

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

Victória Chaves Cruz

**ADSORÇÃO DE CORANTE ALARANJADO DE METILA APLICANDO
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CA/FE SUPORTADO EM BIOCHAR DE
SERRAGEM DE EUCALIPTO**

Santa Maria, RS
2023

Victória Chaves Cruz

**ADSORÇÃO DE CORANTE ALARANJADO DE METILA APLICANDO
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CA/FE SUPORTADO EM BIOCHAR DE
SERRAGEM DE EUCALIPTO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Santa Maria, RS
2023

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

Cruz, Victória Chaves
ADSORÇÃO DE CORANTE ALARANJADO DE METILA APLICANDO
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CA/FE SUPORTADO EM BIOCHAR
DE SERRAGEM DE EUCALIPTO / Victória Chaves Cruz.- 2023.
76 p.; 30 cm

Orientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe
Coorientador: Daniel Assumpção Bertuol
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2023

1. Adsorção 2. Corante Aniônico 3. Biochar 4. CaFe/HDL
5. Alaranjado de metila I. Hiromitsu Tanabe, Eduardo
II. Assumpção Bertuol, Daniel 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.

Declaro, VICTÓRIA CHAVES CRUZ, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Victória Chaves Cruz

**ADSORÇÃO DE CORANTE ALARANJADO DE METILA APLICANDO
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CA/FE SUPORTADO EM BIOCHAR DE
SERRAGEM DE EUCALIPTO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 28 de Fevereiro de 2023.

**Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. UFSM
(Presidente, Orientador).**

Gustavo Reisdörfer, Dr. UNIVATES

Maria Amélia Zazycki, Dr(a). UFN

Santa Maria, RS

2023

Dedico este trabalho a Deus por estar sempre ao meu lado, me norteando e fortalecendo.

Dedico a minha avó Dalva Cruz, que sempre me incentivou a estudar e ir em busca de conhecimento.

Dedico às mulheres que buscam seu espaço no mercado de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me fortalecido durante esses dois anos e não permitir que a ansiedade e as dúvidas me abatassem.

Agradeço a minha avó, **Dalva Cruz** por toda a dedicação que teve comigo. Sei de todas as dificuldades que enfrentou para me criar e educar. Obrigada por tudo que fez por mim.

Agradeço ao meu namorado e familiares que me incentivaram com palavras e gestos, me apoiando em todas as horas.

Agradeço aos meus orientadores **Eduardo Tanabe e Daniel Bertuol**, pelo apoio e orientação.

Agradeço aos colegas e amigos **Juliano Missau e Thiago Rodrigues** pela paciência, companherismo em laboratório e por acreditarem no meu potencial.

Agradeço a todos os funcionários da UFSM e servidores do PPGEQ, em especial ao **Marcos Melo**, pela sua constante disponibilidade. Sempre buscando facilitar a vida de todos.

RESUMO

ADSORÇÃO DE CORANTE ALARANJADO DE METILA APLICANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CA/FE SUPORTADO EM BIOCHAR DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

AUTORA: Victória Chaves Cruz
ORIENTADOR: Eduardo Hiromitsu Tanabe

A contaminação dos recursos hídricos é um tema muito discutido pela sociedade devido aos graves problemas acarretados para a saúde pública. Dentre diversos poluentes, os corantes representam o maior grupo de contaminantes orgânicos. Frente a isso, torna-se imprescindível que sejam desenvolvidos novos materiais que possuam uma boa capacidade de remoção e baixo custo de produção. No presente estudo foi utilizada serragem proveniente de *Eucalyptus saligna* para a produção de carvão ativado. O material foi pirolizado, ativado fisicamente com CO_2 e quimicamente com a impregnação de CaFe/HDL. Em seguida, o material obtido denominado Ca/Fe-HDL/Biochar (CO_2) foi caracterizado por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DRX) e análise da área superficial (BET). Sequencialmente na adsorção, a influência do pH, a cinética de adsorção, o equilíbrio químico e o estudo termodinâmico foram avaliados. Os resultados obtidos em relação à caracterização do material evidenciaram uma boa impregnação de CaFe/HDL no biochar ativado por CO_2 , que obteve área superficial de $156,28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A dosagem do adsorvente foi fixada em $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e o pH 2,15 foi definido como o pH ideal. A cinética de adsorção se ajustou melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto as isotermas de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A capacidade máxima de adsorção foi de $397,79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, encontrada a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. O processo adsorptivo foi considerado exotérmico, favorável e espontâneo. Os resultados deste trabalho mostraram que o CaFe/HDL suportado em biochar por CO_2 apresentou excelente desempenho, sendo assim considerado um excelente adsorvente potencial para remoção de alaranjado de metila (MO).

Palavras-chave: Adsorção. Corantes aniônicos. Biochar. CaFe/HDL. Alaranjado de metila.

