

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Bianca Silva Marques

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES PARA ADSORÇÃO DE
O-NITROFENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Bianca Silva Marques

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA
ADSORÇÃO DE O-NITROFENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Finance Code 001

Marques, Bianca Silva Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares para
adsorção de o-nitrofenol de soluções aquosas / Bianca Silva Marques.- 2020.
66 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Sérgio Luiz Jahn
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. Hidróxidos duplos lamelares 2. Adsorção 3. O nitrofenol I. Dotto, Guilherme
Luiz II. Jahn, Sérgio Luiz III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da
Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Bianca Silva Marques

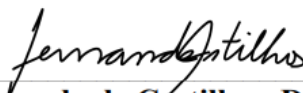
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA
ADSORÇÃO DE O-NITROFENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Aprovado em 08 de outubro de 2020:



Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Prof.ª Fernanda de Castilhos, Dr.ª. (UFSM)



Prof. Luiz Antonio de Almeida Pinto, Dr. (FURG)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à família e aos amigos, pelo apoio e incentivo durante esta trajetória.

Agradeço ao professor Guilherme Dotto, pela oportunidade concedida e orientação ao longo dos trabalhos. Levarei sua amizade e aprendizados comigo.

Também, ao professor Sérgio Jahn, por sua paciência e ensinamentos.

Aos professores da banca, Fernanda de Castilhos e Luiz Antonio de Almeida Pinto, pela avaliação e reflexões acerca deste trabalho.

Aos demais professores e funcionários do PPGEQ, bem como a todos aqueles que contribuíram para a concretização desta etapa.

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA ADSORÇÃO DE O-NITROFENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS

AUTORA: Bianca Silva Marques

ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

COORIENTADOR: Sérgio Luiz Jahn

Neste trabalho, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) à base de cálcio-alumínio (Ca-Al), níquel-alumínio (Ni-Al) e zinco-alumínio (Zn-Al) foram avaliados quanto à remoção adsorptiva de o-nitrofenol de soluções aquosas. Os materiais HDLs foram obtidos mediante rota sintética de coprecipitação; e posteriormente submetidos a técnicas de caracterização, a saber: MEV, FTIR, DRX, EDS, AFM/EFM, BET e pH_{PCZ} . Os estudos de adsorção foram realizados com base no efeito do pH, na cinética, e no equilíbrio. Além disso, analisou-se a regeneração dos HDLs e o teste adsorptivo de um efluente simulado. Na etapa cinética, foram empregados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, ordem geral e Avrami para ajuste aos dados experimentais. Já nos estudos concernentes ao equilíbrio, utilizaram-se os modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Toth. A partir das técnicas de caracterização, verificou-se a formação da estrutura típica de hidróxidos duplos lamelares nos três materiais sintetizados. Nos estudos acerca do pH, obtiveram-se porcentagens máximas de remoção entre 70 e 90% em pH 5. Para os três materiais analisados, os dados cinéticos experimentais obedeceram ao modelo de ordem geral. Na etapa inerente ao equilíbrio, os dados experimentais tiveram seu comportamento melhor representado pelo modelo de Sips. Ainda sobre esta etapa, obtiveram-se capacidades máximas de adsorção iguais 135 mg g^{-1} , 122 mg g^{-1} e 130 mg g^{-1} para os hidróxidos duplos lamelares de Ca-Al, Ni-Al e Zn-Al, respectivamente. No estudo do efluente simulado, alcançou-se uma remoção de até 60% com o HDL à base de Ni-Al. Ainda, quanto à regeneração dos materiais, verificou-se preservação da capacidade de adsorção original por até quatro ciclos para o hidróxido duplo lamelar de Ni-Al, ao passo que Ca-Al e Zn-Al exibiram redução significativa de suas capacidades de adsorção a partir do segundo ciclo. Por conseguinte, os três hidróxidos duplos lamelares sintetizados demonstraram potencial como adsorventes de o-nitrofenol em soluções aquosas, sendo que o material de Ni-Al apresentou melhor desempenho em relação aos estudos de efluente simulado e regeneração.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares. Adsorção. O-nitrofenol.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDE FOR O-NITROPHENOL ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

AUTHOR: Bianca Silva Marques

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

CO-ADVISOR: Sérgio Luiz Jahn

In this work, layered double hydroxides (LDHs) based on calcium-aluminium (Ca-Al), nickel-aluminium (Ni-Al) and zinco-aluminium (Zn-Al) were evaluated at adsorptive removal of o-nitrophenol from aqueous solutions. The materials LDHs were obtained by the co-precipitation synthetic route; and after submitted to characterization techniques, such as SEM, FT-IR, XRD, EDS, BET and pH_{PZC} . At adsorption studies, the effects of pH, kinetics, equilibrium, simulated effluent and regeneration were analysed. For kinetics step, models of pseudo-first order, pseudo-second order, general order and Avrami were fitted to experimental data; while Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips and Toth models were employed for equilibrium data. From characterization techniques, it was verified the formation of typical layered double hydroxide structure for the three synthetized materials. At the pH study, maximum removal percentages were obtained between 70 and 90% at pH 5. Kinetic experimental data obeyed the general order model for the three LDHs. In the step inherent to equilibrium, the experimental data had its behavior best represented by the Sips model. Also, maximum adsorption capacities obtained were equal to 35 mg g^{-1} , 122 mg g^{-1} and 130 mg g^{-1} for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides, respectively. At simulated effluent study, the removal up to 60% for the LDH based on Ni-Al. At the regeneration of materials, it was verified a preservation of original adsorption capacity up to four cycles for the layered double hydroxide of Ni-Al, while Ca-Al and Zn-Al exhibited a significant reduction in its adsorption capacities still in the second regeneration cycle. Therefore, the three layered double hydroxides demonstrated potential as adsorbents of o-nitrophenol in aqueous solutions; and the material of Ni-Al showed better performance in relation to simulated effluent and regeneration studies.

Keywords: Layered double hydroxide. Adsorption. O-nitrophenol.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1– Estrutura de um hidróxido duplo lamelar.5

Figura 2 – Sistema de classificação de isotermas..... 12

ARTIGO

Fig. 1. SEM images of Ca-Al (a, b), Ni-Al (c, d) and Zn-Al (e, f) LDH powders.....27

Fig. 2. FT-IR spectra of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.....27

Fig. 3. XRD patterns of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.....29

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.31

Fig. 5. Topography, electric force and phase contrast images of (a) Ca-Al, (b) Ni-Al and (c) Zn-Al LDH powders.....33

Fig. 6. EDS spectra of (a) Ca-Al, (b) Ni-Al and (c) Zn-Al LDH powders.34

Fig. 7. pH effect for o-nitrophenol adsorption on Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.35

Fig. 8. Experimental kinetic points and models fit for o-nitrophenol adsorption on (a) Ca-Al, (b) Ni-Al and (c) Zn-Al LDHs. **Erro! Indicador não definido.**

Fig. 9. Isotherm curves for o–nitrophenol adsorption on (a) Ca–Al, (b) Ni– Al and (c) Zn–Al LDH powders.39

Fig. 10. UV-Vis spectra of simulated effluent before and after adsorption using LDH powders.....41

Fig. 11. Regeneration cycles for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.41

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Emprego de hidróxidos duplos lamelares como adsorventes.....	9
Tabela 2 - Adsorção de o-nitrofenol.....	17

ARTIGO

Table 1. Chemical composition of the simulated effluent.....	25
Table 2. Nitrogen adsorption–desorption parameters for Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al layered double hydroxides.	32
Table 3. Molar ratio percentage of M^{2+} and M^{3+} in LDH structures.	34
Table 4. Kinetic parameters for o–nitrophenol adsorption on Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al layered double hydroxides.....	37
Table 5. Equilibrium parameters for o–nitrophenol adsorption on Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al layered double hydroxides.....	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
	2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	3.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	4
	3.1.1 Definição e estrutura.....	4
	3.1.2 Vantagens	5
	3.1.3 Métodos de síntese	6
	3.1.4 Aplicações	8
	3.1.5 Uso como adsorventes	9
	3.2 ADSORÇÃO	10
	3.2.1 Isotermas de adsorção.....	12
	3.2.2 Cinética de adsorção	15
	3.2.3 Adsorção de o-nitrofenol	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5	CONCLUSÃO GERAL	46
6	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICE A - AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE AJUSTE	56

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção de produtos sustentáveis em concomitância com o fornecimento adequado de água às populações mostra-se de vital importância, tendo em vista que os recursos hídricos estão se tornando cada vez mais escassos (AWAD et al., 2020). Nesse contexto, uma das principais causas da poluição dos cursos hídricos deve-se ao descarte de grandes quantidades dos mais diversos efluentes industriais sem o tratamento adequado.

Os compostos nitroaromáticos e fenólicos, a exemplo do o-nitrofenol, são encontrados em defensivos agrícolas, corantes, fármacos e químicos intermediários (HAMIDOUCHE et al, 2015), dentre outras aplicações. Tais compostos revelam-se preocupantes à comunidade científica, dado seu caráter altamente tóxico, bem como suas propriedades de carcinogenicidade, mutagenia e baixa biodegradabilidade (JUN et al, 2019; ZHANG et al, 2018). No caso do o-nitrofenol, o limite admissível para sua presença em corpos d'água varia entre 0,01 e 2,00 mg L⁻¹ (KUPETA et al, 2018). Assim, estratégias que permitam a remoção eficiente destes compostos do meio ambiente são cruciais para a manutenção da saúde humana e dos ecossistemas aquáticos.

Desse modo, diferentes tecnologias voltadas à proteção dos corpos aquáticos receptores tem sido discutidas na literatura. Em geral, tais estudos encontram-se associados à etapa de tratamento terciário de efluentes, sendo os preços de design e de operação considerados essenciais para sua implementação em processos reais (BONILLA-PETRICIOLET, 2017). São exemplos das referidas tecnologias a extração (FARAJI et al, 2020), a oxidação (COLADES et al, 2019), a degradação fotocatalítica (DENG et al, 2018) e a adsorção (ERSAN et al, 2017).

A adsorção revela-se um processo atrativo para a remoção de uma multiplicidade de solutos. Nesta operação, íons ou moléculas, denominados como “adsorbatos”, são removidos do meio aquoso a partir de sua captação por uma superfície sólida, nomeada como “adsorvente” (WORCH, 2012).

A adsorção oferece, dentre outras vantagens, facilidade operacional, flexibilidade e baixo custo energético (BONILLA-PETRICIOLET, 2017). Um dos possíveis adsorventes são os hidróxidos duplos lamelares, materiais inorgânicos estruturados em camadas, descobertos em sua forma natural no século XIX, sendo denominados àquela época por “hidrotalcitas” (CAVANI et al, 1991).

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam sua fórmula geral constituída como $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/n}^{n-} \cdot zH_2O$, na qual M^{2+} e M^{3+} correspondem a cátions metálicos divalentes e trivalentes, enquanto que A^{n-} indica a presença um ânion (MALLAKPOUR et al, 2020). Nestes materiais, são aspectos que despertam interesse em sua utilização a demonstração de elevadas áreas superficiais, altas capacidades de troca-iônica, flexibilidade estrutural (DUAN E EVANS, 2006; CAVANI et al, 1991). Devido a estas propriedades, os hidróxidos duplos lamelares vem sendo estudados em setores diversos da pesquisa científica, tais quais modificação de fármacos, catálise, cerâmica e remediação ambiental mediante remoção de poluentes em meios aquáticos (DUAN E EVANS, 2006; MISHRA et al 2018).

Com base nas informações supracitadas, o presente trabalho teve por objetivo a síntese, a caracterização e a utilização de hidróxidos duplos lamelares à base de cálcio- alumínio, níquel-alumínio e zinco-alumínio na remoção de o-nitrofenol de soluções aquosas, por meio da operação de adsorção. O ineditismo deste estudo encontra-se amparado pela proposta de interação entre adsorbato e adsorventes, cujas pesquisas correlatas na literatura apresentam baixa incidência até o presente momento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem por intuito avaliar o desempenho de hidróxidos duplos lamelares à base cálcio-alumínio, níquel-alumínio e zinco-alumínio quanto à adsorção de o-nitrofenol em soluções aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os hidróxidos duplos lamelares à base de Ca-Al, Ni-Al e Zn-Al;
- Caracterizar os hidróxidos duplos lamelares sintetizados;
- Avaliar o efeito do pH na adsorção de o-nitrofenol por hidróxidos duplos lamelares;
- Avaliar a cinética de adsorção;
- Avaliar o equilíbrio de adsorção;
- Avaliar a adsorção em um efluente simulado;
- Avaliar a regeneração dos hidróxidos duplos lamelares.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo, será realizada, inicialmente uma abordagem acerca dos hidróxidos duplos lamelares, contemplando os aspectos inerentes a sua definição, estrutura, métodos de síntese, aplicações e vantagens; bem como emprego dos referidos materiais como adsorventes na atualidade. Ainda, serão apresentados aspectos relativos à operação de adsorção, incluindo fundamentos básicos de operação, cinética e equilíbrio. Por fim, serão tratados aspectos acerca da adsorção de orto-nitrofenol.

3.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

3.1.1 Definição e estrutura

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) foram descobertos em sua forma natural no ano de 1842. Àquela época, tal material recebeu a denominação “hidrotalcita”, sendo constituído por um hidroxicarbonato a magnésio e alumínio (CAVANI et al, 1991).

De acordo com Thomas e Daniel (2020), os HDLs correspondem a uma classe de nanomateriais inorgânicos em camadas. Na literatura (MALLAKPOUR et al, 2020), a fórmula geral destes materiais é representada por $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/n}^{n-} \cdot zH_2O$, na qual M^{2+} e M^{3+} correspondem a cátions metálicos divalentes e trivalentes, enquanto que A^{n-} indica a presença um ânion.

Assim, os HDLs podem ser descritos a partir da alternância entre regiões de camadas positivas e de intercamadas negativas (estas denominadas “interlamelares”). Conforme apontam Crepaldi e Valim (2011), nas camadas positivas verifica-se a presença de metais divalentes, tais quais cálcio (Ca^{2+}), cobre (Cu^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e zinco (Zn^{2+}); bem como de metais trivalentes, por exemplo alumínio (Al^{3+}), cromo (Cr^{3+}) e ferro (Fe^{3+}). Ainda, os referidos metais distribuem-se entre si por meio de uma estrutura octaédrica.

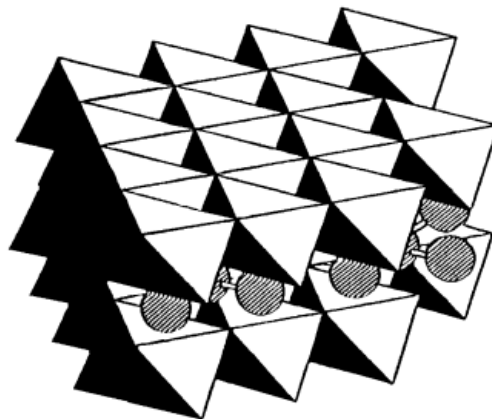
Já nas regiões de intercamada, alojam-se moléculas de água e ânions, que constituem-se, em geral, de haletos (Br^- , Cl^- , F^- , I^-) ou oxoânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) (CREPALDI e VALIM, 1998). Existe também a possibilidade de adição de ânions complexos e orgânicos nas regiões interlamelares, consoante demonstrado na literatura (MARREIROS et al (2019), GOMES et al (2013), WANG et al (2013), VARGA et al (2016)). Por fim, conforme ressaltado por Chubar et al (2017), a finalidade das moléculas de água nas regiões interlamelares constitui-se em efetuar ligações de hidrogênio entre as camadas positivas.

