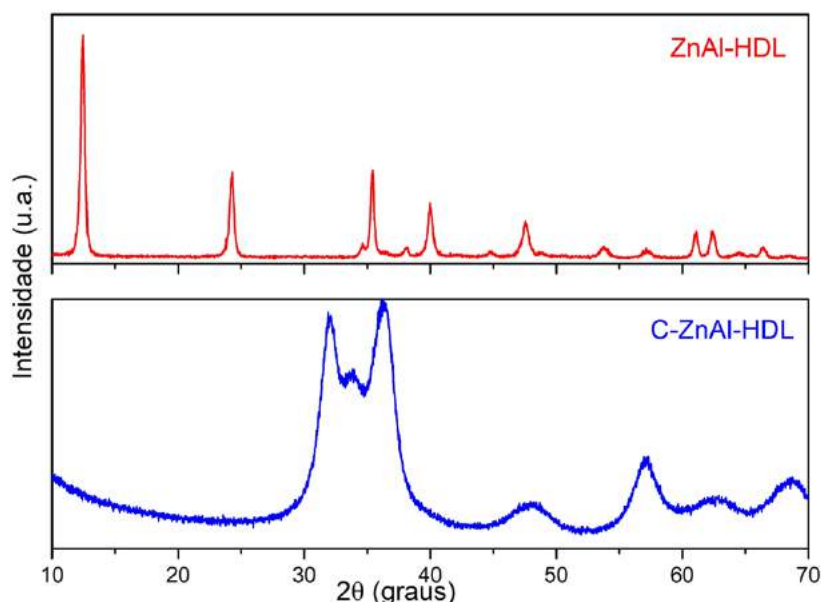


Fonte: A autora (2022)

Nota-se que na faixa de 600°C a 800°C não há uma perda de massa significativa, o que pode significar que a temperatura de 600°C é considerada apropriada para a calcinação com surgimento do óxido misto. Em estudo realizado por Santos *et al.* (2013), foi indicado a formação de óxidos mistos através do precursor Mg-Al-HDL a partir de 600 °C.

Os padrões de DRX das amostras de ZnAl – HDL antes e depois da calcinação à 600°C, são indicados na Figura 5. Pode-se observar que o difratograma de ZnAl-HDL (Figura 4.a) apontou reflexões basais características de materiais HDL do tipo hidrotalcita, o que sugere que foram cristalizados com estruturas em camadas bem ordenadas. Em baixos valores de 2θ são exibidos picos estreitos, fortes e simétricos, enquanto em valores de 2θ maiores são indicados picos mais fracos e com menor simetria. Obteve-se as reflexões nos planos cristalográficos (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) que corresponde a 11,7°, 23,5°, 34,6°, 39,2°, 46,8°, 60,2° e 61,6°, respectivamente. Resultados similares foram obtidos na literatura (JIA; LIU, 2019; TAO *et al.*, 2018; YANG; LI, 2017; ELMOUBARKI *et al.*, 2017).

Figura 5 - Difratograma de Raio X (DRX) para ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL.



Fonte: A autora (2022).

Conforme mostrado ainda na Figura 5, sugere-se que a estrutura em camadas colapsou após o processo de calcinação e ocorreu a transformação para uma estrutura de óxidos metálicos mistos, assim como observado em diferentes trabalhos (JIA; LIU, 2019, LIU *et al.*, 2019; DENG *et al.*, 2016). Esse fenômeno é demonstrado pelo desaparecimento dos picos (003) e (006), que indicam o alto grau de cristalinidade e estrutura em camadas de HDL, resultando em um empilhamento desordenado (GIDADO; AKANYETI, 2020; JIAO *et al.*, 2014).

O difratograma de C-ZnAl-HDL apresenta picos em 2θ de 32,0°, 33,9°, 36,4°, 48,1°, 57,2°, 62,7° e 68,7° referentes a reflexões de (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), respectivamente. De acordo com trabalhos da literatura esses picos correspondem a fase wurtzita hexagonal ZnO e a fase cúbica do $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$, representando uma heterojunção

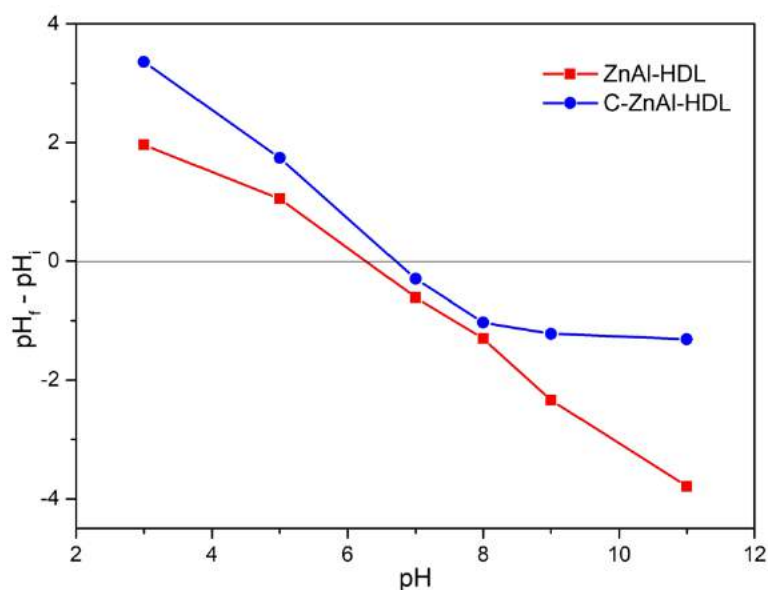
(HUANG; CHEN; WU, 2022; ORTIZ *et al.*, 2021; SUÁREZ-QUEZADA *et al.*, 2019). Como em Starukh e Levytska (2019), não foi percebido picos de difração referentes às modificações da alumina cristalina, o que sugere que Al_2O_3 é amorfo.

Além disso, conforme observado em diferentes pesquisas, a estrutura em espinélio ZnAl_2O_4 também começa a surgir quando o ZnAl-LDH é submetido à calcinação em 600°C . No entanto, exibem picos muito pequenos, o que indica uma menor quantidade dessa fase, se tornam mais nítidos e definidos à medida que a temperatura de calcinação aumenta (SUÁREZ-QUEZADA *et al.*, 2019; ELHALIL *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014; AHMED *et al.*, 2012). Para o C-ZnAl-HDL na temperatura de 600°C , esses picos são praticamente imperceptíveis e podem estar sobrepostos.

Outro fator que influencia a adsorção do corante é a variação da carga superficial do adsorvente em diferentes valores de pH, principalmente devido ao fenômeno de interação eletrostática que ocorre entre as moléculas de corante e a superfície do adsorvente (YADAV; DASGUPTA, 2022). A Figura 6 indica o ponto de carga zero (pH_{pcz}) no pH 6,26 e 6,71 do material precursor ZnAl-HDL e do produto calcinado C-ZnAl-HDL, respectivamente. Esse parâmetro foi definido por meio do gráfico $(\text{pH}_e - \text{pH}_i)$ *versus* pH_i . O pH_{pcz} é uma relevante propriedade físico-química para caracterização da superfície de materiais adsorventes que tenham óxidos e hidróxidos em sua composição (JIMÉNEZ-LÓPEZ *et al.*, 2021).

Observa-se que o pH_{pcz} de C-ZnAl-HDL tem valor próximo ao do ZnAl-HDL, no entanto, o primeiro ainda é superior, o que pode ser explicado por causa do processo de decomposição térmica dos carbonatos interlamelares no decorrer da calcinação. Esses carbonatos tem a função de equilibrar as cargas positivas na lamela do HDL, então devido a liberação desse ânion, consequentemente há uma maior quantidade de sítios positivos desbalanceados, levando ao deslocamento do ponto isoelétrico para pHs mais altos (JIMÉNEZ-LOPES *et al.*, 2021).