ABSTRACT

ADSORPTION OF METHYL ORANGE DYE APPLYING CA/FE DOUBLE LAMELLAR HYDROXIDES SUPPORTED ON EUCALYPTUS SAWDUST BIOCHAR

AUTHOR: Victória Chaves Cruz
ADVISOR: Eduardo Hiromitsu Tanabe

Contamination of water resources is a topic much discussed by society due to the serious problems it entails for public health. Among several pollutants, dyes represent the largest group of organic contaminants. In view of this, it is imperative that new materials are developed that have good removal capacity and low production cost. In view of these needs, in the present study wood remains from *Eucalyptus saligna* were used for the production of activated charcoal. The material was pyrolyzed, physically activated with CO₂ and chemically activated with CaFe/HDL impregnation. Then, the obtained material called biochar/CaFe-HDL was characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), x-Ray diffraction (XRD) and area analysis techniques, surface (BET). Sequentially in the adsorption, the influence of pH, the adsorption kinetics, the chemical equilibrium and the thermodynamic study were evaluated. The results obtained in relation to the characterization of the material showed a good impregnation of CaFe/LDH in the CO₂-activated biochar, which obtained a surface area of 156.28 m².g⁻¹. The adsorbent dosage was set at 0.5 g.L⁻¹ and pH 2.15 was defined as the ideal pH. The adsorption kinetics fit better to the pseudo-first order (PFO) model, while the adsorption isotherms fit better to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model. The maximum adsorption capacity was 397.79 mg.g⁻¹, found at 30 °C. The adsorptive process was considered exothermic, favorable and spontaneous. The results of this study showed that CaFe/LDH supported on CO₂ activated biochar showed excellent performance, thus being considered an excellent potential adsorbent for MO removal.

Keywords: Adsorption. Anionic dyes. Biochar. CaFe/HDL. Methyl orange.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura molecular do Alaranjado de Metila.	16
FIGURA 2 - Principais etapas da ativação química.	21
FIGURA 3 - Histereses sugeridas por Boer.	22
FIGURA 4 - Modelos de histereses atualmente utilizado pela IUPAC, baseadas na classificação de BOER.	23
FIGURA 5 - Diagrama da estrutura de hidróxidos duplos em camadas (HDL's).	25
FIGURA 6 - Modelos de isoterma de adsorção fase líquida.	31
FIGURA 7 - Isotermas segundo a classificação de Giles.	32
FIGURA 8 - Imagens SEM de biochar ativado por CO ₂ (A) e biochar ativado por CO ₂ funcionalizado com CaFe/HDL (B).	42
FIGURA 9 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio	43
FIGURA 10 – Análise de FT-IR de CaFe- HDL/Biochar (CO ₂).	44
FIGURA 11 - Padrões DRX de biochar e adsorvente CaFe- HDL/Biochar (CO ₂).	45
Figura 12 - Influência do pH na adsorção.	46
FIGURA 13 - Ponto de Carga Zero.	47
FIGURA 14 - Curva cinética de adsorção do corante alaranjado de metila com CaFe- HDL/Biochar (CO ₂).	49
FIGURA 15 - Isotermas de adsorção do corante MO com CaFe-HDL/Biochar (CO ₂).	51
FIGURA 16 - Efeito da concentração iônica na capacidade de adsorção de MO por CaFe- HDL/Biochar (CO ₂).	56
FIGURA 17- Análise dos ciclos de regeneração.	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades químicas e características do alaranjado de metila.....	38
TABELA 2 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO).	49
TABELA 3 - Parâmetros isotérmicos e estatísticos de CaFe-HDL/Biochar (CO ₂) ajustados por Freundlich, SIPS e BET.	53
TABELA 4 - Capacidade máxima de adsorção do laranja de metila pelos diferentes materiais e CaFe-HDL/Biochar (CO ₂) do presente estudo.	54
TABELA 5 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Methyl Orange por CaFe-HDL/Biochar (CO ₂).	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 CORANTES.....	15
3.1.1 Corante Alaranjado de Metila	16
3.2 BIOCHAR	17
3.3 PIRÓLISE	19
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO BIOCHAR.....	20
3.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)	23
3.6 ESTADO DA ARTE.....	25
3.7 ADSORÇÃO	27
3.7.1 Cinéticas de adsorção	28
3.7.2 Isotemas de adsorção	30
3.7.3 Estudo Termodinamico	33
3.8 ANÁLISE DE ERRO	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MATERIAIS	36
4.2. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	37
4.3 PREPARO E ATIVAÇÃO POR CO ₂ DE BIOCHAR DERIVADO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO	36
4.4. FUNCIONALIZAÇÃO DE BIOCHAR COM CAFE-HDL (CO ₂)	36
4.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	37
4.5.1 Influência do pH	38
4.5.2. Estudos de Cinética	39
4.5.3. Isotermas de adsorção	39