Cabe salientar que as camadas positivas também são denominadas como “brucitas” (MISHRA et al, 2018). Segundo Thomas e Daniel (2020), tal fato deve-se à similaridade na estrutura dos HDLs em relação à brucita, ou hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$). A estrutura da brucita demonstra um empacotamento hexagonal de íons $(OH)_2$, que se alterna com os íons Mg^{2+} (estes em estruturas octaédricas), o que possibilita a neutralização das camadas de hidróxido. Assim, uma substituição dos íons bivalentes na estrutura da brucita por alguns íons trivalentes resultaria na formação de um hidróxido metálico misto carregado positivamente. Posteriormente, a intercalação de ânions nas regiões interlamelares propiciaria a neutralização das cargas e, por consequência, a formação de estrutura semelhante a de um HDL.

Outra designação comumente utilizada na atualidade para os HDLs é a de argilas aniônicas. Segundo Crepaldi e Valim (2011), tal nomenclatura está atrelada à comparação com o termo “argilas catiônicas”, empregado para estruturas constituídas de camadas negativamente carregadas de aluminossilicatos e que possuem cátions interlamelares neutralizando tais cargas.

A estrutura típica de um HDL encontra-se representada pela Figura 1. Nesta, as camadas de metais divalentes e trivalentes são representadas por meio de formações octaédricas, intercaladas por regiões típicas de alocação de ânions e moléculas de água.

Figura 1– Estrutura de um HDL.



Fonte: Crepaldi e Valim (2011)

3.1.2 Vantagens

De acordo com Duan e Evans (2006), são aspectos que despertam interesse na utilização de HDLs as elevadas áreas superficiais e capacidades de troca-iônica oferecidas, em geral, por estes materiais. Também, a flexibilidade em relação ao espaço interlamelar, possibilitaria o acesso a diversas espécies aniônicas provenientes de contaminantes do solo, de sedimentos e da água.

Consoante apontam Mallakpour et al (2020), nos hidróxidos duplos lamelares, as elevadas capacidades de troca iônica permitem que os ânions presentes nas regiões interlamelares possam ser facilmente substituídos por outras moléculas de carga negativa. Tal capacidade está atrelada a fatores como a razão entre os cátions metálicos e massa molecular de cátions e ânions.

Ainda segundo Mallakpour et al (2020), os HDLs apresentam uma propriedade denominada como “efeito-memória”. Ao serem submetidos a aquecimentos acima de 400°C, estes materiais degradam sua estrutura de camadas, uma vez que as moléculas de água e outros resquícios orgânicos são perdidos, formando assim óxidos de metal. Contudo, tais óxidos, ao serem expostos novamente a soluções de ânions, tendem a reconstruir suas as camadas originais, retornando à estrutura de hidróxido duplo lamelar. Consoante Cavani et al (1991), o efeito memória revela-se interessante em aplicações de remediação ambiental, que exijam a eliminação de íons prejudiciais do meio aquoso.

3.1.3 Métodos de síntese

Os HDLs podem ser obtidos por meio de diversas rotas de síntese. Conforme Thomas e Daniel (2020), dependendo do tipo de ânion a ser intercalado, dos tipos de cátions e das propriedades físico-químicas almeçadas, tais quais pureza, morfologia, cristalinidade dos materiais obtidos. Neste contexto, podem-se citar como rotas empregadas atualmente: co-precipitação, troca iônica e reconstrução/reidratação (MISHRA et al, 2018).

3.1.3.1 Co-precipitação

A rota de co-precipitação apresenta as vantagens de simplicidade e de baixo custo. Tal rota de síntese caracteriza-se por uma adição gradativa entre soluções aquosas de sais metálicos contendo cátions M^{2+} / M^{3+} , aliada à presença de uma solução de agente precipitante que contenha os ânions em potencial para ocupação das regiões de intercamada (CHUBAR et al, 2017). A partir da formação do precipitado, este será submetido ao envelhecimento mediante

tratamento térmico, a fim de que se obtenha a amostra de HDL adequadamente cristalizada (THOMAS e DANIEL, 2020).

De acordo com Buktyarova (2019), são fatores relevantes na co-precipitação, dentre outros, a natureza do agente precipitante, o controle de pH, a relação molar entre os cátions metálicos e o tempo de envelhecimento. A escolha do agente precipitante influencia no tipo de ânion a ser incorporado nas regiões de intercamada da estrutura. Assim, o emprego de precipitantes como ureia (PAGANO, 2003) e solução de NaOH/Na₂CO₃ (LIU, 2013) favorecem a inserção de ânions carbonato (CO₃²⁻); enquanto que há maior possibilidade de formação de HDL em sua forma nitrada (NO₃⁻) a partir da utilização de hidróxido de amônio (OLANREWAJU, 2000; ABDERRAZEK, 2017) como agente precipitante. Ainda em relação à síntese promovida com emprego de ureia, Chubar et al (2017) apontam que esta ocorre de maneira mais suave em relação à formação de HDLs a partir da neutralização com álcalis, o que reflete nas propriedades adsorptivas dos materiais formados.

Consoante descrito por Bukhtiyarova (2019), o efeito do pH de síntese encontra-se relacionado à possibilidade de formação de produtos paralelos indesejados, caso não haja controle do referido fator durante a co-precipitação. Dessa forma, o pH revela-se de suma importância para a obtenção de hidróxidos duplos lamelares com pureza adequada.

3.1.3.2 Troca iônica

A rota de troca iônica consiste de um método indireto para obtenção de HDLs. Neste método de síntese, segundo Thomas e Daniel (2020), uma suspensão aquosa, formada a partir dos precursores do HDL ou do HDL pré-sintetizado, é submetida à agitação na presença de um excesso de sal do ânion o qual se deseja inserir na região de intercamada. Tal procedimento deve ser realizado sob atmosfera inerte.

A troca de ânions depende, sobretudo, das forças eletrostáticas existentes entre as camadas e intercamadas do HDL. Assim, de acordo com os autores, a força de atração entre o ânion hospedeiro original e a camada positiva do HDL deve ser menor em comparação à atração entre o ânion desejado e camada positiva.

3.1.3.3 Substituição ou reidratação

A rota de substituição pode ser definida a partir da propriedade de efeito-memória em HDLs. De acordo com Thomas e Daniel (2020), a síntese por substituição/reidratação deve ser

efetuada sob atmosfera de nitrogênio inerte. A partir do contato do HDL em formato de óxido com uma solução carregada de ânions, pode-se efetuar a inserção de quaisquer espécies aniônicas na regiões interlamelares, sejam espécies inorgânicas ou orgânicas.

3.1.4 Aplicações

Os HDLs, devido à vasta quantidade de combinações possíveis em sua estrutura, vem sendo aplicados em âmbitos diversos, a saber: remoção de poluentes ambientais, modificação de fármacos, catálise, enriquecimento de materiais cerâmicos, dentre outros.

Na catálise, consoante observado por Duan e Evans (2006), o interesse nos HDLs encontra-se atrelado à flexibilidade na composição destes materiais. Além disso, a facilidade de síntese de HDLs propicia uma fonte variada de suportes catalíticos, precursores catalíticos ou catalisadores, aliando baixo custo, versatilidade e potencial reciclabilidade. Para Crepaldi e Valim (1998), o emprego de HDLs como catalisadores heterogêneos deve-se à elevada área superficial dos mesmos. Ainda, de acordo com os autores, a forma mais comum de preparação de catalisadores a partir de HDLs ocorre por meio da calcinação, a qual potencializa o número de sítios disponíveis, bem como a área superficial do material.

Na área de fármacos, os estudos mais recentes envolvendo HDLs têm promovido a intercalação e liberação controlada de compostos ativos a partir das estruturas de HDL, tendo em vista a composição química variável, bem como a capacidade deste materiais para intercalar espécies de fármacos aniônicos (DUAN e EVANS, 2006).

Na área de cerâmica, os HDLs vêm sendo investigados devido a sua versatilidade de composição química e propriedades superficiais (MISHRA et al, 2018). Nesse contexto, o emprego de metais catiônicos de transição representam pesquisas recentes da indústria cerâmica com a finalidade de produção de cerâmicas coloridas.

Na adsorção, o número de sítios ativos e a porosidade HDLs em geral, convertem-nos em potenciais adsorventes (CREPALDI e VALIM, 1998; MISHRA, 2018). De acordo com Duan e Evans (2006), os possíveis adsorbatos para os HDLs correspondem em geral a espécies de caráter aniônico, tanto orgânicas quanto inorgânicas; e devido ao espaço interlamelar flexível dos HDLs, mostra-se possível a alocação de espécies moleculares polares.

3.1.5 Uso como adsorventes

Os HDLs vêm sendo estudados como adsorventes em potencial, tendo em vista as propriedades explicitadas no tópico 3.1.2. Pesquisas acerca da utilização destes materiais para captação de substâncias mediante adsorção encontram-se elencadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Emprego de hidróxidos duplos lamelares como adsorventes.

Autoria	Hidróxido duplo lamelar		Adsorbato(s)
	Cátions	Ânion intercalado	
HATAMI et al (2018)	Zn-Al	NO ₃ ⁻	Fosfato
ZHU et al (2018)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Polihidroxifulereno
DE SÁ et al (2012)	Ca-Al	NO ₃ ⁻	<i>Sunset yellow</i> FCF
GOK et al (2014)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Ácido málico
ELHALIL et al (2018)	Zn-Al	NO ₃ ⁻	Ácido salicílico
HALAJNIA et al (2013)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Fosfato, nitrato e sulfato
HSU et al (2019)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Cromato e fosfato
HU et al (2018)	Zn-Al	NO ₃ ⁻	Benzotriazol
LUO et al (2019)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Arsenato e fluoreto
MOURID et al (2019)	Zn-Al	CO ₃ ²⁻	Sulfametoxazol
SUN et al (2015)	Ni-Al	[C ₆ H ₅ O ₇] ³⁻	<i>p</i> - nitrofenol
XIONG et al (2019)	Mg-Al	PmPD ¹	Diclofenaco sódico
VREYSEN E MAES (2008)	Mg-Al	Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ e NO ₃ ⁻	Ácidos húmico e fúlvico
ZHANG et al (2012)	Ca-Al	Cl ⁻	Dodecilsulfato de sódio
QIU E WANG (2017)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Borato
SEFTEL et al(2018)	Zn-Al	Cl ⁻	Fosfatos
MOUJAHID et al (2003)	Zn-Al	CO ₃ ²⁻	Estireno sulfonato
LV et al (2006)	Mg-Al	CO ₃ ²⁻	Cloreto

¹ Poli(m-fenilenodiamina)

3.2 ADSORÇÃO

Consoante descrito por Worch (2012), a adsorção constitui-se de um fenômeno de transferência de fase fluido-sólido, comumente adotada na remoção de determinadas substâncias presentes em fases fluidas, sejam estas líquidas ou gasosas. Desse modo, a substância de interesse, a ser removida da fase fluida, denomina-se “adsorbato”; enquanto que a superfície sólida sob a qual a o adsorbato será depositado designa-se por “adsorvente”.

Os adsorventes podem ser materiais naturais ou sintéticos, de estrutura amorfa ou cristalina. São empregados em larga escala o carvão ativado, as peneiras moleculares, a sílica gel e a alumina (LEVAN et al, 1999). Consoante Worch (2012), o adsorvente mais amplamente empregado, sobretudo para processos relacionados à remediação ambiental, é o carvão ativado.

Contudo, conforme apontam Bonilla-Petriciolet et al (2017), a busca por novos materiais adsorventes constitui-se em uma área permanente de pesquisa, uma vez que as propriedades texturais e químicas de superfície são fundamentais para a determinação da performance do material. Deste modo, as propriedades físicas e químicas de um adsorvente podem ser direcionadas conforme o tipo de aplicação desejada.

A avaliação inicial quanto ao desempenho de um adsorvente pode ser efetuada tanto pelo percentual de remoção (R , %) quanto pela capacidade de adsorção (q , mg g^{-1}). O percentual de remoção e a capacidade de adsorção encontram-se expressos pelas equações 1 e 2, respectivamente:

$$R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Conforme esclarecem Bonilla-Petriciolet et al (2017), no campo inerente ao tratamento ambiental, a adsorção pode apresentar vantagens tais como : facilidade de operação, flexibilidade, versatilidade de design e baixa requisição de energia. Ainda, a viabilidade econômica do processo depende de diversos fatores, como o tipo de adsorvente, propriedades do fluido e do adsorbato a ser removido, configuração operacional e possibilidade de regeneração. Já Karge e Weitkamp (2008) salientam que os processos adsorptivos apresentam sua viabilidade econômica atrelada tanto à seletividade quanto à capacidade de adsorção do adsorvente.

A adsorção pode ser convenientemente dividida em dois tipos: a fisissorção e a quimissorção. Segundo apontado por Karge e Weitkamp (2008), existe uma dependência quanto ao campo de força na superfície sólida, o qual é responsável pela redução da energia potencial de uma molécula adsorvida abaixo daquela promovida em fase fluida. A fisissorção caracteriza-se por forças de van der Waals, acrescida de contribuições eletrostáticas; enquanto que na quimissorção as forças são consideravelmente mais fortes e envolvem transferência ou compartilhamento de elétrons, à semelhança de uma ligação química. Em consequência disso, a quimissorção demonstra-se alta especificidade, com energias adsorptivas significativamente maiores em relação à fisissorção.

A adsorção ainda pode ser classificada quanto à sua configuração operacional. Consoante Bonilla-Petriciolet et al (2017), podem ser empregados sistemas adsorptivos em batelada ou de forma contínua. Os reatores em batelada são convenientes para a determinação de taxas de adsorção, capacidades máximas de adsorção, parâmetros termodinâmicos, bem como para a análise acerca das interações entre adsorbato e adsorvente; ao passo que os estudos de adsorção de forma contínua, efetuados em colunas, são úteis para o cálculo de parâmetros relevantes inerentes ao aumento de escala das estruturas adsorptivas, tais quais tempos de ruptura e saturação, capacidade de adsorção em leito e parâmetros de transferência de massa.

Na atualidade, os parâmetros mais comumente avaliados em pesquisas envolvendo processos adsorptivos em batelada são: quantidade mássica de adsorvente, tipo de meio aquoso, pH da solução, tempo de contato, concentração de adsorbato, temperatura, agitação da solução (MALAMIS E KATSOU, 2013; MOHAMMED et al, 2019).

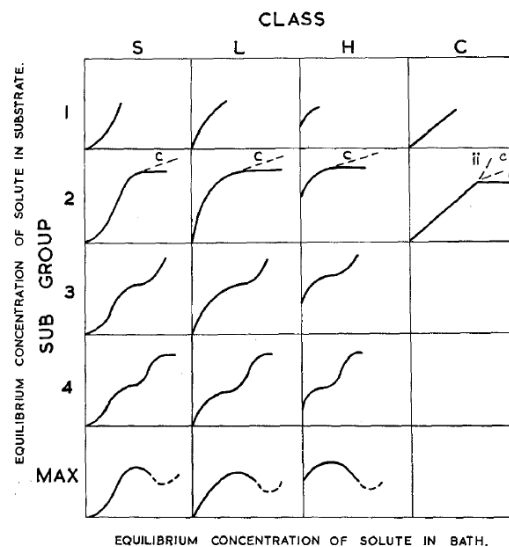
3.2.1 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção propicia uma base importante para o design da estrutura operacional adsorvente, tanto para reatores batelada quanto contínuos. Assim, o equilíbrio de um sistema é influenciado fortemente pela força das interações entre o par adsorbato-adsorvente, bem como por propriedades da solução, tais quais temperatura, pH ou ocorrência de adsorbatos concorrentes (WORCH, 2012).