Figura 6 - Ponto de Carga Zero para os adsorventes ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL.



Fonte: A autora (2022).

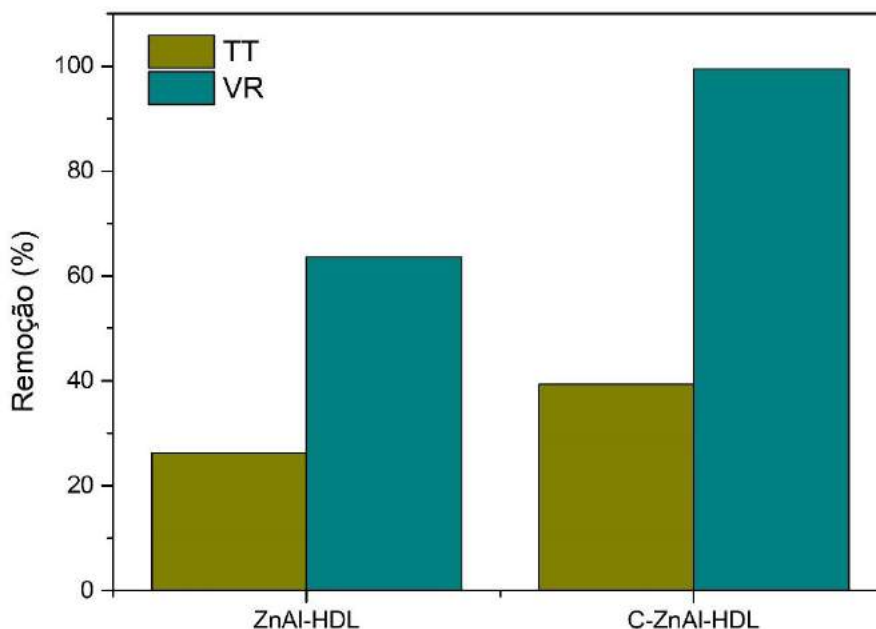
A alteração do pH do meio interfere abertamente na distribuição de sítios carregados do adsorvente. Desse modo, em valores de pH inferior ao pH_{pzc} , o ZnAl-HDL e o C-ZnAl-HDL apresentam carga positiva por causa da protonação da superfície, enquanto em pH acima de pH_{pzc} exibem carga superficial negativa gerada pela desprotonação (ELHACHEMI *et al.*, 2022; NAZIR *et al.*, 2022; YADAV; DASGUPTA, 2022).

4.2. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.2.1. Estudo comparativo do HDL precursor e do produto calcinado

A partir da Figura 7, observa-se que o percentual de remoção promovido pelo C-ZnAl-HDL é maior tanto para o corante VR quanto para o TT em comparação com o ZnAl-HDL. Os valores encontrados para a remoção do corante TT foi de 26,3% e 39,4%, e para o corante VR foi de 63,6% e 99,5% utilizando como adsorvente ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL, respectivamente. Lei *et al.* (2017) indicou em trabalho para remoção do corante Vermelho Congo (CR) que esse comportamento pode ser devido à alta área superficial e maior volume de poros do material calcinado (LEI *et al.*, 2017).

Figura 7 - Percentual de remoção dos corantes TT e VR utilizando o ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL como adsorventes, respectivamente (Condições experimentais - Concentração Inicial dos corantes: 100 mg.L⁻¹; Dose de Adsorvente: 1 g.L⁻¹; pH natural; Tempo: 240 min).



Fonte: A autora (2022).

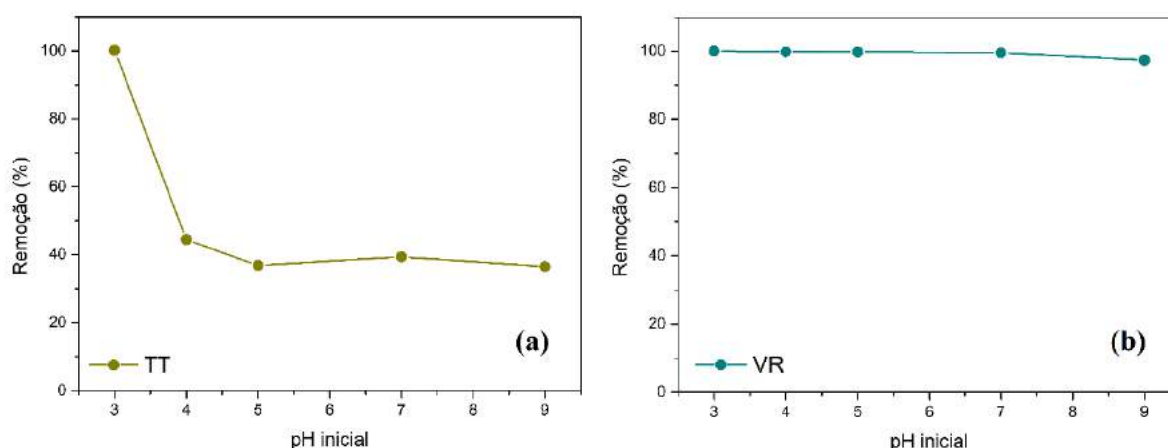
Em Guo *et al.* (2013) foi estudada a adsorção do corante Marrom Ácido em MgFe-HDL e em MgFe-HDL calcinado à 500°C, e obteve-se que o HDL calcinado apresentou capacidade adsorptiva muito maior que o material HDL original. Deng *et al.* (2016) explicou que a elevação da eficiência de remoção promovida pelo material calcinado, pode ser atribuída a desidratação, desidroxilação e descarbonatação gerada quando o adsorvente à base de HDL é submetido ao aumento de temperatura, de forma que os ânions da molécula do corante pudessem ser adsorvidos intercalando-se na camada intermediária de HDL por meio do efeito memória.

Elmoubarki *et al.* (2017) também encontraram uma maior eficiência de remoção de moléculas dos corantes Azul de Metileno (MB), Verde Malaquita (MG) e Laranja de Metila (MO) utilizando MgFe-CHDL e NiFe-CHDL quando comparados aos não calcinados, e sugeriu que foi promovida pela reconstrução da estrutura HDL com a intercalação dos referidos corantes no HDL calcinado (CHDL) em soluções aquosas. Abdelkader *et al.* (2011), indicaram resultados semelhantes na adsorção do corante Laranja G, exibindo uma maior capacidade de adsorção para o material calcinado, assim como um menor tempo necessário para atingir o equilíbrio, que foi explicado devido a adsorção utilizando CHDL ocorrer tanto por fenômenos de superfície quanto por troca iônica por reconstrução.

4.2.2. Estudo de pH

A Figura 8 apresenta o percentual de remoção dos corantes TT (a) e VR (b) nos diferentes pH inicial da solução.

Figura 8 - Percentual de remoção dos corantes TT (a) e VR (b) nos diferentes pH inicial da solução (Condições experimentais - Concentração Inicial dos corantes: 100 mg.L^{-1} ; Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 1 g.L^{-1} ; Tempo: 240 min).



Fonte: A autora (2022).

Em relação ao corante TT (concentração 100 mg.L^{-1}), o percentual de remoção foi acentuado no pH 3, adsorvendo 100% do adsorvato, contudo à medida que o pH aumenta na faixa de 3-9, esse valor é reduzido de modo significativo para 36,5%, como mostrado na Figura 8.a.