4.5.4 Parâmetros termodinâmicos	40
4.5.5. Modelagem e análise de erro de parâmetros	40
4.6 INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA DO SAL	40
4.7 REGENERAÇÃO CAFE-HDL/BIOCHAR (CO ₂)	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	42
5.2 INFLUÊNCIA DO PH	45
5.3 ESTUDOS DE CINÉTICA	48
5.4. ESTUDO DE EQUILÍBRIO.....	49
5.5 ESTUDOS TERMODINÂMICOS.....	54
5.6. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA DO SAL	55
5.7. REGENERAÇÃO CAFE-HDL/BIOCHAR (CO ₂)	56
6 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Os corantes possuem grande importância econômica e industrial devido a sua capacidade de dar cor a diversos tipos de materiais. Utilizados em grande escala em indústrias têxteis, farmacêuticas, automobilísticas e muitas outras, os corantes são encontrados em diversos materiais. Infelizmente, essa alta requisição conseqüentemente causa o aumento das taxas destes poluentes nos cursos d'água (HUSSAIN et al., 2021). Estima-se que cerca de 20% do volume total de corantes sintéticos produzidos no mundo são perdidos no processo de tingimento e entram em corpos d'água, causando contaminação generalizada. Esses compostos, além de causar prejuízos estéticos para corpos d'água, apresentam alta toxicidade para seres vivos aquáticos e causam perturbação no equilíbrio de sistemas ecológico em meio hídrico. Para os seres humanos, os corantes apresentam riscos mutagênicos, aumentando potencialmente a incidência de neoplasias, principalmente os corantes classificados como corantes azoicos, como o alaranjado de metila (DESAI; REDDY, 2023; NARAYAN et al., 2018).

Apesar das dificuldades enfrentadas para remoção de corantes, existem muitas tecnologias disponíveis, incluindo biodegradação (TAKKAR et al., 2022), oxidação avançada (DOUMBI et al., 2021), fotocatalise (SHAHZAD et al., 2022) e adsorção (YADAV; DASGUPTA 2022). Dentre as técnicas citadas acima, a adsorção é uma das mais fáceis de operar e mais eficiente devido ao alto poder de captura de corantes. Contudo, a adsorção resulta da interação entre a superfície do adsorvente sólido e o contaminante. Por isso é de grande importância a produção de um material que além de sustentável e econômico, possua propriedades capazes de gerar forças atrativas com o contaminante (QIU et al., 2021; QUIÃO et al., 2022).

Alguns trabalhos com materiais como a quitosana (WANG et al., 2022), zeólita (JI et al., 2021) e biochar (GURAV et al., 2022) foram relatados na literatura para remoção de corantes. No entanto, o biochar pode ser produzido a partir de diversos tipos de biomassas, sendo considerado material ecologicamente correto e de baixo custo econômico. Além disso é rico em grupos funcionais, possui alta área superficial e alta capacidade de troca iônica (SHAKIA et al., 2022). Contudo, o tipo de material de origem e a condução do processo de pirólise podem afetar características físico-químicas do adsorvente e diminuir a capacidade de adsorção (LIAO et al., 2022; YI et al., 2016). A modificação do biochar para melhorar a adsorção de poluentes aniônicos é um método que visa aumentar a aplicação do material adsorvente (MISSAU et al., 2022). Uma boa funcionalização é capaz de melhorar a área

superficial do biochar, melhorando assim a eficiência e o desempenho da adsorção (MISSAU et al., 2021).

Cálcio e ferro são metais di e trivalentes, relatados na literatura por trabalhos anteriores para remover alaranjado de metila. Esses elementos são utilizados devido a sua afinidade com o corante aniônico (SUN et al., 2020; ZHANG et al. 2012). Além disso, a incorporação de hidróxidos duplos lamelares em biochar proporciona maior resistência mecânica e maior área superficial, tornando o adsorvente mais resistente e eficiente (WEI et al., 2023).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são lamelas formadas por hidróxido de metal carregadas positivamente, com ânions e moléculas de água intercalados. A presença de camadas positivas e o potencial de intercalar numerosos ânions hóspedes nos espaços interlamelares é o que proporciona excelentes resultados de capacidade de adsorção pela alta capacidade de troca iônica (CHEN et al. 2018). Com fórmula geral $[M^{+2}_{1-x} M^{+3}_x (OH)_2]^{+x} A^{-n}_{x/n} \cdot m H_2O$, onde M^{+2} é referente ao metal divalente, M^{+3} é um metal trivalente e A^{-n} é um ânion interlamelar, os hidróxidos duplos lamelares podem ser facilmente produzidos em laboratório (WU, Y. 2022). Argilas aniônicas ou hidrotalcitas, como também são conhecidos devido a sua organização octaédrica, possuem grande potencial para remover diversos tipos de poluentes aniônicos perigosos de águas residuais, incluindo o corante alaranjado de metila. (YADAV; DASGUPTA, 2022).

São relatados na literatura HDLs produzidos com diferentes metais para remoção de alaranjado de metila de ambiente aquático. Por exemplo, Nazir et al. (2022) obtiveram hidróxidos duplos de camada trimetálica formado por níquel, zinco e alumínio (NiZnAl- HDL). Yang et al. (2013), obtiveram um nanomaterial magnético derivado do híbrido de óxido de grafeno/hidróxido duplo em camadas (rGO/Ni/MMO). Contudo, até o momento não há relatos de hidróxidos duplos lamelares de cálcio e ferro suportado em biochar produzido a partir de resíduo agroindustrial de serragem de *Eucalipto saligna* para adsorção de alaranjado de metila.

Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo suportar CaFe/HDL na superfície do biochar (CO₂) para sintetizar um material com alto potencial para remoção de alaranjado de metila em soluções aquosas. Logo, a novidade do presente estudo é a impregnação de hidróxidos duplos lamelares de cálcio e ferro em adsorvente ecologicamente correto e de baixo custo para aplicação na remoção de corante aniônico de alta toxicidade do meio hídrico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Suportar CaFe-HDL em biochar produzido a partir de serragem de *Eucalypto saligna* e aplicar esse material na remoção de alarajado de metila.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o biochar a partir da serragem de *Eucalypto saligna*;
- Impregnar Ca/Fe-HDL no biochar;
- Caracterizar o biochar funcionalizado utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DRX) e análise da área superficial (BET);
- Estudar a cinética, isoterma e termodinâmica de adsorção;
- Estudar reuso do adsorvente;
- Estudar a influência da força iônica no processo adsorativo;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES

Os corantes podem ser empregados em diversas áreas, como indústrias têxteis, farmacêuticas, na produção de tintas, cosméticos, entre muitas outras. Sua principal função é agregar cor, pois possuem grupos funcionais reativos que absorvem energia e emitem radiação como forma de coloração (TAHER et al., 2023).

Existem cerca de 8.000 corantes sintéticos com diferentes estruturas químicas, listados no Color Index (C. I.), sob 40.000 nomes comerciais. Cada corante é classificado sob um nome de código que indica sua classe, sua cor e um número de ordem (AMRI et al., 2023). Toneladas destes corantes são produzidos anualmente, onde estima-se cerca de 20-40% não podem ser fixados com sucesso nos materiais a serem tingidos, gerando grande volume de efluentes (cerca de 200 bilhões de litros por ano) (ZHONG et al., 2023). Os corantes são bioacumulativos, tóxicos, cancerígenos e não são biodegradáveis. Em cursos d'água afetam a realização de fotossíntese das plantas aquáticas devido ao bloqueio da luz solar, aumentando a eutrofização do meio e intoxicando organismos vivos (SANGON et al., 2018; ZHONG et al., 2023).

A estrutura de um corante pode ser dividida em três partes, os cromóforos, auxocromos e antiauxocromos. O cromóforo é o grupo responsável por refletir a cor do corante, pois possui absorção de luz na região ultravioleta visível do espectro. Os mais comuns são nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), os alcenos ($-\text{C}=\text{C}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$) e tiocarbonila ($-\text{C}=\text{S}$). Os auxocromos são responsáveis pela doação de elétrons e podem causar deslocamento batocrômico nas bandas de absorção alterando a cor do corante. Eles podem ser básicos (NH_2 , NHR e NR_2) ou ácidos (COOH , SO_3 e OH). Os antiauxocromos também participam da absorção no visível e são receptores de elétrons. Os corantes também podem ser divididos de acordo com suas propriedades de dispersão em solução, sendo classificados em aniônicos, catiônicos e até mesmo não iônicos, ou pelo seu grupo cromóforo (BENKHAYA et al., 2018).

Os corantes aniônicos englobam alguns tipos de corantes, como corantes ácidos, diretos e reativos. Os denominados “ácidos”, referem-se as condições do processo de tingimento que acontecem em condições idealmente ácidas (pH 2–6). Os corantes ácidos geralmente são chamados de corantes aniônicos, pois todos se comportam como ânions. Em relação aos corantes diretos, o uso do termo “direto”, deve-se a sua facilidade de aplicação. Esses corantes

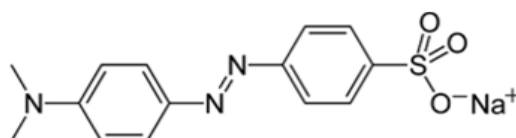
são maiores que os corantes ácidos, e se ligam as fibras por meio de forças de Van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, podendo ser repelidos, dificultando o esgotamento do corante quando empregado a produtos têxteis. Já os corantes reativos, assim denominados devido a sua capacidade de criar uma ligação covalente com os grupos hidroxila dentro das fibras, possuem grande estabilidade. Por isso são utilizados para substituir o uso de corantes diretos. Apesar dos corantes em geral apresentarem alta toxicidade, os corantes reativos são considerados um dos corantes mais seguros devido à alta solidez (ISMAIL; SAKAI, 2022).

Corantes básicos também são conhecidos como corantes catiônicos, por possuírem carga positiva. Os corantes catiônicos se destacam por sua estabilidade e adesão aos produtos, porém, apresentam alta toxicidade e periculosidade atribuídas às suas estruturas cíclicas. Os corantes catiônicos ao entrar no meio ambiente através de águas residuais industriais podem causar aos humanos irritação na pele, alteração genética, disfunção em órgãos vitais como fígado, rins, cérebro e causar alterações ao sistema nervoso e reprodutivo (PEIGHAMBARDUST et al., 2022).

3.1.1 Corante Alaranjado de Metila

O corante alaranjado de metila (MO) como o próprio nome sugere, possui coloração alaranjada. Pertencente ao grupo azo, possui uma ligação $-N=N-$ em sua estrutura, além de também possuir um grupamento SO_3Na^+ (WAGHCHAURE et al., 2022). A estrutura do corante alaranjado de metila é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do Alaranjado de Metila.



Fonte: Adaptado de Waghchaure et al. (2022).