Os estudo do equilíbrio é promovido por meio da coleta de dados inerentes a diferentes concentrações de adsorbato (C_e , mg L⁻¹), em contrapartida às capacidades de adsorção do adsorvente (q_e , mg g⁻¹). A partir disso, podem ser analisadas as denominadas “isotermas” ou curvas de equilíbrio.

De acordo com a literatura (GILES E SMITH, 1973), a classificação de isotermas mostra-se necessária ao tratamento teórico e à interpretação do processo. Assim, a classificação fornecida por Giles e Smith (1973), consoante apresentado na figura 2, divide os acontecimentos experimentais em hipóteses de acordo com aspectos tanto de curvatura quanto de inclinação inicial das isotermas. Deste modo, as curvas de equilíbrio podem ser divididas nas classes S, L, H e C. A simbologia “L” denota comportamento de Langmuir, “H” faz menção à “elevada afinidade” e “C” está associado à “partição constante”. Isotermas podem ainda ser subdivididas nos grupos 1, 2, 3, 4 ou “máximo”, os quais têm por base as variações comportamentais subsequentes.

Figura 2-Sistema de classificação de isotermas.



Fonte: Giles e Smith (1973)

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio é determinada experimentalmente em temperatura constante, sendo que aos dados obtidos são posteriormente ajustados a modelos de equilíbrio que tentem descrever o comportamento do sistema (WORCH, 2012). Segundo Cherkasov (2020), tais modelos variam em relação ao significado físico, bem como pelo número de parâmetros e precisão na descrição dos dados.

Dentre as diversas propostas teóricas para ajuste de dados experimentais inerentes ao equilíbrio, podem ser citadas as seguintes: Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich e Toth.

3.2.1.1 Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1907), assume que a adsorção ocorre por meio de uma interface heterogênea, sendo que a quantidade adsorvida cresce infinitamente em relação aos crescimento na concentração de adsorbato (AL-GHOUTI E DA'ANA, 2020). Para fase líquida, tal isoterma encontra-se representada pela equação 3:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3),$$

sendo k_F a constante de Freundlich $((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$ e $1/n_F$ o fator de heterogeneidade (adimensional).

3.2.1.2 Langmuir

O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) considera adsorção homogênea na superfície do adsorvente. Além disso, os átomos ou íons adsorvidos apresentam-se em forma de monocamada na superfície do adsorvente (AL-GHOUTI E DA'ANA, 2020). O referido modelo encontra-se representado pela equação 4:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (4),$$

onde q_m (mg g^{-1}) corresponde à máxima capacidade adsortiva e k_L (L mg^{-1}) refere-se à constante de Langmuir.

3.2.1.3. Redlich e Peterson

A isoterma de Redlich e Peterson (REDLICH E PETERSON, 1959) foi desenvolvida como um modelo empírico de três parâmetros, combinando elementos de Freundlich e Langmuir em sua construção. Representa o equilíbrio de adsorção ao longo de intervalos de concentração mais largos. Devido à sua versatilidade, pode ser aplicada tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos (AL-GHOUTI E DA'ANA, 2020). A isoterma em comento é apresentada na equação 5:

$$q_e = \frac{k_{RP}C_e}{1+(a_{RP}C_e)^\beta} \quad (5),$$

onde k_{RP} ($L g^{-1}$) e a_{RP} ($L mg^{-1}$) ^{β} são constantes do modelo, já o parâmetro β representa um expoente com valores variáveis entre 0 e 1.

3.2.1.4 Sips

O modelo de Sips (SIPS, 1948) também utiliza-se de três parâmetros, resultantes da combinação entre modelos mais elementares. Assim, em concentrações baixas de adsorbato, a isoterma de Sips assume a forma do modelo de Freundlich, enquanto que em concentrações mais elevadas prevê-se um comportamento de adsorção constante em monocamada similar ao predito no modelo de Langmuir. Consoante Sepehr et al (2016), a partir da identificação do problema no modelo de Freundlich, inerente ao aumento contínuo da quantidade adsorvida em função do aumento de concentração de adsorbato, Sips propôs uma equação semelhante em formato à equação de Freundlich, porém que pudesse prever o comportamento de Langmuir em concentrações mais elevadas de adsorbato. A isoterma de Sips é apresentada na equação 6:

$$q_e = \frac{q_s(k_s C_e)^m}{1+(k_s C_e)^m} \quad (6),$$

sendo que q_s ($mg g^{-1}$) equivale à capacidade máxima de adsorção de Sips, k_s ($L mg^{-1}$) é constante do modelo e o parâmetro m representa um expoente adimensional.

3.2.1.5 Toth

A isoterma de Toth (TOTH, 1981) também constitui-se de um modelo empírico de três parâmetros, modificado a partir do modelo de Langmuir. Segundo Al-Ghouti e Da'ana (2020), o referido modelo é empregado na descrição de sistemas adsortivos heterogêneos, satisfazendo tanto baixas quanto altas concentrações de adsorbato. O modelo de Toth está expresso na equação 7:

$$q_e = q_{T0} \frac{b_{T0} C_e}{(1 + (b_{T0} C_e)^D)^{1/D}} \quad (7),$$

onde q_{T0} (mol g^{-1}) representa a capacidade máxima de adsorção de Toth, b_{T0} (L mol^{-1}) é a constante de Toth e D corresponde ao expoente do modelo.

3.2.2 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção propicia a obtenção de informações acerca das taxas de adsorção, da performance do adsorvente e de mecanismos inerentes à transferência de massa; de maneira que o conhecimento do comportamento cinético do sistema mostra-se fundamental para posterior design de sistemas adsortivos em maior escala (WANG E GUO,2020).

Neste contexto, a etapa cinética de adsorção pode ser explicada tanto por modelos reativos quanto difusivos. Os modelos de adsorção reativos originam-se de reações químicas e baseiam-se na adsorção enquanto fenômeno único (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017). Já nos modelos difusivos, conforme descrito por Karge e Weitkamp (2008), existe a consideração de uma série de etapas, de modo que as taxas de adsorção sejam, em linhas gerais, controladas pelas resistências difusionais concernentes à transferência de massa até os sítios adsortivos.

Como modelos reativos aplicáveis aos sistemas de adsorção em batelada, podem-se citar: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich, ordem geral e Avrami.

3.2.2.1 Pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898) é comumente empregado em operações de adsorção rápidas, isto é, com alcance de equilíbrio reacional entre vinte e trinta minutos (BONILLA-PETRICIOLET, 2017). O modelo de pseudoprimeira ordem encontra-se expresso pela equação 8, na qual:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (8),$$

onde q_1 e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; enquanto que k_1 (min^{-1}) corresponde à constante de taxa reacional do modelo.

3.2.2.2 Pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem (HO E MCCRAY, 1998) encontra-se representado pela equação 6. De acordo com Lima (2017), a vantagem em relação ao modelo de pseudoprimeira ordem, é de que o modelo de pseudosegunda ordem pode sofrer menor influência em relação ao erro experimental aleatório.

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (9),$$

Na equação 9, q_2 e q_t (mg g^{-1}) correspondem, respectivamente à capacidade de adsorção associada ao modelo e ao tempo t (min), respectivamente. Já a constante k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) representa a constante da taxa reacional de pseudosegunda ordem.

3.2.2.3 Ordem geral

O modelo de ordem geral (ALENCAR et al, 2012), conforme explicitado por Ribas (2016), é empregado com o intuito de estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, de modo que o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante da taxa de adsorção. O modelo de ordem geral encontra-se representado pela equação 10:

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{[k_n(q_n)^{n-1}t^{(n-1)}+1]^{1/(n-1)}} \quad (10),$$

onde k_n ($\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$) é a constante da taxa reacional de adsorção; n representa a ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente; e q_n e q_t (mg g^{-1}) correspondem às capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

3.2.2.4 Avrami

O modelo reacional de Avrami (AVRAMI, 1939) consiste em um modelo semiempírico, cuja descrição fundamenta-se na cinética de decomposição térmica (LOPES et al, 2003); destoando, deste modo, dos modelos de reação tradicionais. O modelo de Avrami encontra-se expresso pela equação 11:

$$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV}t)^{n_{AV}}) \quad (11),$$

sendo k_{AV} (min^{-1}) a constante cinética de Avrami, q_{AV} e q_t (mg g^{-1}) capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; e n o expoente fracionário de Avrami.

3.2.3 Adsorção de o-nitrofenol

Resquícios de produtos nitroaromáticos são comumente encontrados em resíduos agrícolas e industriais, uma vez que tais compostos podem ser empregados em uma vasta gama de aplicações, tais como na produção e uso de defensivos agrícolas, corantes, fármacos e químicos intermediários (HAMIDOUCHE et al, 2015). O orto-nitrofenol (o-nitrofenol ou 2-nitrofenol), assim como outros compostos de sua natureza, apresenta caráter altamente tóxico, que pode ser danoso aos organismos vivos mesmo em concentrações baixas.

A Tabela 2 elenca estudos acerca da remoção de o-nitrofenol por meio de adsorção, bem como as respectivas concentrações iniciais de adsorbato (C_0 , mg L^{-1}) e capacidades máximas de adsorção obtidas ao final do processo (q , mg g^{-1}).

Tabela 2 - Adsorção de o-nitrofenol.

Autoria	Adsorvente	C_0 (mg L^{-1})	q (mg g^{-1})
ARASTEH et al (2010)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	30	35
HAMIDOUCHE et al (2015)	Geocompósito híbrido à base de argila-pilar e carvão ativado	20	12,5
KUPETA et al (2018)	Biomassa de pinha reticulada com poliuretano	100	53
CHEN et al (2017)	Estrutura orgânica metálica Cr-BDC	100	225
DALLA NORA et al (2020)	Hidróxidos duplos lamelares: Zn-Al e Mg-Fe	60	70 e 50, respectivamente

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho encontram-se apresentados por meio de um artigo, publicado em 18 de maio de 2020 na revista *Journal of Alloys and Compounds*, de qualis A1 na área de engenharias II.

- ARTIGO: CA-AL, NI-AL AND ZN-AL LDH POWDERS AS EFFICIENT MATERIALS TO TREAT SYNTHETIC EFFLUENTS CONTAINING O-NITROPHENOL.

CA-AL, NI-AL AND ZN-AL LDH POWDERS AS EFFICIENT MATERIALS TO TREAT SYNTHETIC EFFLUENTS CONTAINING O-NITROPHENOL

Bianca S. Marques ^a, Keterli Dalmagro ^a, Kelly S. Moreira ^b, Marcos L.S. Oliveira ^{c, d, *}, Sergio L. Jahn ^a, Thiago A. de Lima Burgo ^b, Guilherme L. Dotto ^{a, *}

^a Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria-UFSM, Santa Maria, Brazil

^b Department of Physics, Federal University of Santa Maria-UFSM, Santa Maria, RS, Brazil

^c Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Calle 58 #55-66, 080002, Barranquilla, Atlantico, Colombia

^d Faculdade Meridional IMED, 304-Passo Fundo, RS, 99070-220, Brazil

* Corresponding author. Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Colombia.

** Corresponding author. Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria-UFSM, Brazil.

E-mail addresses: msilva@cuc.edu.co (M.L.S. Oliveira), guilherme_dotto@yahoo.com.br (G.L. Dotto).

ABSTRACT

Powdered layered double hydroxides (LDH) based on calcium-aluminum (Ca-Al), nickel-aluminum (Ni-Al), and zinc-aluminum (Zn-Al) were synthesized with the purpose to evaluate the removal of o-nitrophenol from synthetic effluents by adsorption. It was verified that Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDHs presented a typical layered structure confirming the successful synthesis. o-nitrophenol adsorption on the LDH powders was favored at a pH of 5.0, being attained removal percentages from 70 to 90 %, depending on the material. Kinetic experimental

data obeyed the general order model, while, Sips represented the experimental equilibrium behavior of the three materials adequately. The maximum adsorption capacities were 135.1 mg g⁻¹, 122.1 mg g⁻¹ and 130.3 mg g⁻¹ for Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDHs, respectively. For simulated effluent, it was attained a removal of up to 60.3% using Ni-Al LDH. In a general way, the layered double hydroxides based on Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al exhibited an interesting potential as adsorbent materials for the treatment of simulated effluents containing o-nitrophenol. Ni-Al is preferred due to its better performance in the treatment of simulated effluents and higher regeneration potential.

Keywords: Adsorption; General order; Layered structure; Nitrophenol; Simulated effluent

1. Introduction

Phenol and its derivatives, such as o-nitrophenol, are present in several productive sectors, with applications for petrochemicals, pharmaceuticals, dyes, petroleum refineries, insecticides, herbicides, and explosives [1]. According to the United States Environmental Protection Agency (USEPA) [2] estimation, 10 to 15 million pounds of o-nitrophenol are produced annually, aiming to synthesize o-aminophenol, o-nitroanisole, and other materials. However, it is important to highlight the risks associated with the presence of o-nitrophenol in industrial effluents and agricultural wastes associated with contamination of near watercourses due to its toxicity even at low concentrations [3]. The potential damage for environmental and human health is owing to some particular characteristics of the said compounds, as water solubility and the possible formation of substituted species [4]. Yet, literature has related a degradation resistant greater for o-nitrophenol than other similar species as m-nitrophenol and p-nitrophenol, with complete degradation equivalent to a 64-day period [2], leading the USEPA to include o-nitrophenol at the highest toxic pollutants list [5]. An admissible limit related to literature for o-nitrophenol in natural waters refers to the range between 0.01 and 2.0 mg L⁻¹ [6].

Aiming to protect the human health and environment in relation to the toxic properties of o-nitrophenol, water treatment technologies currently available to remove this compound include extraction [7], photocatalytic degradation [8], electrochemical oxidation [9] and adsorption [10]. This last one has advantages as ease of operation, low-energy requirements and flexibility [10], and because this, there are many types of research in this field, using several types of adsorbents, as carbon materials [11], metal-organic frameworks [12], modified resins [13] and agricultural residues [14].

An alternative possibility of adsorbent to uptake o-nitrophenol from waters is the use of layered double hydroxides (LDH). Also called as hydrotalcite-like systems or anionic clays, these materials are commonly represented by the general formula $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_x/n \cdot zH_2O$, where M^{2+} and M^{3+} are divalent and trivalent metal cations, while A^{n-} represents an n-valent anion. Thus, these materials are characterized by the alternation of layers formed by metallic divalent (for example, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} or Zn^{2+}) and trivalent (as Al^{3+} , Fe^{3+} or Cr^{3+}) cations and interlayers containing exchangeable anions (such as CO_3^{2-} , NO_3^- and Cl^-) and water molecules. For this reason, LDHs presents a great number of possible compositions and metal-anion combinations that can be synthesized [15].