Uma explicação para a excelente capacidade adsortiva em pH ácido, é a interação eletrostática entre o C-ZnAl-HDL carregado positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) e o corante TT de caráter aniônico. A baixa remoção em pH mais altos ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) pode ser atribuída a repulsão eletrostática da superfície do adsorvente carregada negativamente e a carga negativa de TT, gerando uma competição entre os grupos iônicos (MIAO *et al.*, 2021; EXTREMERA *et al.*, 2012). No entanto, a redução da remoção ainda abaixo do pH_{pzc} que pode ter sido causado pela dissolução do adsorvente (GUO; YIN; YAN, 2018).

Zhou *et al.* (2022) estudaram o efeito do pH inicial na adsorção do corante aniônico Alaranjado de Metila, utilizando o MgFe_2O_4 como adsorvente obtido pela calcinação do MgFe-LDH à 600°C , e encontrou o pH ótimo de 3,5 para execução dos experimentos, mostrando que o pH ácido foi mais propício para o processo adsortivo.

No entanto, para a mesma concentração de corante VR (100 mg.L^{-1}), o resultado obtido não teve comportamento semelhante. Por meio do gráfico presente na Figura 8.b, observa-se que efeito do pH não influenciou na adsorção do VR, com remoção de praticamente 100% ao longo de faixa de pH 3-9.

Conforme indicado em trabalhos da literatura, como Yang *et al.* (2016) e Guo *et al.* (2013), alguns casos de sorção podem ser considerados independente do pH. Uma possível justificativa é a reconstrução da estrutura de HDL com a intercalação molecular do corante no CHDL em soluções aquosas. Neste caso, o corante VR pode ter se intercalado na estrutura do C-ZnAl-HDL. Esta é uma vantagem que estruturas de HDL calcinado podem apresentar em relação a outros materiais adsorventes. Além disso, o caráter anfótero do corante VR (MATSUOKA *et al.*, 2022), derivado do tri ânion e mono cátion presentes na molécula, pode ter interferido para que não houvesse variação no comportamento dependente do pH.

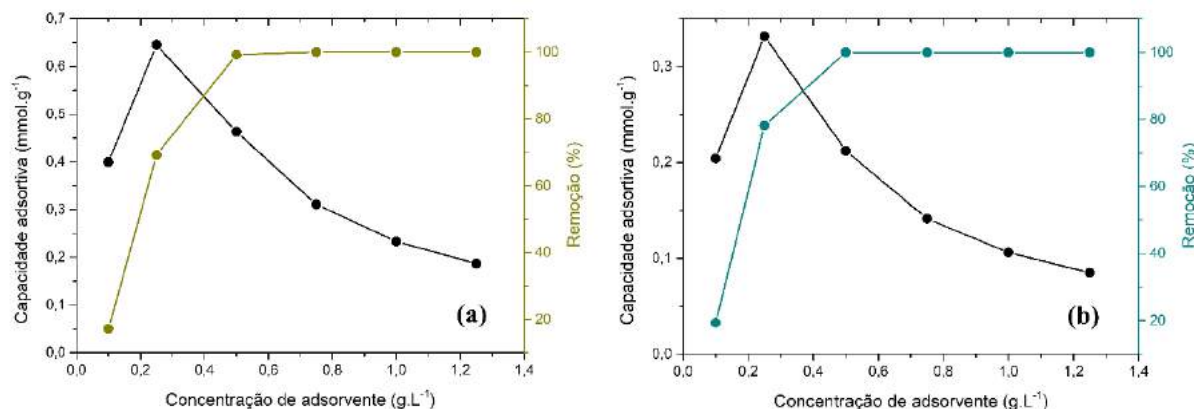
Como para o corante TT foi encontrado o pH ótimo de 3 e para o corante VR a influência da variação de pH da solução não foi observada, fixou-se o pH 3 para os experimentos subsequentes, com o intuito de padronizar as condições operacionais para ambos os corantes.

4.2.3. Estudo de dose de adsorvente

A dosagem de adsorvente utilizada no processo é um fator de grande importância, visto que se liga diretamente ao custo do projeto e impacta no percentual de remoção do componente em questão (ELHACHEMI *et al.*, 2022).

Para os corantes AT e VR, percebe-se que o aumento da concentração do adsorvente de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ para $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ eleva o percentual de remoção de 69,2% para 99,3% e de 78,2% para 100%, respectivamente. A elevação na remoção do corante não é significativa, para doses acima de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Por meio dos gráficos da Figura 9, nota-se que a partir da concentração de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, o aumento na dose provoca a diminuição da capacidade adsortiva. Essa capacidade de adsorção foi reduzida para o corante TT de 0,645 para $0,186 \text{ mmol.g}^{-1}$ e para o corante VR de 0,332 para $0,085 \text{ mmol.g}^{-1}$ referente a dosagem na faixa de 0,25 a $1,25 \text{ g.L}^{-1}$. A partir do gráfico, a concentração ótima definida para os corantes TT e VR foi $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente, por serem valores próximos do ponto de intersecção entre a curva de capacidade adsortiva e o percentual de remoção, o que conferiu um economia ao processo.

Figura 9 - Capacidade adsortiva e percentual de remoção para os corantes TT (a) e VR (b) de acordo com a concentração (dosagem) de adsorvente C-ZnAl – HDL (Condições experimentais – Concentração inicial dos corantes: 100 mg.L^{-1} ; pH 3; Tempo: 240 min).



Fonte: A autora (2022).

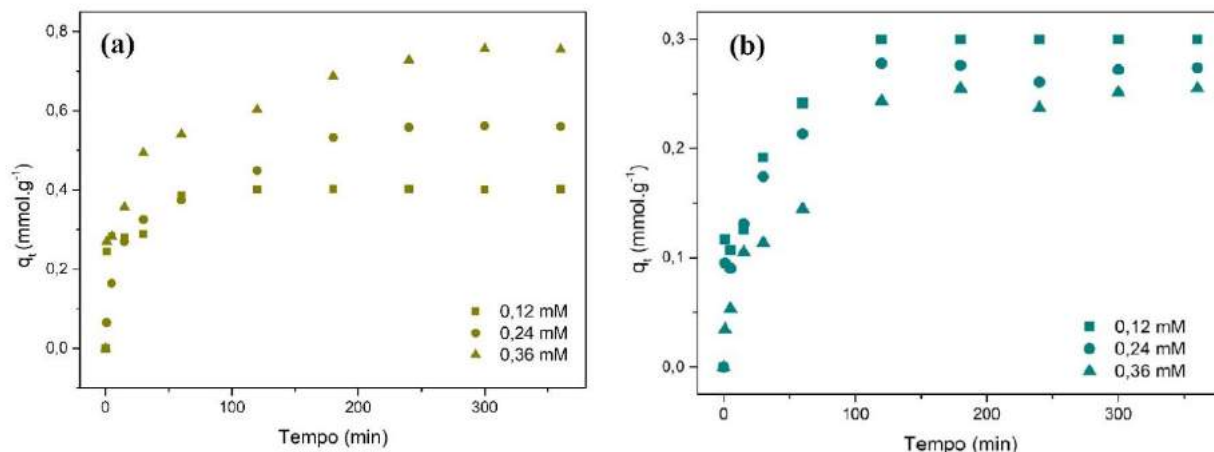
Pelos resultados, pode-se entender que quanto menor a quantidade de adsorvente presente no meio, mais acelerada é a taxa de exposição e saturação do local de adsorção. No entanto, quando a dose de adsorvente é superior, há um número de sítios de adsorção desocupados em excesso no processo, o que provoca redução da capacidade (MIAO *et al.*, 2021). Em outras palavras, quanto maior a quantidade de adsorvente presente no meio, maior o número de sítios ativos disponíveis, contudo a capacidade adsortiva reduzida ocorre por causa da adsorção rápida, mas superficial. A quantidade de material adsorvido aumenta por unidade de massa com dose mais baixa de adsorvente (ELHACHEMI *et al.*, 2022).