O corante de alaranjado de metila apresenta alta toxicidade. Sua utilização é comum em indústrias alimentícias, farmacêutica e têxteis. A intoxicação por azoquímicos através da

exposição já correu em 1895, quando ha à exposição prolongada a corantes azóicos foi associada ao aumento do número de cânceres de bexiga em trabalhadores de industrias têxteis (EL AMRI, 2023). Segundo informações toxicológicas disponibilizadas em testes realizados com ratos, sua dose de letalidade é de 60 mg/kg e apresenta-se como muito tóxica para organismos aquáticos (LABSYNTH, 2009).

Quando descarregado no ambiente hidríco, o alaranjado de metila causa danos graves para o ecossistema. Portanto, é de grande importância que sejam realizados tratamentos eficazes nas águas residuais com corantes MO. Até o presente momento, os principais métodos de tratamento para águas residuais de alaranjado de metila incluem adsorção, oxidação e tecnologias de biodegradação. O método de adsorção tem recebido muita atenção devido à sua alta eficiência e simplicidade de operação associada a busca de materiais renováveis de baixo custo. Os materiais podem variar sua origem, desde materiais agrícolas até a resíduos que inicialmente parecem dispensáveis. Nesse caso, a serragem é uma ótima opção para produção de carvão, e sua ativação com CO₂ e suporte de Ca e Fe tende a melhorar suas propriedades (LEI, et al. 2023; TAN et al. 2017).

3.2 BIOCHAR

O uso de biomassa para produção de carvão tem aumentado nos últimos anos, pois sua utilização contribui para o gerenciamento de resíduos industriais. Materiais com alto teor lignocelulósico, funcionam como matéria-prima para a preparação de biochar. O biochar deve ser material de alta porosidade e rico em carbono, preparado sob um ambiente com baixo teor de oxigênio, sob processamento térmico da biomassa. É considerado ótimo material adsorvente, extensivamente explorado para a remediação de vários poluentes orgânicos e inorgânicos devido à sua superfície rica em grupos funcionais, alta área superficial e capacidade de troca catiônica/aniônica (SHAKIA et al., 2022).

Recentemente, materiais carbonáceos têm atraído cada vez mais atenção em comparação com outros adsorventes. Os materiais carbonáceos possuem muitas vantagens, dentre elas a mais importante é o baixo custo. Diversos estudos, a fim de aprofundar conhecimentos sobre as propriedades funcionais do biochar, propuseram métodos de modificação (revestimento, funcionalização, impregnação, carregamento, material de suporte

ou como compósitos) que foram aplicados ao biochar para aumentar suas formas de utilização como suporte de catalisador (WANG, S. et al., 2019).

Diversos tipos de resíduos podem ser utilizados, como serragem, bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco, casca de arroz, sabugo de milho, casca de macadâmia, entre outros. Esses materiais têm atraído grande atenção por serem precursores lignocelulósicos baratos e renováveis (RASHID et al., 2022).

O tipo de matéria prima, o método de produção, temperatura e tempo de duração podem afetar as propriedades do biochar produzido. Devido às diferenças entre as matérias-primas e os métodos de produção, os biochars possuem natureza variável com um amplo espectro de propriedades intrínsecas que impactam diretamente em sua qualidade e eficácia nas aplicações. Por outro lado, essa característica intrínseca a cada tipo de material de origem de biochar, permite que ele seja projetado para um tipo de tratamento (LATAF et al., 2022).

Uma das características físicas mais importantes do biochar é a área superficial e porosidade. Através do próprio processo de pirólise e seleção da biomassa é possível otimizar características como estas, proporcionando ao biochar propriedades que o tornam ainda mais apropriado para a remoção de contaminantes. Por exemplo, Yi et al. (2016) obtiveram material com área superficial 100 vezes maior ao aumentar a temperatura de pirólise do biochar (amostra a 300°C = 1,39 m².g⁻¹, amostra a 600°C = 168 m².g⁻¹). Liao et al. (2022), avaliaram a pirólise de diferentes matérias-primas, como bambu, casca de arroz e sabugo de milho na produção de biochar. Os resultados indicaram que o material de origem influenciou na morfologia da superfície do biochar, obtendo uma maior capacidade de adsorção de metais pesados para biochar produzido a partir da casca de arroz (17,35 mg.g⁻¹).

Os carvões, de uma forma geral, possuem as três formas de poros: micro, macro e mesoporos. Cada tipo de porosidade contribui de uma forma específica para o processo adsorptivo. Por isso, o número de poros deve ser observado ao se desenvolver o biochar. O volume poroso e a área superficial de materiais carbonáceos são propriedades críticas pois são comumente relacionadas ao potencial de sorção de poluentes orgânicos. Para isso, a técnica pela fisissorção gasosa de N₂ é bem empregada, onde a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi criada para prever a cobertura de monocamada de materiais não porosos a partir da fisissorção multicamada medida de N₂ (BRUNAUER et al., 1938; SIGMUND et al., 2017).

Para os casos em que o biochar produzido não atingiu a quantidade de poros suficiente para realizar uma boa adsorção, é possível ainda realizar um processo chamado de

ativação/funcionalização. Esse processo visa modificar a superfície e aumentar a porosidade de forma física ou química. No processo físico, o CO₂ é um dos métodos mais comumente utilizados e consiste em oxidar o biochar para aumentar sua porosidade, sob tratamento térmico de baixa a média temperatura (<250 °C), ou tratamento de alta temperatura (>750 °C) com CO₂. Em temperaturas elevadas, H₂O e CO₂ tornam-se reativos e, permitem reações químicas com biochar (ZEGHIOUD et al, 2022).