Among its particular advantages, layered double hydroxides offer a large interlayer surface to host diverse anionic species [16], high chemical stability, and compositional flexibility [15]. In adsorption, these materials demonstrate a different uptake mechanism in comparison with classic adsorbents, owing to the presence of exchangeable anions in the interlayer and water molecules weakly bound, which could be eliminated preserving the structure. Previous studies with LDHs presented interesting quantitative values for anions removal, including nitrates, phosphates, and sulfates [17-19], pharmaceuticals [20-22], and dyes [23-25]. However, studies relating specifically to adsorptive interaction of o-nitrophenol and layered double hydroxides remain few until now.

This research has evaluated the performance of calcium-aluminum (Ca-Al), nickel-aluminum (Ni-Al), and zinc-aluminum (Zn-Al) layered double hydroxides as adsorbent materials for o-nitrophenol removal from aqueous effluents. The LDHs were synthesized, and their structure was elucidated by conventional and advanced techniques. After, Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDH powders were applied for o-nitrophenol adsorption in bench trials, in which pH effect, kinetics, and equilibrium were analyzed. The LDH powders were also tested in the treatment of simulated effluents comprising o-nitrophenol and other components. Lastly, Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDH powdered adsorbents were subjected to regeneration cycles in order to verify the possibility of reuse.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

The o-nitrophenol (CAS number 88-75-5, chemical formula $2(\text{NO}_2) \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, molar mass $139.11 \text{ g mol}^{-1}$) was provided by Hiedel-de Haen Research Chemicals. Materials employed for synthesis of the layered double hydroxides, as aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium hydroxide (NaOH) were purchased from Sigma-Aldrich. Yet, technical grade urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) was acquired from Farmaquimica S.A. All experimental procedures were carried out with distilled water.

2.2. Synthesis of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders

For the synthesis of layered double hydroxides based on Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al, it was applied the co-precipitation route [15], which consists in a slow addition of a solution (A) with the target anion to be intercalated, into a second one (B), this containing the solution of divalent and trivalent metal cations. For precipitation of the LDHs, another step is carried out using an inorganic base or urea, which supports the pH increase, and consequently, the structure formation.

The synthesis of Ca-Al LDH was adapted from Cao et al. [26]. In brief, an aqueous solution containing $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.8 M) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.4 M) was prepared (solution A). Subsequently, solution A was added to an aqueous solution composed by NaOH (1.6 M) and Na_2CO_3 (0.1 M) (solution B). The resulting solution was mixed with a magnetic stirrer for 1 h and then aged at 80 C for 24 h.

For Ni-Al synthesis, Li et al. [27] study was used as a reference and adapted. An aqueous solution of 0.5 L volume, composed by $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.618 M) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.249 M) and urea (9.9 M) was mixed and heated for 10 min at room temperature. Next, the solution was submitted to aging at 100 C for 24 h.

Lastly, the Zn-Al synthesis followed the Cocheci et al. [28] work. This synthesis consisted of the preparation of a 0.1 L Na_2CO_3 solution (1 M) and a 0.5 L precursor solution composed by $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.67 M) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.33 M). The precursor solution was gradually added to Na_2CO_3 solution by dropwise, being pH control (10.5) done by NaOH (2 M). The solution was magnetically agitated for 3 h at room temperature.

For all the three synthesis, the precipitate was washed several times with distilled water, concomitantly to vacuum filtration (Ionlab Pumps, VAC 29, Brazil). The materials were dried at 80 C for 12 h (Tecnal, TE-393/1, Brazil).

2.3. Characterization of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders

Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al layered double hydroxides were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffractometry (XRD), N_2 adsorption/desorption isotherms (BET, BJH), energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDS) and point of zero charge (pH_{PZC}). SEM images were acquired in a Jeol

microscopy (JSM-6610, Japan), with a voltage of 10 kV and magnification of 100 and 10,000, in order to verify the layered double hydroxides morphology. FT-IR vibrational spectra were obtained in Shimadzu equipment (Prestige 21, Japan) in the range of 4000-500 cm^{-1} , aiming to identify functional groups present on the material's surface. XRD patterns were obtained in a Rigaku diffractometer (Miniflex 300, Japan), to evaluate the crystallinity of the structures. N_2 adsorption/desorption isotherms were obtained in a Micromeritics analyzer (ASAP 2020, USA), and were used to estimate the surface area (BET method), pore-volume, average pore diameter and pore size distribution (BJH method) of the produced materials. EDS spectra were acquired in a Jeol equipment (JSM-6610, Japan) with the aim of identifying and quantify the elemental composition of the materials. The point of zero charge (pH_{PZC}) was determined by the eleven points method, according to Khormaei et al. [29].

In addition to the above mentioned conventional techniques, atomic force microscopy (AFM) and electric force microscopy (EFM) of the Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides were performed simultaneously in a Park NX10 (Park Systems, Suwon Korea) instrument equipped with a SmartScan software version 1.0. RTM 11a. Samples were pressed onto double-sided scotch tapes and imaged in tapping and non-contact mode. EFM maps were recorded with a 3 V applied to the sample holder and using a PPPEFM (Nanosensors, Neuchâtel, Switzerland) Si probe PtIr coated, with a nominal resonance frequency of 75 kHz and 2.8 N m^{-1} force constant. Tapping mode was performed using an n-type silicon platinum-coated probe (MikroMasch NSC16/Al-BS, Sofia, Bulgaria) with a nominal resonance frequency of 190 kHz and 45 N m^{-1} force constant. All measurements were made under ambient conditions at room temperature of 20 ± 5 C and a relative humidity of $60 \pm 10\%$. Images were treated offline using XEI software version 4.3.4 Build 22. RTM 1.

2.4. Use of LDH powders for o-nitrophenol adsorption: experiments

All the adsorption experiments were performed in batch (Solab, Shaker SL-222, Brazil) with 0.05 g of LDH dosage, 0.05 L of solution volume, 298 K, and 150 rpm. These fixed experimental parameters were determined by previous tests. Primarily, to evaluate the pH effect (from 2 to 10), it was employed 50 mg L^{-1} of adsorbate initial concentration, being the pH adjustment done with 0.1 mol L^{-1} of NaOH or HCl. Next, kinetic data were obtained, collecting samples between 0 and 300 min. The equilibrium curves were constructed at the temperature

of 298 K, using initial adsorbate concentrations equal to 10, 30, 50, 80, 100, 125, and 150 mg L⁻¹. After all the batch experiments, the samples collected were filtered, diluted, and quantified using a spectrophotometer (Shimadzu, UV-Mini 1240, Japan) in the wavelength of 279 nm. The adsorption capacities at the time (q_t , mg g⁻¹) and at equilibrium (q_e , mg g⁻¹), as the o-nitrophenol removal percentage (R, %) were used to verify the adsorption behavior.

2.5. Evaluation of adsorption kinetics and isotherms

The o-nitrophenol adsorption on Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDH powders was evaluated according to the kinetic and equilibrium behaviors. For the kinetic evaluation, two (pseudo-first-order, pseudo-second-order) and three (Avrami and general order) parameters models were used, as presented in supplementary material, section 1 [30]. In the same way, to study the equilibrium, two (Freundlich and Langmuir) and three (Sips, Redlich-Peterson, and Toth) parameter models were used, as presented in supplementary material, section 2 [31]. The models were fitted with the experimental data and statistically analyzed by well know computational routines, as detailed in the supplementary file, section 3 [32].

2.6. Treatment of the simulated effluent containing o-nitrophenol

This step aimed to evaluate the adsorption potential of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides to treat a simulated industrial effluent containing o-nitrophenol. The effluent composition is presented in Table 1 [33]. Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al powders (5 g L⁻¹) were separately put in contact with the effluent, and the treatment was carried out considering the best operational conditions obtained on previous steps of this work. For performance evaluation, the UV-Vis spectra (Shimadzu, UV-2600, Japan) was determined before and after adsorption, considering the wavelength range between 200 and 600 nm. Origin software (OriginLab Corporation, EUA) was employed for the estimation of the removal percentage, by calculation of the areas below the absorbance curves.

Table 1. Chemical composition of the simulated effluent.

Component	Concentration (mg L ⁻¹)
<i>Phenols</i>	
Phenol	60.0
o-Chlorophenol	10.0
Bisphenol A	10.0
o-Nitrophenol	10.0
p-Nitrophenol	10.0
o-Naphtol	10.0
Hydroquinone	10.0
Resorcinol	10.0
<i>Inorganic components</i>	
Sodium sulphate	40.0
Sodium carbonate	40.0
Sodium chloride	50.0
Potassium phosphate	40.0

2.7. Regeneration and reuse of the LDH powders

The regeneration of the Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al layered double hydroxides was carried on by successive and alternated cycles of adsorption and calcination in a muffle furnace. For adsorption cycles, best conditions from previous experiments were reproduced, with original adsorbate concentration equal to 150 mg L⁻¹. In the calcination cycle, the time and temperature were equal to 1 h and 250 °C, respectively. Adsorption/calcination cycles were repeated for 5 times.

3. Results and discussion

3.1. Features of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders

SEM images of Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al layered double hydroxides are shown in Fig. 1 (a,b), 1 (c,d) and 1 (e,f), respectively. Regarding the arrangement of Ca-Al (Fig. 1 (a,b)), this material was characterized by mostly plates, resembling elongated sheets. Similar SEM images were found by Wu et al. [34]. The SEM images of Ni-Al (Fig. 1 (c,d)) and Zn-Al (Fig. 1 (e,f)) suggest the formation of some agglomerated structures, similar to regular hexagonal particles, that are arranged overlapping with each other. For Zn-Al LDH, the particles were smaller and more aggregated than for Ni-Al LDH. The morphological difference between Ca-Al and the other LDHs could be attributed to the high ionic radius of the cation Ca^{2+} , which have more difficulties for Al^{3+} cations coupling, compared to Zn and Ni. It leads to a loss of octahedral coordination by the opening of one side of the octahedron on the interlamellar domain, which causes an additional coordinate with one interlamellar water molecule [15].

Fig. 2 shows the FT-IR spectra of Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDHs. In a general way, the three materials presented similar behavior, with bands at $3300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, 1639 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} and $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. The broadband between 3300 and 3700 cm^{-1} is probably associated with OH stretching vibration of hydrogen-bonded metal hydroxide layer and interlayer water molecules. The band at 1639 cm^{-1} suggests the bond between carbon and oxygen present at carbonate anion structure, while the strong band at 1383 cm^{-1} is due to the nitrate ion [35], indicating an incorporation of both of NO_3^- and CO_3^{2-} anions at the interlayer region. Still, the region between 1300 and 700 cm^{-1} is probably relative to Metal-O stretching on the structure layer.

In particular, for Ca-Al material, it can be assigned some special vibrations between 1000 and 500 cm^{-1} , different from those present at Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides. According to the literature [34], the behavior of the Ca-Al spectrum could be attributed to the interaction between Ca^{2+} and CO_3^{2-} , which is stronger than that between other divalent cations and CO_3^{2-} , thus providing more frequent vibrations. Yet, the band at 2184 cm^{-1} presented by Ni-Al-LDH could be due to the occurrence of cyanate anions on the structure, which has been related in literature [36] for the synthesis of layered double hydroxides with the presence of urea as a precipitating agent.

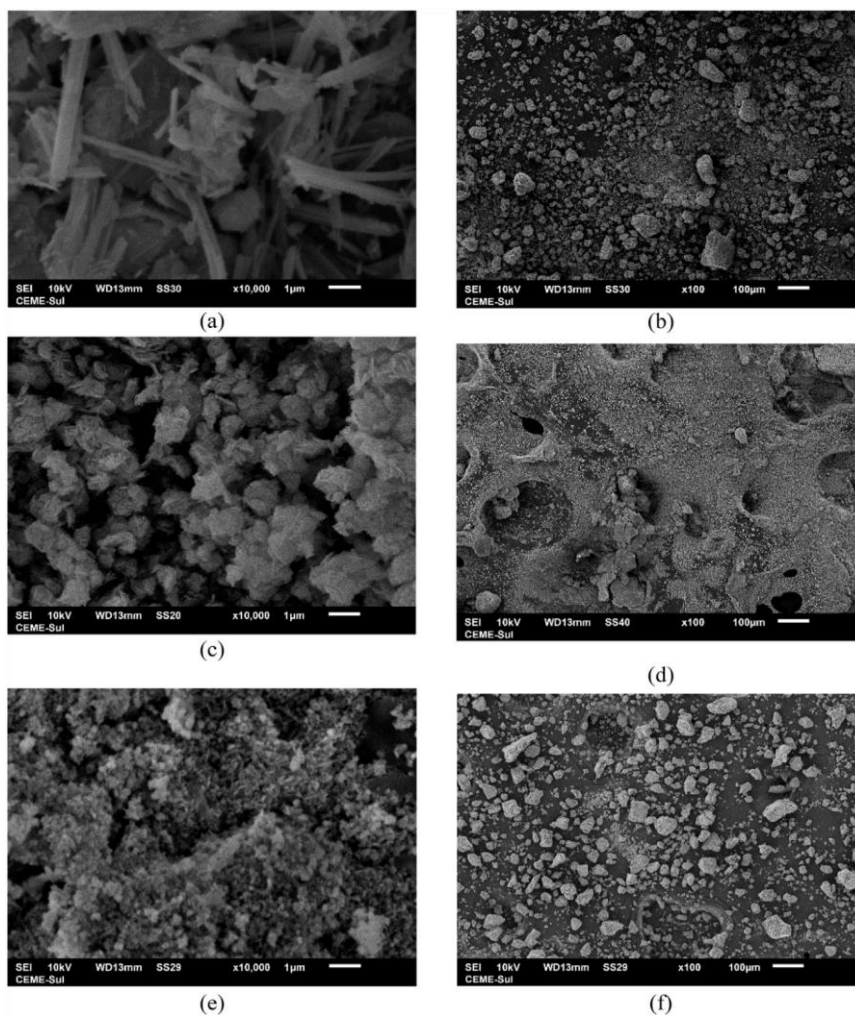


Fig. 1. SEM images of Ca-Al (a, b), Ni-Al (c, d) and Zn-Al (e, f) LDH powders.

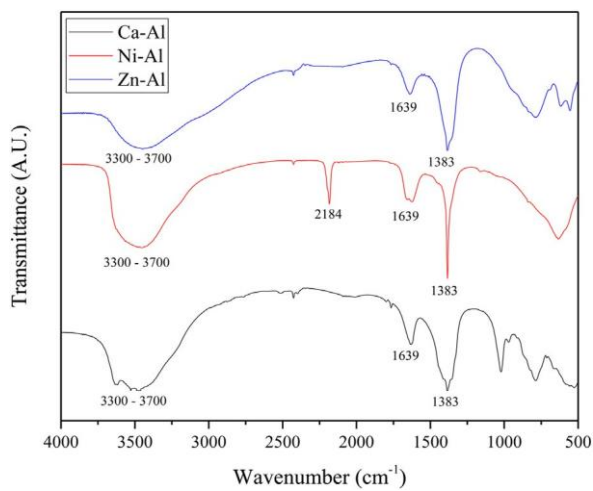


Fig. 2. FT-IR spectra of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.