4.3. ESTUDO CINÉTICO

A adsorção dos corantes TT e VR por meio do C-ZnAl-HDL, em geral, depende da interação entre o corante e a superfície do adsorvente. Dessa forma, o estudo cinético foi realizado com o intuito de obter informações referentes as taxas e etapas de adsorção. As condições experimentais otimizadas para esse estudo foram: concentração inicial 100 mg.L^{-1} e pH 3 para ambos os corantes, e dosagem de adsorvente definida em $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ para os corantes TT e VR, respectivamente.

O desempenho da cinética de adsorção dos corantes TT e VR são mostrados por meio dos gráficos da Figura 10, respectivamente, que exhibe a evolução da capacidade adsortiva desses contaminantes ao longo do tempo em diferentes concentrações (0,12 mM; 0,24 mM e 0,36mM).

Figura 10 - Capacidade adsortiva ao longo do tempo para os corantes TT (a) e VR (b) nas diferentes concentrações iniciais (0,12 mM; 0,24 mM; 0,36 mM) (Condições experimentais: pH 3, Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 0,4 g.L⁻¹ (TT) e 0,3 g.L⁻¹ (VR)).



Fonte: A autora (2022).

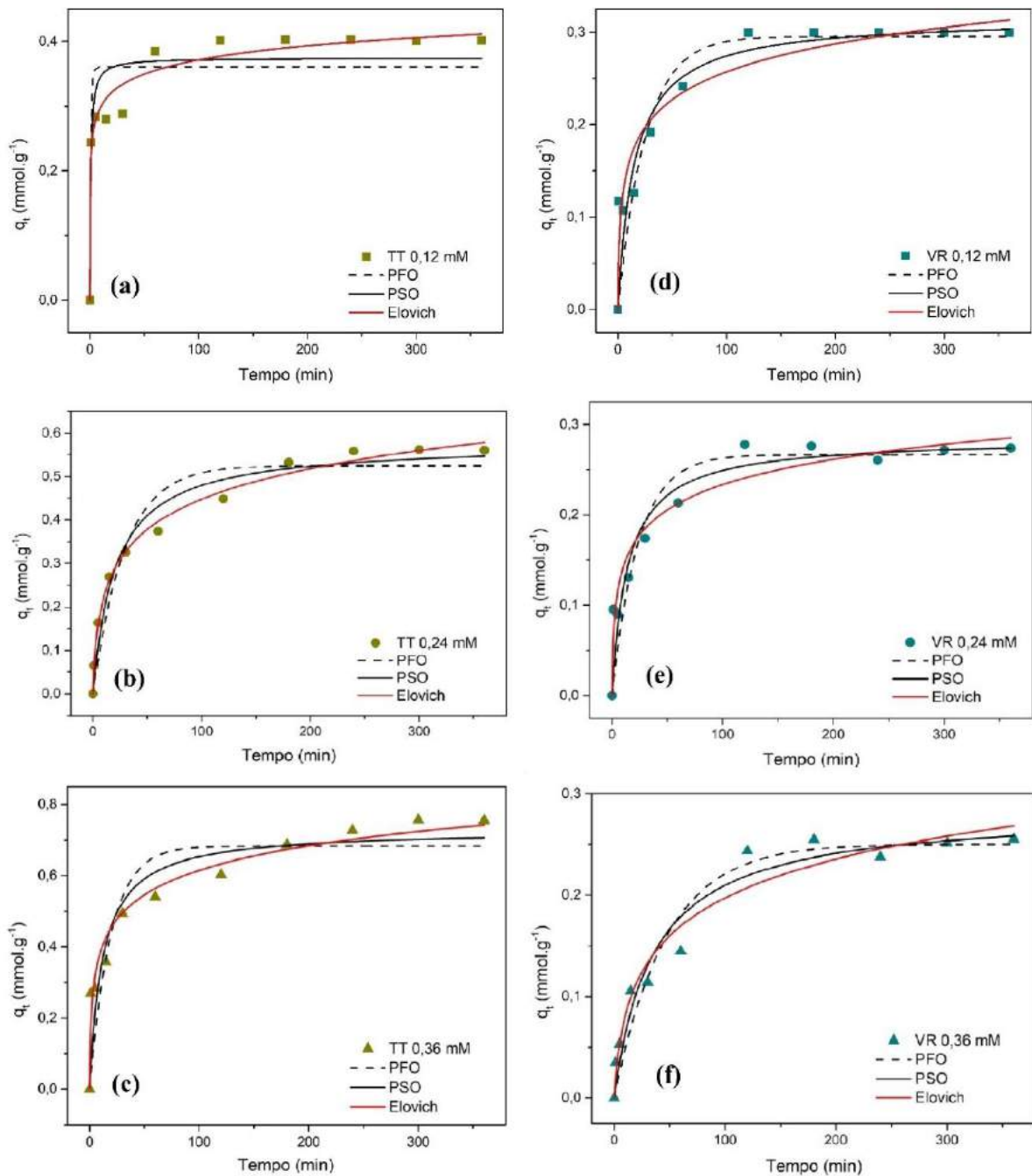
A primeira etapa de processo apresenta um crescimento rápido da capacidade adsortiva. A concentração inicial dos corantes TT e VR em solução é significativamente elevada e o sistema possui alta transferência de massa. Os sítios ativos presentes no adsorvente são suficientes. Desse modo, a molécula do corante pode ser conectada à superfície do adsorvente rapidamente, o que em consequência provoca uma alta taxa de adsorção (ZHOU *et al.*, 2022). Para os corantes TT e VR, a etapa rápida corresponde ao período de 60 min e 120 min, respectivamente.

A segunda etapa, é relativa ao estágio de adsorção progressiva, visto que como eleva-se a quantidade de corante adsorvido, a disponibilidade de sítios ativos para ligação é reduzida e a concentração de TT e VR no sistema diminui, o que promove uma redução da taxa de adsorção. Quando os sítios ativos na superfície adsorvente são totalmente ocupados, o processo de adsorção atinge o equilíbrio e a capacidade adsortiva torna-se constante (ZHOU *et al.*, 2022). Em 300 minutos de experimento, nota-se a presença de um platô tanto para o corante TT quanto o VR em todas concentrações experimentais. No entanto, para a concentração de 0,12 mM, o início do platô já é exibido em um período inferior.

Os gráficos presentes na Figura 11, mostram os ajustes obtidos nos diferentes modelos cinéticos não lineares de PPO, PSO e Elovich para os corantes TT (Figura 11.a-c) e VR (Figura 11.d-f) nas diferentes concentrações iniciais (0,12mM; 0,24 mM e 0,36 mM). O coeficiente de determinação (R^2) é um parâmetro importante para determinação do modelo cinético de melhor ajuste para o processo adsorptivo em questão, assim como o χ^2 e o RSS (YADAV; DASGUPTA,

2022). De acordo com a literatura, para a definição do modelo cinético, quanto mais elevado o valor de R^2 (próximo de 1) e menores os parâmetros estatísticos de erro χ^2 e RSS, mais assertivo o ajuste (WANG; GUO, 2022; KAUR; GOYAL; AGNIHOTRI, 2021; TRAN *et al.*, 2018).

Figura 11 - Ajustes não lineares para os modelos cinéticos PFO, PSO e Elovich para os corantes (a) TT: 0,12 mM; (b) TT: 0,24 mM; (c) TT: 0,36 mM; (d) VR:0,12 mM; (e) VR:0,24 mM; (f) VR: 0,36 mM (Condições experimentais: pH 3, Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 0,4 g. L⁻¹ (TT) e 0,3 g.L⁻¹ (VR)).