Há exemplos de ativações químicas capazes de: a) aumentar a área superficial e a porosidade; b) tornar a superfície do biochar carregada positivamente; c) aumentar o número de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície; d) magnetizar o biochar para auxiliar no processo de recuperação das partículas de biochar. É possível que uma funcionalização seja capaz de melhorar mais de uma característica, por exemplo com a funcionalização com H₂SO₄, que ao ser impregnado no biochar aumenta a área superficial específica e o número de grupos funcionais contendo oxigênio (ZEGHIOUD et al., 2022).

Além dessas características citadas anteriormente, há muitos outros fatores que podem influenciar no desempenho do biochar, como pH da solução, a dosagem de adsorvente, tempo de contato e temperatura do sistema. Por este motivo se torna imprescindível o estudo prévio desses fatores, visando garantir a adsorção em seu melhor desempenho (LIU et al., 2023; SBIZZARO et al., 2021).

3.3 PIRÓLISE

A pirólise é um método de processo estabelecido para a preparação de carvão ativado através de tratamento térmico. Pode ocorrer em duas etapas: etapa inicial com temperatura de 200°C a 400° e uma segunda etapa acima de 400°C (EL-SHEIKH et al., 2004).

Sabe-se que a estrutura dos poros e área superficial são influenciados pela temperatura utilizada no processo de carbonização. Temperaturas muito elevadas causam a volatilização de compostos orgânicos, como CO₂, CH₄ e H₂O gerando o aumento do carbono estável e cinzas resultando na diminuição do rendimento do material. Um processo de pirólise de baixa temperatura pode preservar a estrutura do biochar devido a entrada moderada de calor no material, evitando a quebra de ligação nos átomos de carbono, obtendo biochar rico em grupos funcionais polares, como ácidos carboxílicos, grupos oxigenados e hidroxilas (NGUYEN et al., 2022).

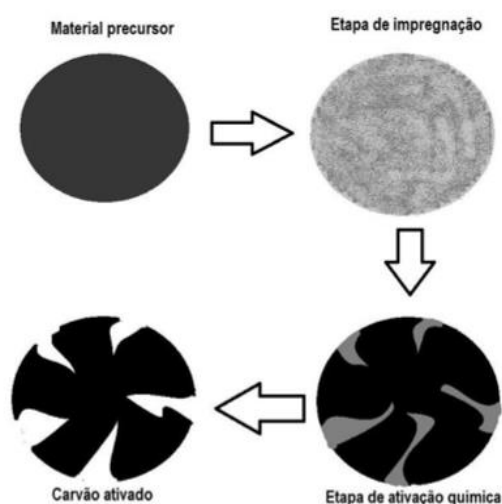
Apesar de a pirólise ser determinante na geração de poros do material, existem métodos como ativação física e química, que são capazes de melhorar esse aspecto.

3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO BIOCHAR

As propriedades físico-químicas do biochar como porosidade, área de superfície e grupos funcionais superficiais, influenciam diretamente a capacidade de adsorção, e podem ser melhoradas pela ativação aprimorando as arquiteturas de mesoporos e microporos do biochar. Na ativação física o material pode ser exposto a um meio oxidante (vapor, ozônio, ar, ou dióxido de carbono), a uma redução do tamanho de partículas por moagem, e a ativação por radiação (aquecimento por micro-ondas, radiação de plasma e aquecimento eletroquímico) ou agitação ultrassônica (PATHY et al., 2023).

KOH, NaOH, H_3PO_4 ou $ZnCl_2$ são comumente utilizados como agentes químicos ativadores e enfrentam desafios econômicos e ambientais por apresentarem extrema corrosividade e toxicidade, exigindo maiores cuidados e reatores caros. A ativação química é capaz de aumentar a porosidade, área superficial específica do biochar e adicionar grupos funcionais na superfície do adsorvente, como $-OH$, $-COOH$, $-CO$ (FAGBOHUN et al., 2022; ZHANG, et al., 2023). Os hidróxidos duplos lamelares também são uma opção de adição de grupos funcionais ao biochar. Além disso, fornece uma grande área reativa, pois a carga do biochar interage com a do HDL, resultando em um composto quimicamente estável. Logo, acredita-se que o biochar ativado fortalece e facilita a interação com HDL devido sua maior área superficial e maior nível de grupo $-COOH$ (WEI et al., 2023). As principais etapas da ativação química estão ilustradas na Figura 2.

Figura 2 - Principais etapas da ativação química.



Fonte: Martini (2017).

Durante o processo de ativação, a criação de microporos é o foco principal do processo. Porém, macroporos e mesoporos acabam sendo formados durante a ativação para desenvolver um grande número de microporos. No procedimento de adsorção e dessorção, esses poros maiores desempenham um papel importante funcionando como vias de difusão de adsorbatos para microporos. Para os carvões preparados a partir de lascas de madeira, muitos macroporos já são formados durante a pirólise devido a memória da estrutura celular das biomassas originais, o que parece favorecer o desenvolvimento de microporos (INAGAKI, 2009).