The XRD patterns of the synthesized layered double hydroxides are shown in Fig. 3, which suggests the formation of the crystalline structure. For Ca-Al material, typical hydrotalcite peaks were identified at 2θ equal to 10.1 and 20.3 corresponding to (003) and (005) diffraction planes [24]. The peak at 29.3, not expected for an LDH structure, could be attributed to a CaCO_3 phase formation in its calcite form (JCPDS: 5-586), which is related to the insolubility of CaCO_3 . Furthermore, $\text{Al}(\text{OH})_3$ in its gibbsite form (JCPDS:76-1782), can be verified by the little intensity peaks (such as 18.4, 37.5, and 47.4) distributed along the Ca-Al XRD [37]. The presence of a reasonable amount of impurities in Ca-Al material could also be attributed to the discrepancy in the ionic size of Ca (0.100 nm) and Al (0.054 nm) [34]. For Ni-Al material, main characteristic peaks of layered double hydroxides peaks can be verified at $2\theta = 10.9, 22.3, 34.5, 38.6$ and 45.5 equivalent to (003), (006), (012), (015) and (018) diffraction planes, respectively [38]. Finally, Zn-Al LDH exhibited main hydrotalcite peaks at 2θ equal to 11.7, 23.5, 34.6, 39.3 and 46.8, being equivalent to diffraction planes (003), (006), (012), (015) and (018) [39]. Other peaks with low-intensity reflection could be attributed to impurities from the synthesis, such as that for $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ [37]. The basal spacing (d), which corresponds to a sum of the layer of the solid with the interlayer space [15], was estimated as 9.1 Å, 8.1 Å and 7.7 Å, for strongest peaks of the Ca-Al ($2\theta=10.1$), Ni-Al ($2\theta= 10.9$) and Zn-Al ($2\theta=11.7$) layered double hydroxides, respectively. The lattice parameter c , estimated as $c=3d_{003}$ [18], was determined as 27.3 Å, 24.3 Å, and 23.1 Å, for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al materials, respectively. Once the hydrotalcite solid layer thickness is approximately 4.8 Å [19], the interlayer space for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al was estimated as 4.3 Å, 3.3 Å and 2.9 Å, respectively. In general, the formation of all LDH powders was confirmed by the XRD patterns.

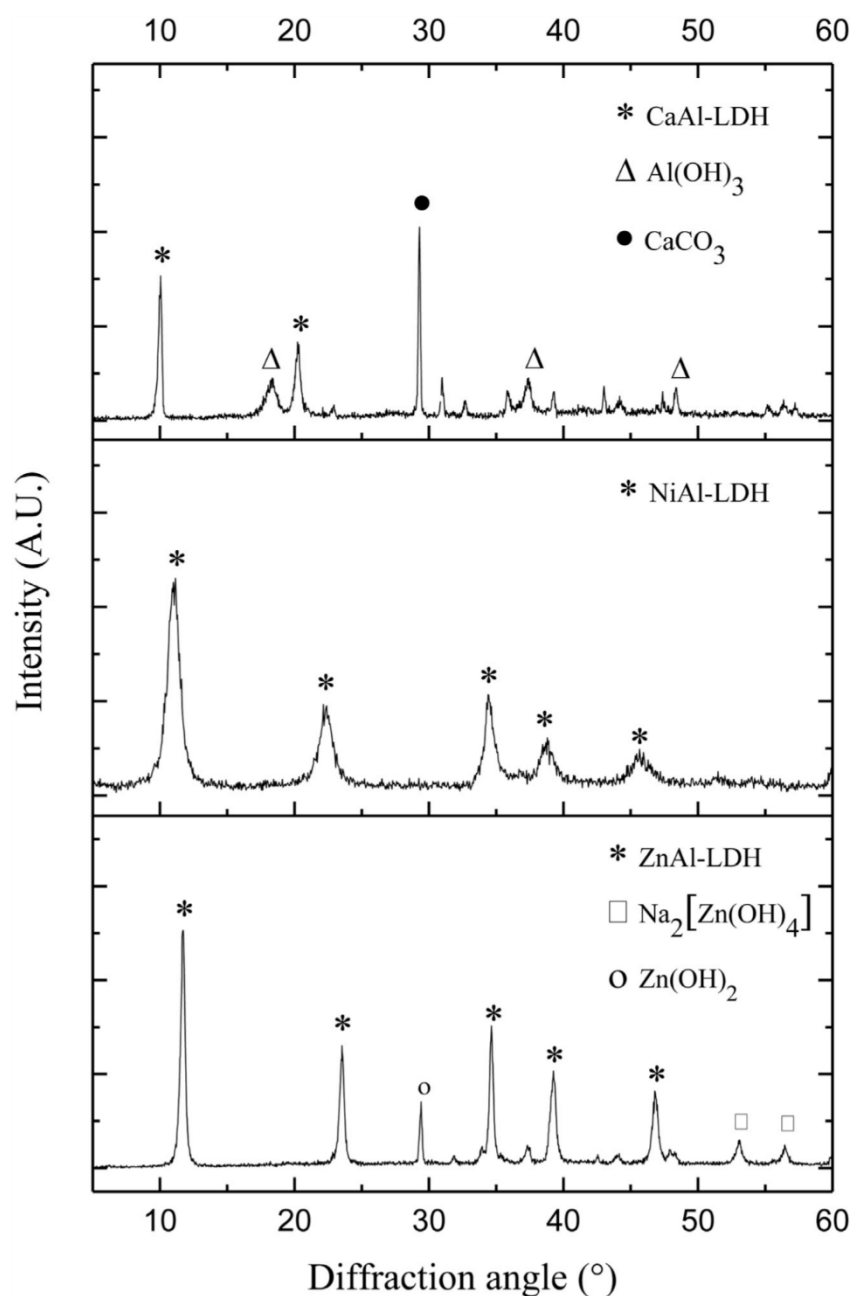
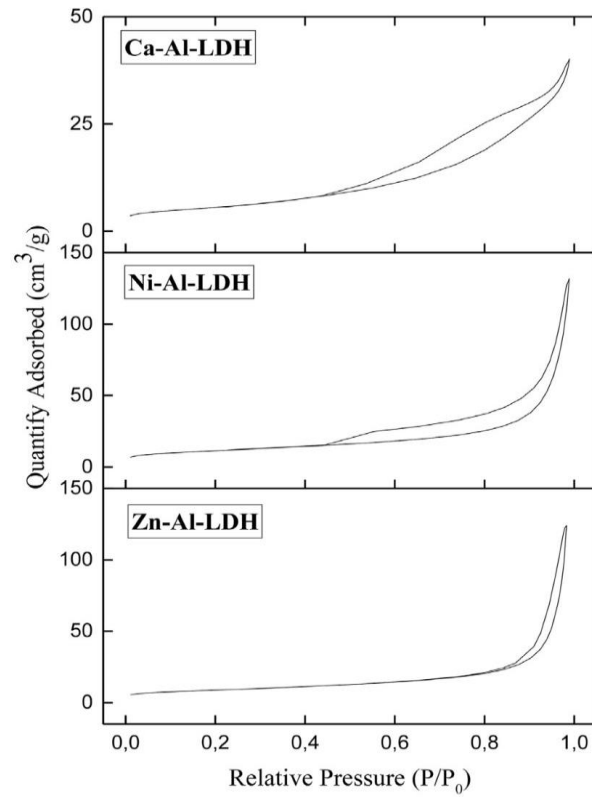


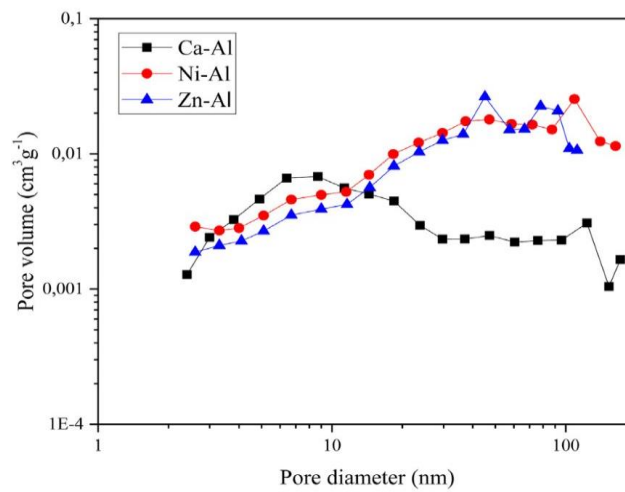
Fig. 3. XRD patterns of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.

The N₂ adsorption-desorption isotherms of LDH powders are compiled in Fig. 4 (a), while the pore size distribution plot is depicted in Fig. 4 (b). Data about the textural surface parameters, obtained by BET and BJH methods, can be verified in Table 2. According to IUPAC classification and updates [40], Ni-Al and Zn-Al materials exhibited an IV(a) isotherm type, with a format more apparent for Ni-Al LDH. The referred IV(a) classification is typical of mesoporous materials. Fig. 4 (b) shows that Ni-Al and Zn-Al possess pore diameter predominantly greater than 20 nm in its respective distributions. These materials are then

composed of meso and macropores. In the case of Ca-Al LDH, a combination between IV(a) and V isotherms type can be verified, is the V isotherm classification commonly observed in microporous adsorbents. This is confirmed by Fig. 4 (b), where the Ca-Al pores are mostly distributed over the range of 0-20 nm. Table 2 data corroborate the inferences from Fig. 4, where Ni-Al exhibits a larger format curve, indicating the largest amount of cavities available for adsorbate species allocation, thus presenting higher specific surface area ($40.53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and total pore volume ($0.169 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) in comparison with the two other layered double hydroxides.



(a)



(b)

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.

Table 2. Nitrogen adsorption–desorption parameters for Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al layered double hydroxides.

Parameter	Ca–Al	Ni–Al	Zn–Al
Specific surface area (m^2g^{-1})	19.64	40.53	31.42
Total pore volume (cm^3g^{-1})	0.058	0.169	0.162
Average pore diameter (nm)	12.10	19.46	24.05

Fig. 5 (a), 5 (b), and 5 (c) show topography, electrostatic force, and phase-contrast AFM maps of Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al LDHs, respectively. The lamellar structures assembled along the surface is clearly identified in the electric force and phase-contrast images on both Ca-Al and Ni-Al samples, but much smaller and irregular structures are observed in Zn-Al, which was also confirmed with SEM technique. Surface parameters extracted from topography AFM data reveal a significant difference for surface area and roughness average (Ra). In fact, all samples have a surface area much larger than the geometric area ($6.25 \mu\text{m}^2$): $10.25 \pm 3.97 \mu\text{m}^2$ for Ca-Al, $12.40 \pm 3.77 \mu\text{m}^2$ for Ni-Al and $10.01 \pm 0.22 \mu\text{m}^2$ for Zn-Al. Also, Ra values follow the same order of surface area with $151 \pm 49 \text{ nm}$ for Ca-Al, $191 \pm 67 \text{ nm}$ for Ni-Al, and $117 \pm 20 \text{ nm}$ for Zn-Al. At some level, the microscopic structure of LDH samples must have some participation in the removal of o-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption, and for this, it must be related to the performance of each material.

The EDS spectra for Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al layered double hydr oxides are shown in Fig. 6, while Table 3 demonstrates the molar ratio percentages of $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ metals for calculated synthesis reagents and EDS results. According to Fig. 6, the presence of chemical elements (Ca, Ni, Zn, and Al) was confirmed, as well as the presence of oxygen and carbon on the three structures. In Table 3, the molar ratio percentages of $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ metals are very close, comparing the synthesis and the EDS solid results for Ni-Al and Zn-Al materials. On the other hand, the discrepancy between Ca-Al synthesis ratio percentage (67% - 33%) and EDS solid percentage (45% - 55%) suggests an aluminum preferential incorporation, with the formation of crystalline phases distinct from hydrotalcite. This behavior is in accordance with XRD previous analysis of Ca-Al diffraction peaks.

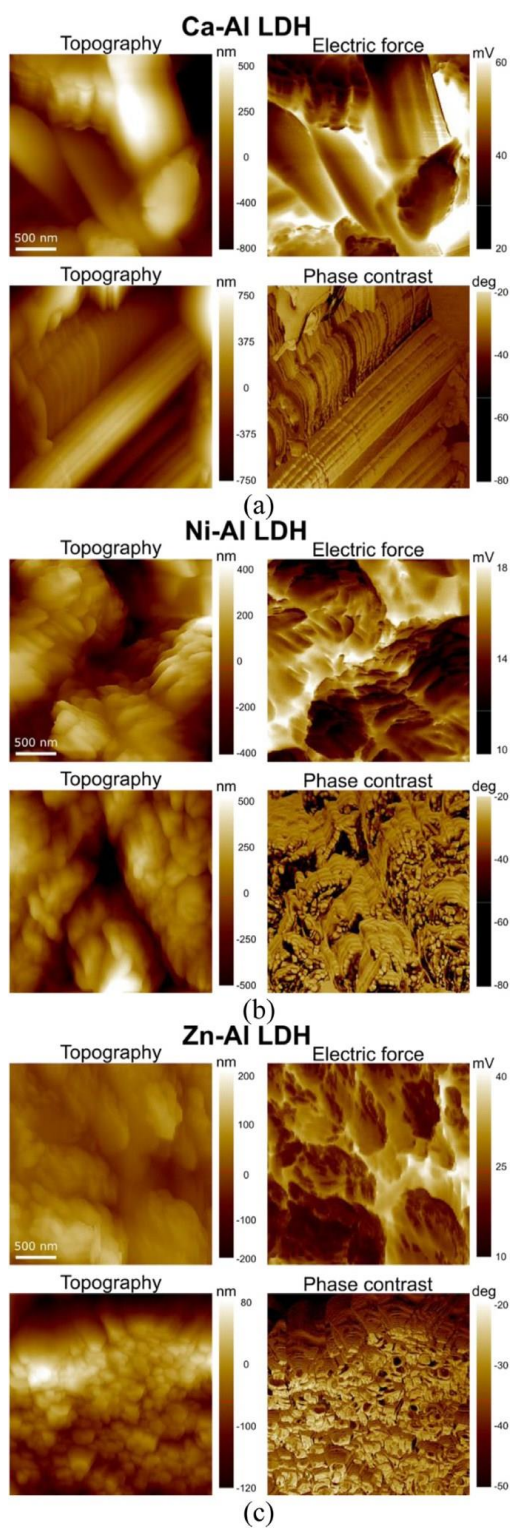


Fig. 5. Topography, electric force and phase contrast images of (a) Ca-Al, (b) Ni-Al and (c) Zn-Al LDH powders.

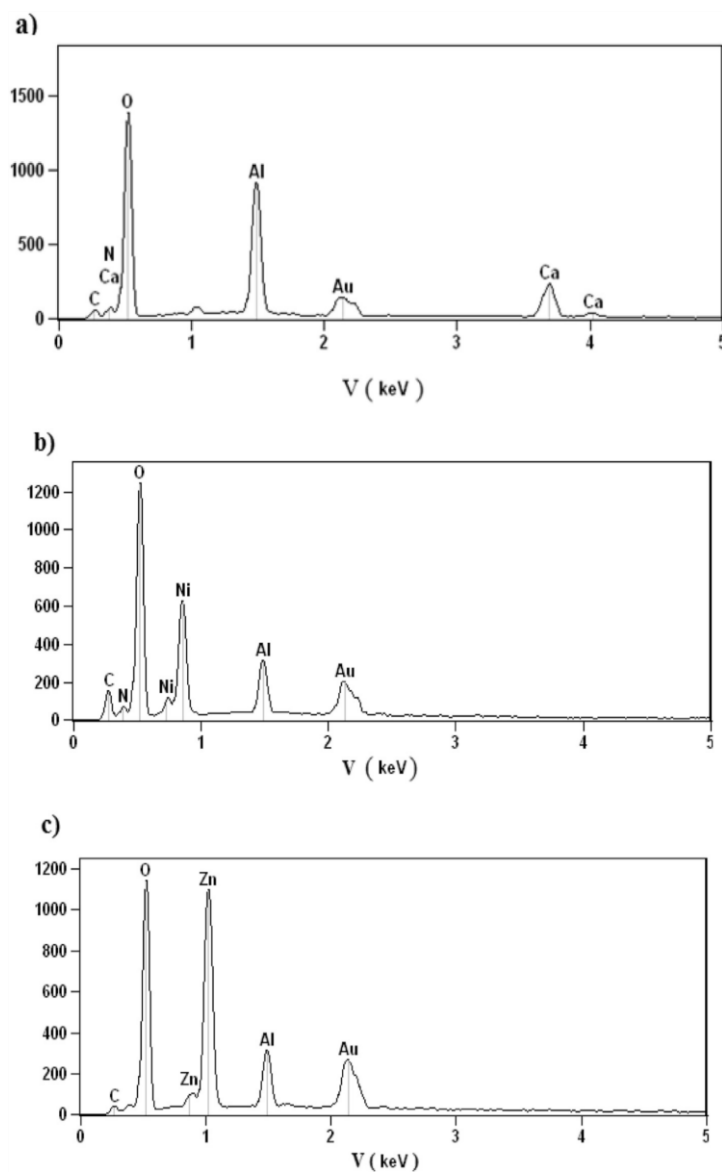


Fig. 6. EDS spectra of (a) Ca-Al, (b) Ni-Al and (c) Zn-Al LDH powders.