Fonte: A autora (2022).

Por meio da Tabela 1, nota-se que o modelo de Elovich se ajustou melhor aos dados experimentais, com um R^2 maior e próximo de 1 para o corante TT (0,961; 0,934; 0,965) e para o corante VR (0,927; 0,943; 0,959) em todas as concentrações estudadas experimentalmente quando comparado aos modelos de PPO e PSO. Além de um menor valor de χ^2 e RSS.

O ajuste ao modelo de Elovich indica que o processo tem natureza quimissortiva (TAN; HAMEED, 2017). Em trabalhos presentes na literatura esse modelo também foi o mais adequado, como em Nora *et al.* (2020) que utilizaram o ZnAl-HDL na adsorção de 2-nitrofenol em solução aquosa e em Pan *et al.* (2020) que usaram um MgAl-HDL tridimensional (3D-MA-HDL) para a remoção dos corantes laranja ácido (AO7) e azul de metileno (MB).

No entanto, para a confirmação da natureza física ou química da adsorção de forma mais assertiva, pode-se realizar um estudo termodinâmico em trabalhos futuros.

Tabela 1 - Dados obtidos nos ajustes cinéticos dos modelos de PPO; PSO e Elovich.

Estudo Cinético	Amarelo Tartrazina			Verde Rápido		
Concentração	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM
q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,402	0,560	0,755	0,300	0,274	0,255
<i>Pseudo-primeira ordem</i>						
q_e (mmol.g ⁻¹)	0,361	0,526	0,684	0,296	0,267	0,250
k_1 (min ⁻¹)	1,087	0,034	0,052	0,040	0,042	0,021
R^2	0,802	0,927	0,807	0,851	0,876	0,946
χ^2	0,0030	0,0031	0,0116	0,0017	0,0012	0,0005
RSS	0,0267	0,0277	0,1044	0,0150	0,0104	0,0047
<i>Pseudo-segunda ordem</i>						
q_e (mmol.g ⁻¹)	0,375	0,577	0,730	0,316	0,285	0,283
k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	3,246	0,085	0,116	0,208	0,246	0,100
R^2	0,860	0,969	0,875	0,879	0,908	0,956
χ^2	0,0021	0,0013	0,0075	0,0014	0,0009	0,0004
RSS	0,0189	0,0116	0,0676	0,0122	0,0077	0,0039
<i>Elovich</i>						
α (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	43,059	0,080	0,469	0,158	0,127	0,018
β (g.mmol ⁻¹)	31,849	9,773	10,009	22,908	24,647	17,714
R^2	0,961	0,994	0,965	0,927	0,943	0,959
χ^2	0,0006	0,0003	0,0021	0,0008	0,0005	0,0004
RSS	0,0052	0,0024	0,0188	0,0073	0,0048	0,0036

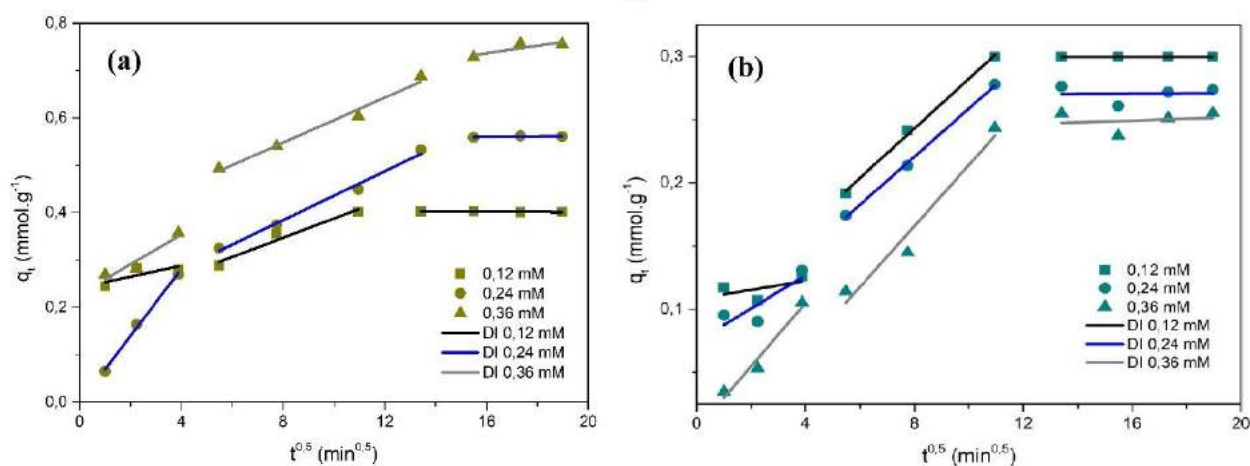
Fonte: A autora (2022).

O modelo de difusão intrapartícula indica um possível mecanismo a partir do qual a adsorção acontece em função do tempo de contato. Em relação ao ajuste linear desse modelo

para ambos os corantes, observa-se através da Figura 12, a divisão do gráfico q_t em três estágios, atribuídos à adsorção instantânea da superfície externa ou difusão da camada limite (região 1), seguida pela difusão intrapartícula gradual através dos poros (região 2) e estágio final de equilíbrio da adsorção (região 3), respectivamente. No último estágio, a disponibilidade de sítios é reduzida, assim como a difusão intrapartícula que ocorre de forma lenta nos microporos para a superfície adsorvente até chegar ao ponto de saturação (CHATLA *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2017).

Na Figura 12, como a linha referente ao ajuste do modelo não passou da origem, isso significa que a difusão intrapartícula não foi a única etapa de controle de taxa no processo adsorptivo dos corantes TT e VR no C-ZnAl-HDL, ou seja, diferentes mecanismos estão envolvidos. Caso a linha reta passasse pelo ponto zero, a difusão intrapartícula poderia ser considerada o mecanismo limitante do processo (CHATLA *et al.*, 2022; BRAHMA; SAIKIA, 2022; HU *et al.*, 2021; PHOLOS; NAIDOO; OFOMAJA, 2020)

Figura 12 - Ajustes lineares do modelo de Difusão Intrapartícula (Webber-Morris) para os corantes TT (a) e VR (b) nas diferentes concentrações iniciais (0,12 mM; 0,24 mM; 0,36 mM) (Condições experimentais: pH 3, Dose de adsorvente C-ZnAl-HDL: 0,4 g.L⁻¹ (TT) e 0,3 g.L⁻¹ (VR)).



Fonte: A autora (2022).

Conforme os dados presentes na Tabela 2, percebe-se que o aumento da concentração inicial dos corantes, elevou o k_{dif} para ambos os corantes, exceto com o aumento da concentração corante TT para 0,36 mM. Esse acréscimo do k_{dif} pode significar o crescente efeito da força motriz que provoca a redução da difusão das moléculas de corante na camada limite e o aumento da difusão no sólido, como indicado em Lu *et al.* (2016).

Tabela 2 - Dados obtidos para o modelo de Difusão Intrapartícula.

Difusão	Amarelo Tartrazina			Verde Rápido		
Intrapartícula						
Concentração	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM
Região 1						
k_{dif} (mmol.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,012	0,071	0,031	0,004	0,013	0,025
C	0,242	0,002	0,228	0,108	0,074	0,005
R ²	0,770	0,992	0,821	0,546	0,850	0,932
RSS	0,00038	0,00008	0,00040	0,00013	0,00027	0,00009
Região 2						
k_{dif} (mmol.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,020	0,026	0,024	0,020	0,019	0,024
C	0,184	0,178	0,357	0,086	0,069	0,027
R ²	0,921	0,984	0,974	0,994	0,997	0,925
RSS	0,00026	0,00026	0,00037	0,00002	0,00001	0,00034

Fonte: A autora (2022).