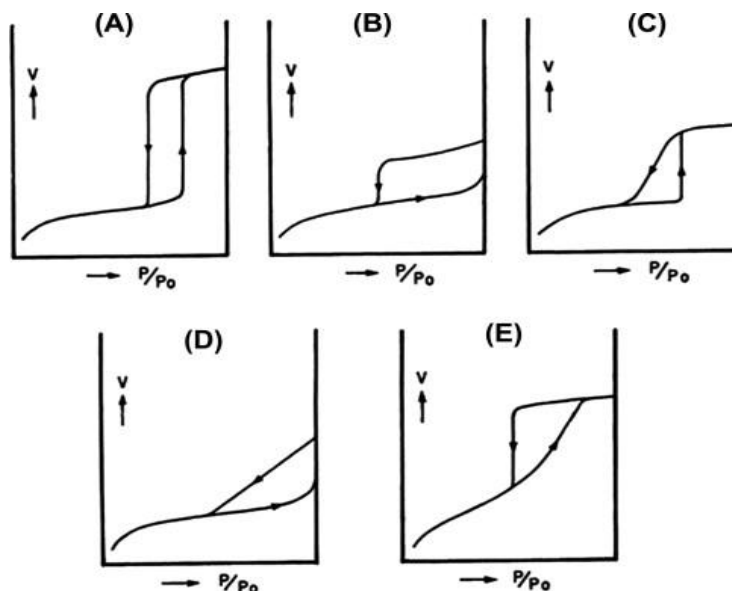
A distribuição do tamanho dos poros, é o fator determinante para a adsorção com materiais de carbono porosos. Segundo a literatura, os microporos fornecem o principal espaço de adsorção, enquanto os mesoporos e os macroporos melhoram contato do adsorbato, diminuindo o tempo de adsorção (LI et al., 2022).

O método de classificação de poros comumente utilizado é o proposto pela IUPAC, cujos poros do carvão são divididos em microporos (<2 nm), mesoporos (2–50 nm) e macroporos (>50 nm). Para se obter a distribuição de tamanhos de poros é utilizado o método de adsorção/dessorção de nitrogênio em baixa temperatura. Poros menores que 0,7 nm são obtidos através de adsorção de dióxido de carbono em baixa temperatura (LI; WU, 2021).

As isotermas de adsorção-dessorção obtidas em sólidos mesoporosos, podem exibir histerese. Boer classificou 5 loops de histereses, nos quais identificou de A,B,C, D e E, e

relacionou com a estrutura dos poros (NGUYEN et al., 2013). A classificação de Boer está exposta na Figura 3.

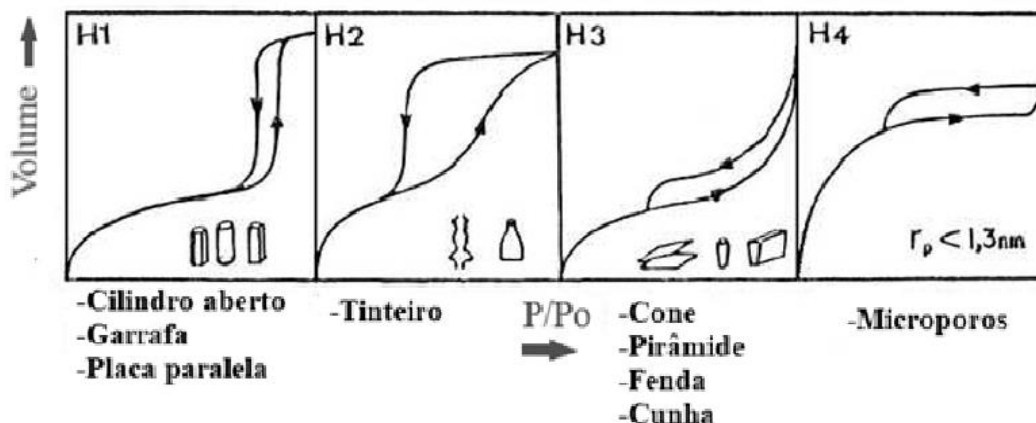
Figura 3 - Histereses sugeridas por Boer.



Fonte: Nguyen et al. (2013).

A histerese do tipo A está relacionada a poros com formatos cilíndricos, o tipo B está associado à poros na forma de fenda. Histereses do tipo C são resultantes de poros na forma de cunha. O tipo D é obtido de poros na forma de cunha com gargalo que podem ocorrer em uma ou em ambas as extremidades. Tipo E é atribuída a poros do tipo “lata de tinta”. Posteriormente, essa classificação foi adaptada pela IUPAC, conforme a Figura 4, onde A, B e E foram chamadas de H1, H4 e H2, e o tipo H3 foi introduzindo, identificado com materiais escamosos (NEGUYEN et al., 2013; OLIVEIRA, 2010).

Figura 4 – Modelos de histereses atualmente utilizado pela IUPAC, baseadas na classificação de BOER.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2010).

Através do estudo de porosidade, obtém-se uma compreensão mais aprofundada do processo adsorptivo, uma vez que a capacidade de adsorção é determinada por microporos e grupos funcionais de superfície (sob pressão relativamente baixa), sendo dependente principalmente da estrutura dos poros a uma pressão relativamente alta (INAGAKI, 2009).