Table 3. Molar ratio percentage of M^{2+} and M^{3+} in LDH structures.

Material	Synthesis M^{2+}/M^{3+} (%)	Solid EDS M^{2+}/M^{3+} (%)
Ca-Al LDH	67 / 33	45 / 55
Ni-Al LDH	71 / 29	70 / 30
Zn-Al LDH	67 / 33	70 / 30

Lastly, points of zero charge of 8.0, 7.0, and 8.0 were found for Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al, respectively (see supplementary material, Fig. S1). Therefore, at aqueous solutions with $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, the layered double hydroxides should present positively charged surface, while negative charges on the surface of LDHs should be verified for aqueous solutions with pH greater than pH_{PZC} .

3.2. Effect of pH on o-nitrophenol adsorption

The results concerning the pH effect over the adsorption of o-nitrophenol are depicted in Fig. 7. It was determined that for the three adsorbent materials, the adsorption capacity presented a crescent behavior from pH 2 to pH 5, reaching 39.4 mg g^{-1} (78.7 % removal), 44.3 mg g^{-1} (88.5% removal) and 41.6 mg g^{-1} (83.2 % removal), for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al, respectively. A new increase in pH from 5 to 6 led to a strong decrease in adsorption capacity. From pH 6 to pH 10, a little decrease in adsorption capacity was observed. The low adsorption capacities at higher pH values have been seen in literature [41,42] and could be explained by the occurrence of higher repulsive forces between o-nitrophenolate anion ($\text{pK}_a = 7.23$) and the surface negatively charged of the adsorbents, due to its aforementioned pH_{PZC} . Furthermore, at higher pH values, there is an excess of OH^- ions, which in turn, tend to compete with o-nitrophenolate for the adsorption sites of HDL. Yet, the reduced adsorption capacities under acid conditions ($\text{pH} < 5$), could be attributed to possible loss of LDH stability and consequent damage in the structures [43]. Evidently, it was selected pH 5 for the subsequent experiments.

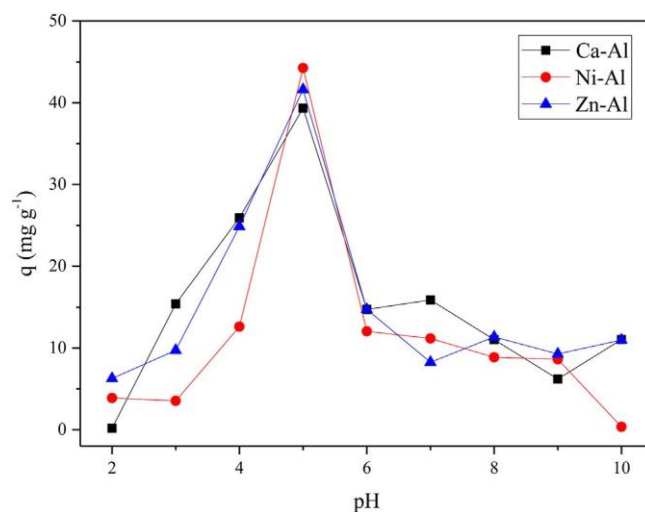


Fig. 7. pH effect for o-nitrophenol adsorption on Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.

3.3. Kinetics of o-nitrophenol adsorption

The experimental kinetic points with the kinetic models (PFO, PSO, general order, and Avrami) are shown in Fig. 8 (a), 8 (b), and 8 (c) for Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al adsorbents, respectively. The kinetic parameters relative to each kinetic fit are presented in Table 4. From Fig. 8, it can be verified a gradual increase of adsorption capacities until 60 min. From 60 min, the adsorption capacities do not present a meaningful variation, attaining maximum values equal to 42.5, 45.8, and 45.7 mg g⁻¹ for Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al materials, respectively. Literature references, concerning to adsorption of nitrophenols have cited adsorption capacities of 52 mg g⁻¹ [4] , 53.0 mg g⁻¹ [6], 35.0 mg g⁻¹ [1] and 12.2 mg g⁻¹ [5], showing that LDHs produced in this work can achieve good performance even with relatively simple synthesis route. According to Table 4, the general order model demonstrated best fit for all layered double hydroxide kinetics data, with higher values of R² (0.989) and R²_{adj} (0.987) and lower values of ARE (2.7%). The theoretical adsorption capacities (q_n) were 44.1, 48.0, and 44.6 mg g⁻¹ for Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al, respectively, being in good agreement with the experimental values. For Ni-Al adsorbent, a faster adsorption rate was observed since the k_n value was higher. This can be attributed to the favorable characteristics of the material, including its higher surface area and pore volume.

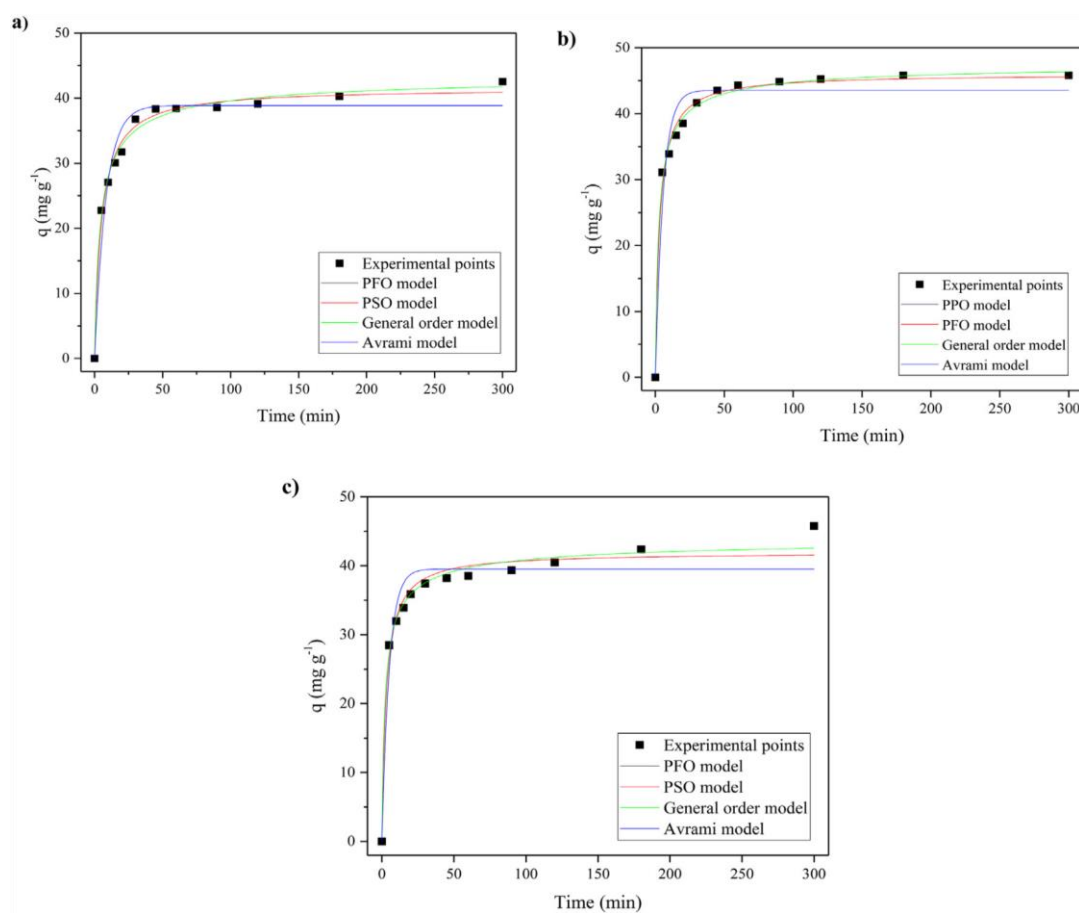


Table 4. Kinetic parameters for o-nitrophenol adsorption on Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides.

	Adsorbent material		
	Ca-Al	Ni-Al	Zn-Al
Pseudo-first order			
q_1 (mg g^{-1})	38.86	43.55	39.52
k_1 (min^{-1})	0.121	0.181	0.197
R^2	0.959	0.955	0.938
R^2_{adj}	0.954	0.950	0.932
ARE (%)	5.59	6.10	6.58
Pseudo-second order			
q_2 (mg g^{-1})	41.55	46.03	41.93
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.005	0.007	0.008

R^2	0.991	0.993	0.979
R^2_{adj}	0.990	0.992	0.977
ARE (%)	3.05	2.33	3.53
<hr/>			
General order			
<hr/>			
q_n (mg g ⁻¹)	44.15	48.02	44.61
k_n (min ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	0.0005	0.0009	0.0005
n	2.666	2.601	2.846
R^2	0.993	0.996	0.989
R^2_{adj}	0.991	0.995	0.987
ARE (%)	2.70	1.89	2.23
<hr/>			
Avrami			
<hr/>			
q_{AV} (mg g ⁻¹)	38.86	43.55	39.52
k_{AV} (min ⁻¹)	0.105	0.181	0.125
n_{AV}	1.146	1.000	1.573
R^2	0.959	0.955	0.938
R^2_{adj}	0.948	0.944	0.923
ARE (%)	5.59	6.10	6.58
<hr/>			

3.4. Isotherms of o-nitrophenol adsorption

Fig. 9 shows the equilibrium curves concerning adsorption of o-nitrophenol on the three layered double hydroxides, at 298 K. Based on the literature [44], the three isotherms are of the S class, characterized by the occurrence of an initial concave slope followed by a vertical orientation, with the adsorption capacity limited by the achievement of a plateau. Comparing the LDH materials, all the ones attained very similar equilibrium adsorption capacities (130 mg g⁻¹). The equilibrium parameters (Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, and Toth) are presented in Table 5. As can be seen in Table 5, the Sips model demonstrated the best fit to experimental data, with greater R^2 (0.996) and R^2_{adj} (0.994) and lower ARE (6.5%). The parameters of affinity (k_s) and capacity (q_s) from the Sips isotherm were similar for all LDHs. Comparing with the literature [1-6], the magnitude of these values demonstrates that the powdered LDH produced in this work have a good affinity for o-nitrophenol and high adsorption capacity.

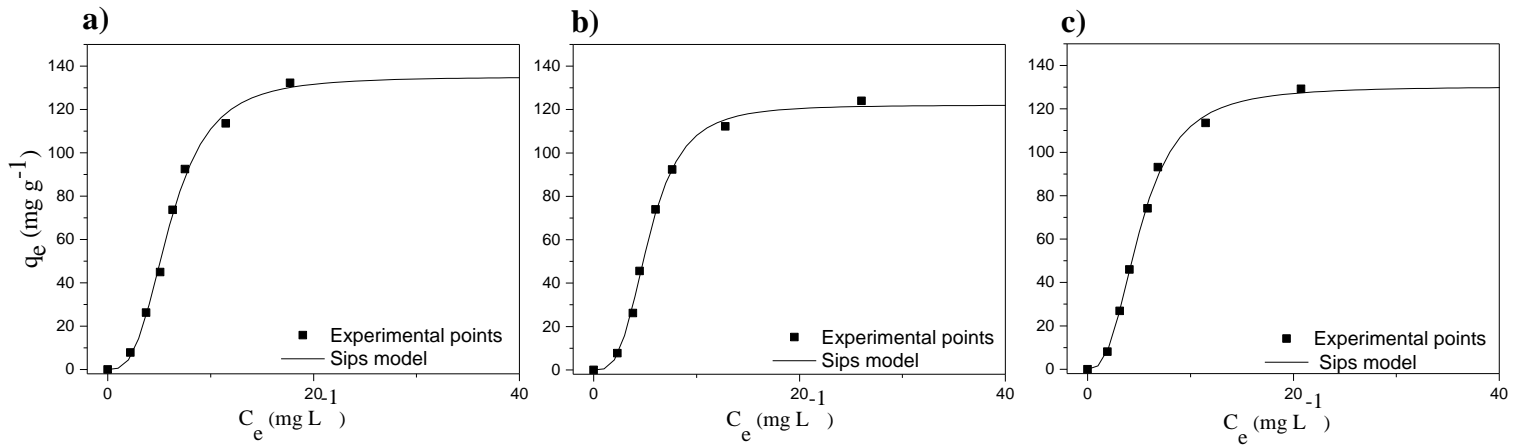


Fig. 9. Isotherm curves for o-nitrophenol adsorption on (a) Ca-Al, (b) Ni-Al and (c) Zn-Al LDH powders.

Table 5. Equilibrium parameters for o-nitrophenol adsorption on Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides.

	Adsorbent material		
	Ca-Al	Ni-Al	Zn-Al
Freundlich			
$k_F (\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	14.04	21.44	20.77
$1/n_F$	1.231	1.741	1.569
R^2	0.914	0.841	0.887
R^2_{adj}	0.900	0.814	0.868
ARE (%)	46.54	63.85	52.85
Langmuir			
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	388.36	202.98	233.75
$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0.032	0.076	0.070
R^2	0.932	0.898	0.929
R^2_{adj}	0.920	0.881	0.918
ARE (%)	44.09	53.66	44.35
Redlich-Peterson			
$k_{\text{RP}} (\text{L g}^{-1})$	11.07	11.37	12.50
$a_{\text{RP}} (\text{L mg}^{-1})^\beta (\times 10^4)$	2.872	9.267	6.423
β	2.563	2.214	2.424
R^2	0.951	0.943	0.963
R^2_{adj}	0.932	0.920	0.949

ARE (%)	39.90	42.81	34.15
Sips			
q_s (mg g ⁻¹)	135.08	122.07	130.31
k_s (L mg ⁻¹)	0.165	0.186	0.195
m	3.046	3.280	2.699
R ²	0.996	0.997	0.998
R ² _{adj}	0.994	0.996	0.997
ARE (%)	6.48	4.26	2.60
Toth			
q_{TO} (mg g ⁻¹)	133.19	122.10	128.11
b_{TO} (L mg ⁻¹)	0.079	0.089	0.095
D	7.596	6.675	5.633
R ²	0.957	0.953	0.968
R ² _{adj}	0.940	0.934	0.955
ARE(%)	36.95	39.67	32.43

3.5. Simulated effluent treatment and regeneration

Fig. 10 shows the simulated effluent UVeVis spectra before and after treatment with Ca-Al, Ni-Al, and Zn-Al materials. For Ni-Al and Zn-Al adsorbents, it was verified a reduction on the absorbance band's overall wavelength range, including the main absorbance wavelength of o-nitrophenol; this is, 279 nm [45]. The removal percentages for Ni-Al and Zn-Al, evaluated according to section 2.6, achieved values equal to 60.3% and 35.5%, respectively. For Ca-Al LDH, despite of decrease in absorbance between 310 and 380 nm, the general effect of adsorption treatment was less significant, not overtaking 8.2% removal in relation to the original effluent. Based on the aforementioned discussions, Ni-Al material was the most effective LDH to treat the simulated effluent containing salts and phenolic compounds. Thus, in comparison with Ca-Al and Zn-Al, the best performance of Ni-Al was in accordance with some characteristics shown by the material, as the highest specific surface area (40.5 m² g⁻¹) and total pore volume (0.169 cm³ g⁻¹).