5. CONCLUSÃO

Ao executar esse trabalho, percebeu-se que a adsorção utilizando materiais à base de HDL calcinado para o tratamento de efluentes contendo corantes é um método eficiente e com resultados significativos.

A análise de DRX do C-ZnAl-HDL indicou que a estrutura cristalina original referente ao ZnAl-HDL colapsou após a calcinação, o que provocou um empilhamento desordenado. A partir da comparação com trabalhos presentes na literatura, observou-se o surgimento de picos referente ao ZnO e do Zn₆Al₂O₉ no material calcinado.

Através da análise termogravimétrica (TG – DTG), pode-se inferir que 600°C é uma temperatura adequada para a calcinação do ZnAl-HDL, visto que foi observado uma perda de massa mínima dessa temperatura até 800°C. Além dessas avaliações, para compor a caracterização do material, o ponto de carga zero foi encontrado, sendo de 6,26 e 6,71 para o ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL, respectivamente.

No estudo comparativo, o material calcinado apresentou um maior percentual de remoção para ambos os corantes comparado ao precursor, consequência do aumento do volume de poros e da área superficial, característico desse material. No estudo de pH, enquanto o corante TT mostrou uma eficiência de remoção mais elevada em pH 3, para o corante VR o pH

não apresentou influência significativa no processo de adsorção. A concentração ótima de dose de adsorvente C-ZnAl-HDL foi definida em 0,4 g.L⁻¹ e 0,3 g.L⁻¹ para os corantes TT e VR, de forma respectiva.

Quanto ao estudo cinético nas condições otimizadas para cada um dos corantes, o modelo que melhor se ajustou ao processo em questão foi o de Elovich, por apresentar um R² mais próximo de 1, e menores valores de χ^2 e RSS quando comparados aos modelos de PPO e PSO. Em relação ao ajuste feito no modelo de Webber Morris, denotou-se que a etapa de difusão intrapartícula não é a limitante do processo, englobando diferentes mecanismos.

Para trabalhos futuros, podem ser realizados estudos de equilíbrio para ambos os corantes, além disso é interessante fazer o estudo termodinâmico para confirmação da natureza física ou química do processo adsorptivo. Ademais, indica-se a avaliação da área superficial (BET) como análise de caracterização.

REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, N. B-H; BENTOUAMI, A.; DERRICHE, Z.; BETTAHAR, N.; MÉNORVAL, L.-C. Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 169, n. 1-3, p. 231-238, 2011.
- ABDULHAMEED, A. S.; JAWAD, A. H.; KASHI, E.; RADZUN, K. A.; ALOTHMAN, Z. A.; WILSON, L. D. Insight into adsorption mechanism, modeling, and desirability function of crystal violet and methylene blue dyes by microalgae: box-behnken design application. **Algal Research**, [S.L.], v. 67, p. 102864, 2022.
- AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. B.; ZAKARIA, A. Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn-Al layered double hydroxide. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 539, p. 154-160, 2012.
- AKDEMIR, M.; ISIK, B.; CAKAR, F.; CANKURTARAN, O. Comparison of the adsorption efficiency of cationic (Crystal Violet) and anionic (Congo Red) dyes on Valeriana officinalis roots: isotherms, kinetics, thermodynamic studies, and error functions. **Materials Chemistry And Physics**, v. 291, p. 126763, nov. 2022.
- ARCHANA, S.; JAYANNA, B.K.; ANANDA, A.; ANANTH, M.s.; ALI, Atif Mossad; MURALIDHARA, H.B.; KUMAR, K. Yogesh. Numerical investigations of response surface methodology for organic dye adsorption onto Mg-Al LDH -GO Nano Hybrid: an optimization, kinetics and isothermal studies. **Journal Of The Indian Chemical Society**, [S.L.], v. 99, n. 1, p. 100249, 2022.
- 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.

BALIARSINGH, N., PARIDA, K. M., PRADHAN. Influence of the nature and concentration of precursor metal ions in the brucite layer of LDHs for phosphate adsorption- a review. **RSC Advances**, v. 3, 2013.

BELHAJJIA, C.; ABID, A.; MSAAD, A.; LABAALI, Z.; ZOUHRI, A. Synthesis, characterization and adsorption of Malachite green dye using novel materiel produced from opuntia ficus indica. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 4001-4006, 2021.

BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA, J.; KLOSOK-BAZAN, I.; CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G. Snack-food industry effluent pre-treatment for annatto dye and yeast removal: process improvement for effectiveness and sustainability. **Journal Of Cleaner Production**, v. 277, p. 124117, 2020.

BRAHMA, D.; SAIKIA, H. Synthesis of ZrO₂/MgAl-LDH composites and evaluation of its isotherm, kinetics and thermodynamic properties in the adsorption of congo red dye. **Chemical Thermodynamics And Thermal Analysis**, [S.L.], v. 7, p. 100067, 2022.

CHATLA, A.; ALMANASSRA, I. W.; JABER, L.; KOCHKODAN, V.; LAOUI, T.; ALAWADHI, H.; ATIEH, M. A. Influence of calcination atmosphere on Fe doped activated carbon for the application of lead removal from water. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 652, p. 129928, 2022.

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

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399–447, 2008.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, 2018.

CUI, S.; ZHANG, R.; PENG, Y.; GAO, X.; LI, Z.; FAN, B.; GUAN, C.-Y.; BEIYUAN, J.; ZHOU, Y.; LIU, J. New insights into ball milling effects on MgAl-LDHs exfoliation on biochar support: a case study for cadmium adsorption. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 416, p. 126258, 2021.

DAUD, M., HAI, A., BANAT, F., WAZIR, M. B., HABIB, M., BARATH, G., AL-HARTHI, M. A. A review on the recente advances, challenges and future aspecto of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrid as promising adsorbents for dyes removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, 2019.

DEHKORDI, S. H.; FARHADIAN, S.; GHASEMI, M. The interaction between the azo dye tartrazine and α -Chymotrypsin enzyme: molecular dynamics simulation and multi-spectroscopic investigations. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 344, p. 117931, 2021.

DENG, L.; SHI, Z.; PENG, X.; ZHOU, S. Magnetic calcinated cobalt ferrite/magnesium aluminum hydrotalcite composite for enhanced adsorption of methyl orange. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 688, p. 101-112, 2016.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n.1, p. 231-238, 2011.

EL GAINI, L.; LAKRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 627-632, 2009.

ELHACHEMI, M.; CHEMAT-DJENNI, Z.; CHEBLI, D.; BOUGUETTOUCHA, A.; AMRANE, A. Synthesis and physicochemical characterization of new calcined layered double hydroxide Mg Zn Co Al-CO₃; classical modeling and statistical physics of nitrate adsorption. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], p. 109549, 2022.

ELHALIL, A.; ELMOUBARKI, R.; MACHROUHI, A.; SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Photocatalytic degradation of caffeine by ZnO-ZnAl₂O₄ nanoparticles derived from LDH structure. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 3719-3726, 2017.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; SADIQ, M.; QOURZAL, S.; ZOUHRI, A.; BARKA, N. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 271-283, 2017.

EXTREMERA, R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M.R.; BARRIGA, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 213, p. 392-400, 2012.

FARGHALI, M. A.; SELIM, A. M.; KHATER, H. F.; BAGATO, N.; ALHARBI, W.; ALHARBI, K. H.; RADWAN, I. T. Optimized adsorption and effective disposal of Congo red dye from wastewater: Hydrothermal fabrication of MgAl-LDH nanohydrotalcite-like materials. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, 104171, 2022.

FIORITO, S.; EPIFANO, F.; PALUMBO, L.; COLLEVECCHIO, C.; BASTIANINI, M.; CARDELLINI, F.; SPOGLI, R.; GENOVESE, S. Efficient removal of tartrazine from aqueous solutions by solid sorbents. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 290, p. 120910, 2022.

GIDADO, S. M., AKANYETI, I. Comparison of Remazol Brilliant Blue Reactive Adsorption on Pristine and Calcined ZnAl, MgAl, ZnMgAl Layered Double Hydroxides. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, No. 146, 2020.

GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 219, p. 69-77, 2013.

GUO, X.; YIN, P.; YANG, H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)₃ nanosheets. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 259, p. 123-133, 2018.

GUPTA, V. K.; RAJEEVJAIN, NAYAK, A., AGARWAL, S., MEENAKSHISHRIVASTAVA. Removal of the hazardous dyes – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, p. 1062-1067, 2011.

HASSANI, K. E.; BEAKOU, B. H.; KALNINA, D.; OUKANI, E.; ANOUAR, A. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 124-131, 2017.

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

HU, Y.-Y.; PAN, C.; ZHENG, X.; HU, F.; XU, L.; XU, G.; JIAN, Y.; PENG, X. Prediction and optimization of adsorption properties for Cs on NiSiO@NiAlFe LDHs hollow spheres from aqueous solution: kinetics, isotherms, and bbd model. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 401, p. 123374, 2021.

HUANG, L.; WANG, L.; WANG, C.; TAO, X. Effect of intercalation of flocculant on adsorption properties of ZnMgAl-LDHs. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 135, p. 109127, 2022.

HUANG, L.; CHEN, X.; WU, Y. The interfacial ionic transport of two-dimensional ZnAl-mixed metal oxides nanocomposite. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 921, p. 166118, 2022.

IGHALO, J. O.; YAP, P.-S.; IWUOZOR, K. O.; ANIAGOR, C. O.; LIU, T.; DULTA, K.; IWUCHUKWU, F. U.; RANGABHASHIYAM, S. Adsorption of persistent organic pollutants (POPs) from the aqueous environment by nano-adsorbents: a review. **Environmental Research**, [S.L.], v. 212, p. 113123, 2022.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. **Water Resources And Industry**, v. 15, p. 14-27, 2016.

JAIPAL, S.; NAIK, P.; CHAKRABORTY, S.; BANERJEE, S.; PAUL, D. Exploring the concentration-dependent transport and the loss of rhodamine B, tartrazine, methylene blue, and amaranth dyes in common paperfluidic substrates. **Results In Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 6, p. 100034, 2022.

JIA, Y-H; LIU, Z-H; Preparation of borate anions intercalated MgAl-LDHs microsphere and its calcinated product with superior adsorption performance of Congo red. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 575, p. 373-381, ago. 2019.

JIAO, F.; YU, J.; SONG, H.; JIANG, X.; YANG, H.; SHI, S.; CHEN, X.; YANG, W. Excellent adsorption of Acid Flavine 2G by MgAl-mixed metal oxides with magnetic iron oxide. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 101, p. 30-37, 2014.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, B.A.; LEYVA-RAMOS, R.; SALAZAR-RÁBAGO, J.J.; JACOBO-AZUARA, A.; ARAGÓN-PIÑA, A. Adsorption of selenium (iv) oxoanions on calcined layered

double hydroxides of Mg-Al-CO₃ from aqueous solution. Effect of calcination and reconstruction of lamellar structure. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 16, p. 100580, 2021.

KAUR, R.; GOYAL, D.; AGNIHOTRI, S. Chitosan/PVA silver nanocomposite for butachlor removal: fabrication, characterization, adsorption mechanism and isotherms. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 262, p. 117906, 2021.

KOLI, P. Solar energy conversion and storage: fast green fcf-fructose photogalvanic cell. **Applied Energy**, [S.L.], v. 118, p. 231-237, 2014.

LA LUZ-ASUNCIÓN, M.; PÉREZ-RAMÍREZ, E. E.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; GARCÍA-CASILLAS, P. E.; LUNA-BÁRCENAS, J. G.; VELASCO-SANTOS, C. Adsorption and kinetic study of Reactive Red 2 dye onto graphene oxides and graphene quantum dots. **Diamond And Related Materials**, [S.L.], v. 109, p. 108002, 2020.

LARGITTE, L., PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, 109, p. 495–504, 2016.

LEI, C.; PI, M.; KUANG, P.; GUO, Y.; ZHANG, F. Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: isotherm, kinetic and mechanism studies. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 496, p. 158-166, 2017.

LI, Q.; TAN, X.; ZHENG, X.; TANG, W.; YANG, J. A novel method for the determination of fast green in grape wine based on resonance Rayleigh scattering. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1100, p. 14-20, 2015.

LIU, F., WANG, W., XUAN, Z., JIANG, L., CHEN, B., DONG, Q., ZHAO, F., CUI, W. LILI, R., LU, F. Fast Green FCF inhibits A β fibrillogenesis, disintegrates mature fibrils, reduces the cytotoxicity, and attenuates A β -induced cognitive impairment in mice. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 170, p. 33-41, 2021.

LIU, S.; LIU, J.; WANG, T.; WANG, C.; GE, Z.; LIU, J.; HAO, X.; DU, N.; XIAO, H. Preparation and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on zinc titanium mixed metal oxides. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 568, p. 59-65, 2019.

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**, [S.L.], v. 152, p. 415-422, 2016.

LUSTENBERGER, S.; CASTRO-MUÑOZ, R. Advanced biomaterials and alternatives tailored as membranes for water treatment and the latest innovative European water remediation projects: a review. **Case Studies In Chemical And Environmental Engineering**, v. 5, p. 100205, 2022.

LYU, H.; HU, K.; FAN, J.; LING, Y.; XIE, Z.; LI, J. 3D hierarchical layered double hydroxide/carbon spheres composite with hollow structure for high adsorption of dye. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 500, p. 144037, 2020.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z. H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KOLI, P. Solar energy conversion and storage: fast green fcf-fructose photogalvanic cell. **Applied Energy**, [S.L.], v. 118, p. 231-237, 2014.

MATSUOKA, K.; SATO, Y.; TAKASHIMA, S.; GOTO, Y. Removal of ionic dyes with different charges by foam separation. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 355, p. 118994, jun. 2022.

MIAO, J.; ZHAO, X.; ZHANG, Y.-X.; LEI, Z.-L.; LIU, Z.-H. Preparation of hollow hierarchical porous CoMgAl-borate LDH ball-flower and its calcinated product with extraordinary adsorption capacity for Congo red and methyl orange. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 207, p. 106093, 2021.

MIANDAD, R.; KUMAR, R.; BARAKAT, M. A.; BASHEER, C.; ABURIAZAIZA, A.S.; NIZAMI, A.S.; REHAN, M. Untapped conversion of plastic waste char into carbon-metal LDOs for the adsorption of Congo red. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 511, p. 402-410, 2018.

MITTAL, A., KAUR, D., MITTAL, J. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. **Journal of Hazardous Materials** v. 163, p. 568-577, 2009.

MITTAL, J. Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: a review. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 295, p. 113017, 2021.

MOMINA; AHMAD, K. Remediation of anionic dye from aqueous solution through adsorption on polyaniline/FO nanocomposite-modelling by artificial neural network (ANN). **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 360, p. 119497, 2022.

MOSSOUT, H., AHLAFI, H., AAZZA, M., MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, 244-254, 2018.