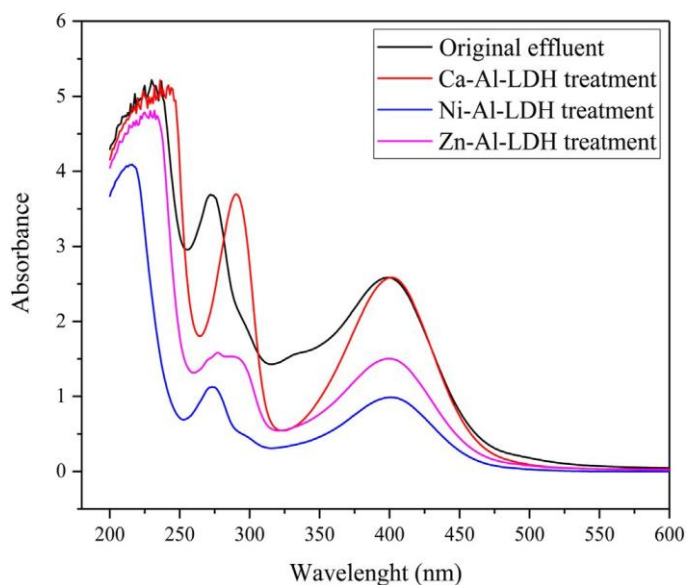


Fig. 10. UV-Vis spectra of simulated effluent before and after adsorption using LDH powders.

The behavior of o-nitrophenol adsorption capacity during successive adsorption/regeneration cycles for Ca-Al LDH, Ni-Al LDH, and Zn-Al LDH adsorbents is shown in Fig. 11. It can be seen that Ni-Al LDH preserves its original adsorption capacity for 4 cycles, while, for Ca-Al and Zn-Al, a significant decrease occurs from the second cycle. These results indicated that Ni-Al LDH is a more stable adsorbent in terms of reusability.

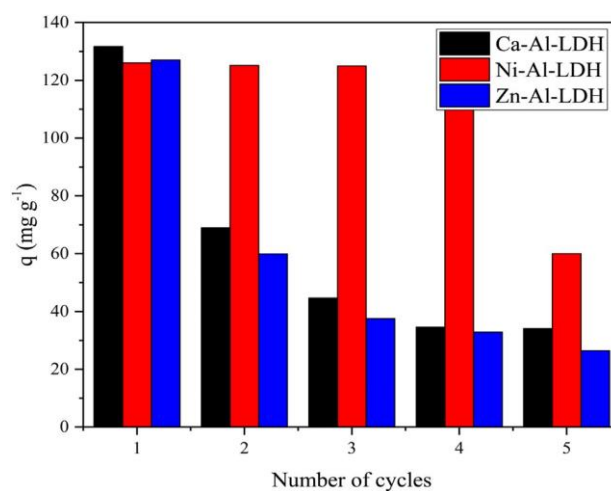


Fig. 11. Regeneration cycles for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders.

4. Conclusion

Three layered double hydroxides named calcium-aluminum (Ca-Al), nickel-aluminum (Ni-Al), and zinc-aluminum (Zn-Al) were successfully synthesized by a simple route and applied as adsorbent materials for o-nitrophenol removal from aqueous effluents. SEM and AFM confirmed the lamellar structure of all LDH, while the crystalline structure was proved by XRD. Typical functional groups were identified by FT-IR. Ni-Al exhibited the higher specific surface area ($40.53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and total pore volume ($0.169 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), being composed of meso and macropores.

Concerning the adsorptive potential of the LDHs, maximum adsorption capacities were achieved at pH 5. The adsorption of onitrophenol onto the LDHs presented a fast kinetics (2 for equilibrium), with curves best fitted by the general order model. For equilibrium studies, the Sips model best described the experimental behavior, with maximum adsorption capacities corresponding to 132.3 mg g^{-1} , 123.9 mg g^{-1} , and 129.3 mg g^{-1} for Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al, respectively. Ni-Al presented the best performance in the treatment of a simulated effluent containing phenols and salts (60.3% removal), and also, presented better reusability (4 cycles). In a general Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al exhibited an interesting potential as adsorbent materials for the treatment of simulated effluents containing o-nitrophenol, being the best results achieved using Ni-Al.

References

- [1] R. Arasteh, M. Masoumi, A.M. Rashidi, L. Moradi, V. Samimi, S. Mostafavi, Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4447-4455, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.057>.
- [2] United States Environmental Protection Agency, Ambient water quality criteria for nitrophenols, in: *In Canadian Cataloging in Publication Data 2*, 1980. Issue October.
- [3] S. Hamidouche, O. Bouras, F. Zermane, B. Cheknane, M. Houari, J. Debord, M. Harel, J.C. Bollinger, M. Baudu, Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 964-972, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.012>.
- [4] B. Kordic, B. Jovic, J. Trickovic, M. Kovacevic, Adsorption of selected nitrophenols on activated carbon in the presence of nicotinamide, *J. Mol. Liq.* 259 (2018) 7-15, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.109>.
- [5] M.E. Mahmoud, G.M. Nabil, Nano zirconium silicate-coated manganese dioxide nanoparticles: microwave-assisted synthesis, process optimization, adsorption isotherm, kinetic study and thermodynamic parameters for removal of 4-nitrophenol, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 280-290, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.075>.

- [6] A.J.K. Kupeta, E.B. Naidoo, A.E. Ofomaja, Kinetics, and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass, *J. Clean. Prod.* 179 (2018) 191-209, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.034>.
- [7] Y. Zhang, M. Mei, X. Huang, D. Yuan, Extraction of trace nitrophenols in environmental water samples using boronate affinity sorbent, *Anal. Chim. Acta* 899 (2015) 75-84, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.004>.
- [8] F. Deng, Q. Zhang, L. Yang, X. Luo, A. Wang, S. Luo, D.D. Dionysiou, Visible-light-responsive graphene-functionalized Bi-bridge Z-scheme black BiOCl/Bi₂O₃ heterojunction with oxygen vacancy and multiple charge transfer channels for efficient photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and industrial wastewater treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 61-69, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.004>.
- [9] F.R. Zaggout, N. Abu Ghalwa, Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode, *J. Environ. Manag.* 86 (2008) 291-296, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.033>.
- [10] A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, New York, 2017, pp. 19-51, https://doi.org/10.1007/978-3-31958136-1_2.
- [11] R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, Removal of 2-nitrophenol by catalytic wet peroxide oxidation using carbon materials with different morphological and chemical properties, *Appl. Catal. B Environ.* 140-141 (2013) 356-362, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.031>.
- [12] J. Chen, X. Sun, L. Lin, X. Dong, Y. He, Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal-organic framework Cr-BDC, *Chin. J. Chem. Eng.* 25 (2017) 775-781, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.014>.
- [13] L. Shao, J. Huang, Controllable synthesis of N-vinyl imidazole-modified hypercross-linked resins and their efficient adsorption of p-nitrophenol and onitrophenol, *J. Colloid Interface Sci.* 507 (2017) 42-50, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.112>.
- [14] E.R. Abaide, G.L. Dotto, M.V. Tres, G.L. Zabet, M.A. Mazutti, Adsorption of 2-nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water, *Bioresour. Technol.* 284 (2019) 25-35, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.110>.
- [15] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2017) 172-186, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- [16] C. Barriga, M. Gaitan, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri, M.C. Hermosón, J. Cornejo, Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1027-1034, <https://doi.org/10.1039/b107979b>.
- [17] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 80-81 (2013) 305-312, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.002>.
- [18] H. Hatami, A. Fotovat, A. Halajnia, Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution, *Appl. Clay Sci.* 152 (2017) 333-341, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032>.
- [19] E.M. Seftel, R.G. Ciocarlan, B. Michielsen, V. Meynen, S. Mullens, P. Cool, Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 165 (2018) 234-246, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.018>.
- [20] A. Elhalil, M. Farnane, A. Machrouhi, F.Z. Mahjoubi, R. Elmoubarki, H. Tounsadi, M. Abdennouri, N. Barka, Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption

- performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants, *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 3 (2018) 188-195, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.03.005>.
- [21] E.H. Mourid, M. Lakraimi, L. Benaziz, E.H. Elkhatabi, A. Legrouri, Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 168 (2018) 87-95, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.005>.
- [22] T. Xiong, X. Yuan, X. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, K. Xi, X. Cao, G. Zeng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 83-91, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.069>.
- [23] I.M. Ahmed, M.S. Gasser, Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH), *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 650-656, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.092>.
- [24] F.P. De Sa, B.N. Cunha, L.M. Nunes, Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃), *Chem. Eng. J.* 215-216 (2013) 122-127, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.024>.
- [25] F. Mohamed, M.R. Abukhadra, M. Shaban, M. Removal of safranin dye from water using polypyrrole nanofiber/Zn-Fe layered double hydroxide nanocomposite (Ppy NF/Zn-Fe LDH) of enhanced adsorption and photocatalytic properties, *Sci. Total Environ.* 640-641 (2018) 352-363, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.316>.
- [26] L. Cao, J. Guo, J. Tian, Y. Xu, M. Hu, M. Wang, J. Fan, Preparation of Ca/Al Layered Double Hydroxide and the influence of their structure on early strength of cement, *Construct. Build. Mater.* 184 (2018) 203-214, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.186>.
- [27] B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan, Morphology, and size control of Ni-Al layered double hydroxides using chitosan as a template, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 1067-1070, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.027>.
- [28] L. Cochechi, L. Lupa, M. Gheju, A. Golban, R. Lazau, R. Pode, Zn-Al-CO₃ layered double hydroxides prepared from a waste of hot-dip galvanizing process, *Clean Technol, Environ. Pol.* 20 (2018) 1105-1112, <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1533-3>.
- [29] M. Khormaei, B. Nasernejad, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *J. Hazard Mater.* 149 (2007) 269-274, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.074>.
- [30] G.L. Dotto, N.P.G. Salau, J.S. Piccin, T.R.S. Cadaval, L.A.A. Pinto, Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems, in: A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, New York, 2017, pp. 53-76, https://doi.org/10.1007/9783-319-58136-1_3.
- [31] J.S. Piccin, T.R.S. Cadaval, L.A.A. Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations, in: A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, New York, 2017, pp. 19-51, https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2.
- [32] A. Bonilla-Petriciolet, D. Mendoza-Castillo, G.L. Dotto, J.C. Duran-Valle, Adsorption in water treatment, in: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 2019, pp. 1-21, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14390-2>.

- [33] P.S. Thue, M.A. Adebayo, E.C. Lima, J.M. Sieliechi, F.M. Machado, G.L. Dotto, J.C.P. Vaghetti, S.L.P. Dias, Preparation, characterization, and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 1067-1080, [https://doi.org/ 10.1016/j.molliq.2016.09.032](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.032).
- [34] C.H. Wu, Y.P. Chang, S.Y. Chen, D.M. Liu, C.T. Yu, B.L. Pen, Characterization and structure evolution of Ca-Al-CO₃ hydrotalcite film for high-temperature CO₂ adsorption, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 4716-4720, [https://doi.org/ 10.1166/jnn.2010.1708](https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1708).
- [35] J. Olanrewaju, B.L. Newalkar, C. Mancino, S. Komarneni, Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide, *Mater. Lett.* 45 (2000) 307-310, [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00123-3).
- [36] A.A.E. Sakr, T. Zaki, O. Saber, S.A. Hassan, A.K. Aboul-Gheit, S. Faramawy, Synthesis of Zn-Al LDHs intercalated with urea derived anions for capturing carbon dioxide from natural gas, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 957-962, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.02.003>.
- [37] M.V. Bukhtiyarova, A review on the effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.* 269 (2018) 494-506, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>.
- [38] H. Lu, J. Chen, Q. Tian, Wearable high-performance supercapacitors based on Ni-coated cotton textile with low-crystalline Ni-Al layered double hydroxide nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 342-348, [https://doi.org/ 10.1016/j.jcis.2017.11.046](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.046).
- [39] M. Hu, X. Yan, X. Hu, R. Feng, M. Zhou, High-capacity adsorption of benzotriazole from aqueous solution by calcined Zn-Al layered double hydroxides, *Colloid, Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 540 (2018) 207-214, [https://doi.org/ 10.1016/j.colsurfa.2018.01.009](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.009).
- [40] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069, <https://doi.org/10.1515/pac-20141117>.
- [41] N. Baig, S.M. Ihsanullah, T.A. Saleh, Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: a review, *J. Environ. Manag.* 244 (2018) 370-382, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.047>.
- [42] A. Tor, Y. Cengeloglu, M.E. Aydin, M. Ersoz, Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *J. Colloid Interface Sci.* 300 (2006) 498-503, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.054>.
- [43] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, *Water Res.* 42 (2008) 1343-1368, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
- [44] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1973), [https://doi.org/ 10.1007/s41193-016-0111-5](https://doi.org/10.1007/s41193-016-0111-5), 775-765.
- [45] E.L. Kochany, Degradation of nitrobenzene and nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogeneous phase: photolysis in the presence of hydrogen peroxide versus the Fenton reaction, *Chemosphere* 24 (1992) 1369-1380, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90060-5).

5 CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) à base de Ca-Al, Ni-Al e Zn-Al foram empregados na remoção de o-nitrofenol de soluções aquosas mediante adsorção. Em suma, todos os HDLs sintetizados provaram-se como materiais adsorventes em potencial, sendo que os melhores resultados foram alcançados para o HDL à base de Ni-Al. A estrutura dos materiais foi confirmada por meio das técnicas de caracterização propostas. Nos estudos de adsorção, o pH equivalente a 5 demonstrou-se como mais adequado aos sistemas adsortivos. A cinética revelou uma adsorção de natureza rápida, com pontos experimentais melhor ajustados pelo modelo de ordem geral. Já na etapa de equilíbrio, foram atingidas capacidades máximas de adsorção em torno de 130 mg g^{-1} , sendo os três sistemas adsortivos melhor representados pelo modelo de Sips. O hidróxido duplo lamelar à base de Ni-Al demonstrou resultados quantitativos significativamente maiores no estudo inerente ao efluente real simulado, no qual atingiu 60% de remoção; bem como no estudo de regeneração, onde apresentou maior capacidade de reutilização (até 4 ciclos), frente aos HDLs de Ca-Al e Zn-Al.

6 REFERÊNCIAS

- ABDERRAZEK, K.; NAJOUA, F.S.; SRASRA, E. Synthesis and characterization of [Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v.119, n.2, p. 229 – 235, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131715301423>>. Acesso em agosto de 2020.
- ADACHI-PAGANO, M.; FORANO, C.; BESSE, J. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology. **Journal of Materials Chemistry**, v.13, n.8, p. 1988- 1993, 2003. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2003/jm/b302747n#!divAbstract>>. Acesso em agosto de 2020.
- ALENCAR, W. S.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DOS SANTOS, B. D.; CALVETE, T.; DA SILVA, E. A.; ALVES, C. N. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 513–526, 2012. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2011.616568>>. Acesso em julho de 2020.
- AL-GHOUTI, M.A.; DA'ANA, D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438942030371X>>. Acesso em Agosto de 2020.
- ARASTEH, R.; MASOUMI, M.; RASHIDI, A. M.; MORADI, L.; SAMIMI, V.; MOSTAFAVI, S. T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 256, n.14, p. 4447–4455, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016943321000084X>>. Acesso em agosto de 2020.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103–1112, 1939. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1750380?journalCode=jcp>>. Acesso em agosto de 2020.
- AWAD, A.M.; JALAB, R.; BENAMOR, A.; NASSER, M.S.; BA-ABBAD, M.M.; EL-NAAS, M.; MOHAMMAD, A.W. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v.301, 2020. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732219351128>>. Acesso em agosto de 2020.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer International Publishing, 2017. Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9783319581354>>. Acesso em janeiro de 2020.
- BUKHTIYAROVA, M.V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494 – 506, 2019.

Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459618304511>>. Acesso em agosto de 2020.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, n. 2, p. 173-301, 1991. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092058619180068K>>. Acesso em agosto de 2020.

CHEN, J.; SUN, X.; LIN, L.; DONG, X.; HE, Y. Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal-organic framework Cr-BDC. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n.6, p. 775-781, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1004954116303998>>. Acesso em agosto de 2020.

CHERKASOV, N. Liquid-phase adsorption: Common problems and how we could do better. **Journal of Molecular Liquids**, v.301, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732219342527>>. Acesso em agosto de 2020.

CHUBAR, N.; GILMOUR, R.; GERDA, V.; MICUSÍK, M.; OMASTOVA, M.; HEISTER, K.; MAN, P.; FRAISSARD, J.; ZAITSEV, V. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in Colloids and Interface Sciences**, v. 245, p. 62 - 80. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868617300635>>. Acesso em agosto de 2020.

COLADES, J.I.; DE LUNA, M.D.G.; SECONDES, M. F.N.; HUANG, C. Electrochemical *in-situ* hydrogen peroxide generation in a packed-bed reactor for Fenton oxidation of *p*-nitrophenol in aqueous solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 161 – 168, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582018305822>>. Acesso em agosto de 2020.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.21, n.3, p.300 – 311, 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000300011&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt> . Acesso em agosto de 2020.

DALLA NORA, F.B.; 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**, v. 8, n. 4, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372030261X>>. Acesso em julho de 2020.

DENG, F.; ZHANG, Q.; YANG, L.; LUO, X.; WANG, A.; LUO, S.; DIONYSIOU, D.D. Visiblelight-responsive graphene-functionalized Bi-bridge Z-scheme black BiOCl/ Bi₂O₃ heterojunction with oxygen vacancy and multiple charge transfer channels for efficient

photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and industrial wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 61-69, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337318304223>> Acesso em agosto de 2020.

DE SÁ, F.P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L.M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃). *Chemical Engineering Journal*, v. 215 – 216, p. 122 – 127, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894712014763>>. Acesso em agosto de 2020.

DOTTO, G.L.; COSTA, J.A.V.; PINTO, L.A.A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.1, p. 1137 – 1143, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343713001607>>. Acesso em agosto de 2020.

DUAN, X., EVANS, D.G. **Layered Double Hydroxides**. Springer Science & Business Media, 2006. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=qujowYGyNagC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. Acesso em junho de 2020.

ELHALIL, A.; FARNANE, M.; MACHROUHI, A.; MAHJOUBI, F.Z.; ELMOUBARKI, R.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n.2, p. 188-195, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246821791830011X>>. Acesso em agosto de 2020.

ERSAN, G.; APUL, O.G.; PERREAULT, F.; KARANFIL, T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. **Water Research**, v. 126, p. 385 – 398, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135417306632>>. Acesso em agosto de 2020.

FARAJI, M.; NOORMOHAMMADI, F.; ADELI, M. Preparation of a ternary deep eutectic solvent as extraction solvent for dispersive liquid-liquid microextraction of nitrophenols in water samples. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, n. 4, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720302967>>. Acesso em agosto de 2020.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906. Disponível em: <[https://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=857464](https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=857464)>. Acesso em agosto de 2020.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 2, p. 755-765, 1973. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979774902525>>. Acesso em agosto de 2020.

GOK, A.; GOK, M.K.; ASÇI, Y.S.; LALIKOGLU, M. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for separation of malic acid on layered double hydroxide (LDH). **Fluid Phase Equilibria**, v.372, p. 15 – 20, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381214001915>>. Acesso em agosto de 2020.

GOMES, A.C.; BRUNO, S.M.; VALENTE, A.A.; GONÇALVES, I.S.; PILLINGER, M. Intercalation of a molybdenum(0)-tetracarbonylbipyridine complex in a layered double hydroxide. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 744, p. 53- 59, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022328X13003525>> Acesso em agosto de 2020.

HALAJNIA, A.; OUSTAN, S.; NAJAFI, N.; KHATAEE, A.R.; LAKZIAN, A. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 80 – 81, p. 305 - 312, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131713001397>>. Acesso em agosto de 2020.

HAMIDOUCHE, S.; BOURAS, O.; ZERMANE, F.; CHEKNANE, B.; HOUARI, M.; DEBORD, J.; HAREL, M.; BOLLINGER, J. C.; BAUDU, M. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, n.1, p. 964–972, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894715006634>>. Acesso em agosto de 2020.

HATAMI, H.; FOTOVAT, A.; HALAJNIA, A. Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 333 – 341, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131717305288>>. Acesso em agosto de 2020.

HO Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p.183–119, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582098707268>>. Acesso em agosto de 2020.

HSU, L.; TZOU, Y.; CHIANG, P.; FU, W.; WANG, M.; TEAH, H.Y.; LIU, Y. Adsorption mechanisms of chromate and phosphate on hydrotalcite: A combination of macroscopic and spectroscopic studies. **Environmental Pollution**, v.247, p. 180 – 187, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749118328276>> Acesso em agosto de 2020.

HU, M.; YAN, X.; HU, X.; FENG, R.; ZHOU, M. High-capacity adsorption of benzotriazole from aqueous solution by calcined Zn-Al layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 540, n.5, p. 207–214, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775718300153>>. Acesso em agosto de 2020.

JUN, L. Y.; YON, L.S.; MUBARAL, N.M.; BING, C.H.; PAN, S.; DANQUAH, M.K.; ABDULLAH, E.C.; KHALID, M. An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, n.2, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719300843>>. Acesso em agosto de 2020.

KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. **Molecular Sieves: Adsorption and Difusion**. Springer Science & Business Media, 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Adsorption_and_Diffusion.html?id=hPOluU3RPhsC&redir_esc=y> Acesso em agosto de 2020.

KUPETA, A. J. K.; NAIDOO, E. B.; OFOMAJA, A. E. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 191–209, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652618300453>>. Acesso em agosto de 2020.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v.24, n. 4, p. 1–39, 1898. Disponível em: <<https://www.sid.ir/En/Journal/ViewPaper.aspx?ID=163872>>. Acesso de agosto de 2020.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the Americal Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em agosto de 2020.

LEVAN, M.D.; CARTA, G.; YON, C.M. **Adsorption and Ion Exchange**. McGraw-Hill, 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Adsorption_and_Ion_Exchange.html?id=TSUlngAACA AJ&redir_esc=y>. Acesso em julho de 2020.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. 2017. 121 p. Dissertação – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/13842>>. Acesso em junho de 2020.

LIU, J.; DUAN, C.; ZHOU, J.; LI, X.; QIAN, G.; XU, Z.P. Adsorption of bacteria onto layered double hydroxide particles to form biogranule-like aggregates. **Applied Clay Science**, v. 75- 76, p. 39 -45, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131713000264>>. Acesso em agosto de 2020.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin

chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542-547, 2003. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979703003266>>. Acesso em agosto de 2020.

LUO, S.; GUO, Y.; YANG, Y.; ZHOU, X.; PENG, L.; WU, X.; ZENG, Q. Synthesis of calcined La-doped layered double hydroxides and application on simultaneously removal of arsenate and fluoride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 275, p. 197 – 205, 2019. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459619301872>>. Acesso em agosto de 2020.

LV, L.; HE, J.; WEI, M.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 40, n. 4, p. 735 – 743, 2006. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135405006895>>. Acesso em julho de 2020.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 428 – 461, 2013. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389413002008>>. Acesso em agosto de 2020.

MALLAKPOUR, S.; HATAMI, M.; HUSSEIN, C.M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications. **Advances in colloid and interface science**, v. 283, 2020. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868620303079>>. Acesso em agosto de 2020.

MARREIROS, J.; DIAZ-COUCÉ, M.; FERREIRA, M.J.; VAZ, P.D.; CALHORDA, M.J.; NUNES, C.D. Synthesis and catalytic activity of mo(ii) complexes of α -diimines intercalated in layered double hydroxides. **Inorganica Chimica Acta**, v.486, p. 274-282, 2019. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169318309411>>. Acesso em agosto de 2020.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172-186, 2017. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131717305707>> Acesso em agosto de 2020.

MOHAMMED, B.B.; YAMNI, K.; TIJANI, N.; ALRASHDI, A.A.; ZOUHIRI, H.; DEHMANI, Y.; CHUNG, I.; KIM, S.; LGAZ, H. Adsorptive removal of phenol using faujasite-type Y zeolite: Adsorption isotherms, kinetics and grand canonical Monte Carlo simulation studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, 2019. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732219309845>>. Acesso em agosto de 2020.

MOUJAHID, E.M.; INACIO, J.; BESSE, J.; LEROUX, F. Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 57, n.1, p. 37 – 46, 2003. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138718110200505X>>. Acesso em julho de 2020.

MOURID, E. H.; LAKRAIMI, M.; BENAZIZ, L.; ELKHATTABI, E. H.; LEGROURI, A. Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 87–95, 2019. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131718304721>>. Acesso em julho de 2020.

OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B. L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 45, n. 6, p. 307-310, 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X00001233>>. Acesso em agosto de 2020.

QIU, X.; WANG, W. Removal of borate by layered double hydroxides prepared through microwave-hydrothermal method. **Journal of Water Process Engineering**, v.17, p. 271 – 276, 2017. Disponível em: < <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-1b3d1c2f-ab6b-3472-b0d6-c20fa0f655a2>>. Acesso em julho de 2020.

REDLICH O.; PETERSON, D.L.; A useful adsorption isotherm. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, p. 1024–1027, 1959. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150576a611>>. Acesso em agosto de 2020.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. 154 p. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em:< <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/147505>>. Acesso em junho de 2020.

SEFTEL, E. M.; CIOCARLAN, R. G.; MICHIENSEN, B.; MEYNEN, V.; MULLENS, S.; COOL, P. Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 234–246, 2018. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016913171830382X>>. Acesso em julho de 2020.

SEPEHR, M.N.; AL-MUSAWI, T.J. GHAHRAMANI, E.; KAZEMIAN, H.; ZARRABI, M. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, n.5, p. 611 – 623, 2017. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216301010>>. Acesso em agosto de 2020.

SIPS, R.; On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1746922>>. Acesso em agosto de 2020.

SUN, Y.; ZHOU, J.; CAI, W.; ZHAO, R.; YAN, J. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 897 – 903, 2015. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433215011599>>. Acesso em julho de 2020.

THOMAS, S.; DANIEL, S.; **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publishing, 2019. Disponível em: < https://books.google.com.br/books/about/Layered_Double_Hydroxide_Polymer_Nanocom.html?id=rvLADwAAQBAJ&redir_esc=y> Acesso em agosto de 2020.

TÓTH, J.; A uniform interpretation of gas/solid adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, n. 1, p. 85–95, 1981. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979781900503>>. Acesso em agosto de 2020.

VARGA, G.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z.; KORECZ, L.; MURÁTH, S.; CSENDES, Z.; PEINTLER, G.; CARLSON, S.; PIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. Mn(II)–amino acid complexes intercalated in CaAl-layered double hydroxide – Well-characterized, highly efficient, recyclable oxidation catalysts. **Journal of Catalysis**, v.335, p. 125-134. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951715004169>> Acesso em agosto de 2020.

VREYSEN, S.; MAES, A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v.38, p. 237 – 249, 2008. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131707000427>>. Acesso em julho de 2020.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.390, 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389420301448>>. Acesso em julho de 2020.

WANG, M.; HU, Q.; LIANG, D.; LI, Y.; LI, S.; ZHANG, X.; XI, M.; YANG, X. Intercalation of Ga³⁺ -salicylidene-amino acid Schiff base complexes into layered double hydroxides: Synthesis, characterization, acid resistant property, in vitro release kinetics and antimicrobial activity. **Applied Clay Science**, v. 83 – 84, p. 182 – 190, 2013. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131713002433>>. Acesso em agosto de 2020.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlin/Boston:Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012.

XIONG, T.; YUAN, X.; WANG, H.; WU, Z.; JIANG, L.; LENG, L.; XI, K.; CAO, X.; ZENG, G. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 83–91, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894719302931>>. Acesso em julho de 2020.

ZHANG, C.; YU, Y.; FANG, Z.; NARAGINTI, S.; ZHANG, Y.; YONG, Y. Recent advances in nitroaromatic pollutants bioreduction by electroactive bacteria. **Process Biochemistry**, v. 70, p. 129 – 135, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359511318304781>>. Acesso em agosto de 2020.

ZHANG, P.; QIAN, G.; XU, Z.P.; SHI, H.; RUAN, X.; YANG, J.; FROST, R.L. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n.1, p. 264 – 271, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979711013099>>. Acesso em julho de 2020.

ZHU, Y.; ZHU, R.; CHEN, Q.; LAIPAN, M.; ZHU, J.; XI, Y.; HE, H. Calcined Mg/Al layered double hydroxides as efficient adsorbents for polyhydroxy fullerenes. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 66 – 72, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131717304684>>. Acesso em agosto de 2020.

APÊNDICE A – AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE AJUSTE

Os parâmetros dos modelos cinéticos e de equilíbrio propostos foram obtidos por meio do software Statistica 10.0 (STATSOFT, EUA), mediante regressão não linear e método de minimização da função mínimos quadrados. A avaliação da qualidade dos ajustes foi realizada por intermédio do coeficiente de indeterminação (R^2), coeficiente de indeterminação ajustado (R^2_{aj}) e erro médio relativo (EMR), conforme apresentado nas equações (12), (13) e (14) (DOTTO et al, 2013):

$$R^2 = \left(\frac{\sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,modelo})^2}{\sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (12)$$

$$R^2_{aj} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{n - 1}{n - p} \right) \quad (13)$$

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,modelo} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (14)$$

Nas equações (12), (13) e (14), $q_{i,exp}$ corresponde aos valores das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente, $\bar{q}_{i,exp}$ representa a média das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente e $q_{i,modelo}$ equivale aos valores de capacidade de adsorção preditos pelos modelos de ajuste. Ainda, n e p representam, respectivamente, o número de pontos experimentais e o número de parâmetros de cada modelo de ajuste avaliado.