MOUTINHO, I.; BERTGES, L.; ASSIS, R. Prolonged use of the food dye tartrazine (FD&C yellow n° 5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian Journal Of Biology**, v. 67, n. 1, p. 141-145, 2007.

MUNONDE, T. S.; SEPTEMBER, N. P.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Two agitation routes for the adsorption of Reactive Red 120 dye on NiFe LDH/AC nanosheets from wastewater and river water. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 219, p. 106438, 2022.

NAZIR, M. A.; NAJAM, T.; JABEEN, S.; WATTOO, M. A.; BASHIR, M. S.; SHAH, S. S. A.; REHMAN, A. U. Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): adsorption of rhodamine-b and methyl orange from water. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 145, p. 110008, 2022.

NIDHEESH, P.V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [S.L.], v. 197, p. 210-227, 2018.

NORA, F. B. D.; LIMA, V. V. C.; OLIVEIRA, M. L.S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; BURGO, T. A. L.; MEILI, L.; DOTTO, G. L. Adsorptive potential of Zn–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for the removal of 2–nitrophenol from aqueous solutions. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 103913, 2020.

ORTIZ, G. R.; LARTUNDO-ROJAS, L.; SAMANIEGO-BENÍTEZ, J. E.; JIMÉNEZ-FLORES, Y.; CALDERÓN, H.A.; MANTILLA, A. Photocatalytic behavior for the phenol degradation of ZnAl layered double hydroxide functionalized with SDS. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 277, p. 111399, 2021.

PAN, X.; ZHANG, Mi.; LIU, H.; OUYANG, S.; DING, N.; ZHANG, P. Adsorption behavior and mechanism of acid orange 7 and methylene blue on self-assembled three-dimensional MgAl layered double hydroxide: experimental and dft investigation. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 522, p. 146370, 2020.

POORALHOSSINI, J.; GHAEDI, M.; ZANJANCHI, M. A.; ASFARAM, A. Ultrasonically assisted removal of Congo Red, Phloxine B and Fast green FCF in ternary mixture using novel nanocomposite following their simultaneous analysis by derivative spectrophotometry. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 37, p. 452-463, 2017.

PHOLOSI, A.; NAIDOO, E. B.; OFOMAJA, A. E. Intraparticle diffusion of Cr(VI) through biomass and magnetite coated biomass: a comparative kinetic and diffusion study. **South African Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 32, p. 39-55, abr. 2020.

SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hidroxide (CaAl–LDH-NO₃). **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 122-127, 2013.

SAHRAEI, R.; POUR, Z. S.; 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**, [S.L.], v. 142, p. 2973-2984, 2017.

SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; SANTILLI, C. V.; BORGES, P. B.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcinated layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 132-139, 2017.

SANTOS, R. M. M. **Materiais derivados de hidróxidos duplo lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2016.

SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; COSTA, L. M.; SILVA, L. H. M.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 80-81, p. 189-195, 2013.

SETTI, N. D.; JOUINI, N.; DERRICHE, Z. Sorption study of an anionic dye – benzopurpurine 4 B – on calcined and uncalcined Mg-Al layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry Solids**, v. 71, p. 556-559, 2010.

SHARMA, V.; MCKONE, H. T.; MARKOW, P. G. A Global Perspective on the History, Use, and Identification of Synthetic Food Dyes. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 1, p. 24-28, 2010.

SHI, Y.; CHANG, Q.; ZHANG, T.; SONG, G.; SUN, Y.; DING, G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 108639, 2022.

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.

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

SOUZA, I. P. A. F.; PESOTI, O.; BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; MELO, S. A. R.; SOUSA, L. S.; SILVA, M. C.; ALMEIDA, V. C. Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye. **Ceramics International**, v. 44, p. 12292-12300, 2018.

STARUKH, H.; LEVYTSKA, S. The simultaneous anionic and cationic dyes removal with Zn Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 180, p. 105183, 2019.

STATE, R. G.; VAN STADEN, J. (K) F.; STATE, R. N.; PAPA, F. Rapid and sensitive electrochemical determination of tartrazine in commercial food samples using IL/AuTiO₂/GO composite modified carbon paste electrode. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 385, p. 132616, 2022.

STROKAL, M.; KROEZE, C. Water, society and pollution in an urbanizing world: recent developments and future challenges. **Current Opinion In Environmental Sustainability**, [S.L.], v. 46, p. 11-15, out. 2020.

SUÁREZ-QUEZADA, M.; ROMERO-ORTIZ, G.; SAMANIEGO-BENÍTEZ, J.E.; SUÁREZ, V.; MANTILLA, A. H₂ production by the water splitting reaction using photocatalysts derived from calcined ZnAl LDH. **Fuel**, [S.L.], v. 240, p. 262-269, 2019.

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

TAO, X.; LIU, D.; CONG, W.; HUANG, L. Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 457, p. 572-579, 2018.

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**, [S.L.], v. 154, p. 17-27, 2018.

TSENG, R.-L.; TRAN, H. N.; JUANG, R.-S. Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid-phase adsorption by the Elovich equation: a simple tool for checking data reliability. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 136, p. 104403, 2022.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 243-250, 2012.

VIERA, I.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; ROCA, M. Green Natural Colorants. **Molecules**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 154, 2019.

WAGNER, M.; LIN, K.-Y. A.; OH, W.-D.; LISAK, G. Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption – A mini review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 413, p. 125325, 2021.

WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**, [S.L.], v. 309, p. 136732, 2022.

WANG, Y.; DAI, X.; ZHOU, Q.; LI, K.; FENG, L.; LIAO, W.; YU, Y.; YU, H.; ZONG, X.; LU, G. Insights into the role of metal cation substitution on the anionic dye removal performance of CoAl-LDH. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 636, p. 128139, 2022.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 366-373, 2009.

YADAV, B. S.; DASGUPTA, S. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 137, p. 109203, 2022.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROSE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SASHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Removal of trace levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 6804 – 6815, 2017.

YANG, Z.; WANG, F.; ZHANG, C.; ZENG, G.; TAN, X.; YU, Z.; ZHONG, Y.; WANG, H.; CUI, F. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **RSC Advances**, v. 6, p. 79415 – 79436, 2016.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 44, n. 17, p. 6804-6815, 2005.

YUAN, X.; LI, W. Graphitic-C 3 N 4 modified ZnAl-layered double hydroxides for enhanced photocatalytic removal of organic dye. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 138, p. 107-113, 2017.

ZHANG, S.; SAEEDA; KHAN, A.; ALI, N.; MALIK, S.; KHAN, H.; ALI, N.; IQBAL, H. M. N.; BILAL, M. Designing, characterization, and evaluation of chitosan-zinc selenide nanoparticles for visible-light-induced degradation of tartrazine and sunset yellow dyes. **Environmental Research**, [S.L.], v. 213, p. 113722, 2022.

ZHANG, L.; LIU, J.; XIAO, H.; LIU, D.; QIN, Y.; WU, H.; LI, H.; DU, N.; HOU, W.. Preparation and properties of mixed metal oxides based layered double hydroxide as anode materials for dye-sensitized solar cell. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 250, p. 1-5, 2014.

ZHAI, S.; LIU, J.; SHENG, J.; XU, J.; JIANG, H. Novel morphology-controlled three-dimensional flower-like magnetic CoFe₂O₄/CoFe-LDHs microsphere for high efficient removal of Orange II. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 421, p. 130403, 2021.

ZHOU, L.; LIU, J.; LU, A.; SHEN, J.; XU, J.; JIANG, H. Controllable synthesis of cubic magnetic MgFe₂O₄ derived from MgFe-LDHs for efficient removal of methyl orange. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 428, p. 131174, 2022.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352-365, 2019.

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.