3.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

A liberação industrial de corantes orgânicos e sintéticos têm atraído a preocupação da população e de pesquisadores. É comum os corantes sintéticos possuírem estruturas moleculares complexas e que os proporcionam grande estabilidade e dificuldade de biodegradação. Alguns adsorventes comumente usados podem ofertar baixa capacidade adsorptiva e induzir a poluição secundária, dificultando sua reutilização. Contudo, as argilas aniônicas ou hidrotalcitas, formadas por hidróxidos duplos lamelares (HDL), são adsorventes promissores para a remoção de diversos tipos de poluentes aniônicos perigosos de águas residuais, como o alaranjado de metila (YADAV; DASGUPTA, 2022).

A hidrotalcita inorgânica natural foi descoberta pela primeira vez na Suécia por volta de 1842, porém foi sintetizada somente cem anos depois. Hidróxidos duplos com estrutura lamelar têm capacidades funcionais especiais, por isso estão sendo cada vez mais utilizados como adsorventes. Apresentam grande área superficial, alta porosidade, capacidade de troca iônica e estrutura ajustável com alta controlabilidade (ZAKARIA et al., 2022).

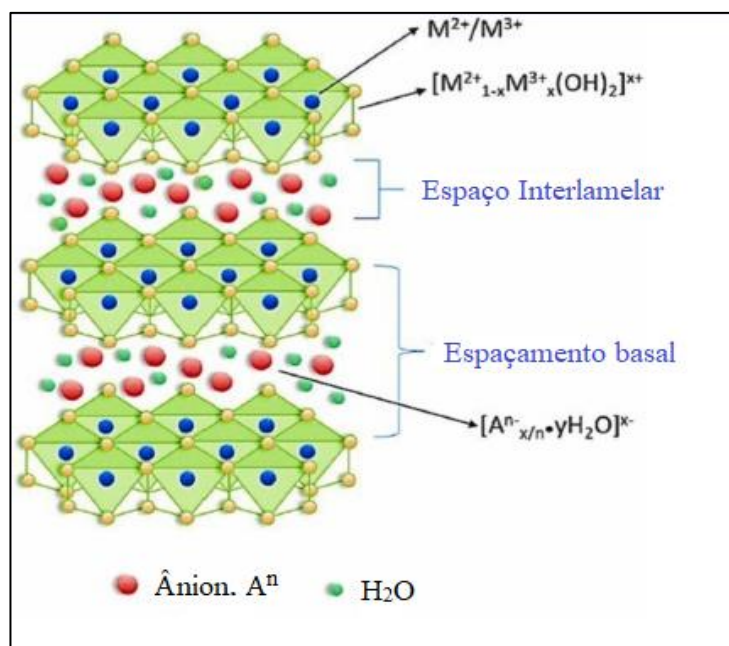
O hidróxido duplo lamelar é um material composto por camadas positivas de hidróxido de metal equilibradas com ânions negativos na camada intermediária. A fórmula geral do HDL é $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [(A^{n-})^{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são metais cationicos di e trivalente, A^{n-} corresponde a um ânion de compensação que confere a região interlamelar (inorgânico ou orgânico), e $x (M(III)/M_{total})$ varia de 0,17 a 0,33 (WU, Y. 2022)

Hidróxido duplo lamelar possui capacidade de troca iônica superior a de outros adsorventes. Com grande área de superfície específica, alta porosidade e boa estabilidade térmica, os HDL's podem melhorar muito o desempenho adsorativo e facilitar processos específicos na adsorção, principalmente em relação a eliminação de poluentes presentes em meio hídrico. Contudo, as partículas desse adsorvente são vulneráveis a desgastes mecânicos, por isso, sua aplicação em partículas maiores como em biochar, torna-o mais resistente e eficiente (WEI et al., 2023).

Existem diversos estudos literários que abordam métodos simples e baratos para a produção de hidróxidos duplos lamelares em escala industrial. Os métodos usados precisam respeitar a fórmula estrutural padrão. Dentre os principais métodos, os mais utilizados são hidrotermal, a co-precipitação e a calcinação (ZAKARIA et al., 2022).

A co-precipitação é um dos destaques, por ser uma das técnicas mais fáceis e versáteis, onde a nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente. O crescimento de partículas nucleadas altera significativamente o tamanho das partículas e a morfologia do produto final, sendo grandemente influenciado pelo pH da solução, do processo de crescimento secundário e da solubilidade dos íons. O processo de co-precipitação geralmente não precisa de intervenções para obter melhores resultados, pois é uma técnica capaz de formar produtos finais de alta qualidade (VARSHNEY; VERMA, 2013; ZAKARIA et al., 2022). O processo consiste geralmente na adição de íons metálicos divalentes ou trivalentes em solução. Em seguida, para que ocorra a formação de HDL, é necessário que haja a precipitação dos metais. Para isso é necessário que o meio seja alcalino, e geralmente utiliza-se hidróxido de sódio na reação até atingir o pH 10 (MORANDI et al., 2006). A adição do agente precipitador provoca reações de complexação, oxidação e/ou redução, formando e reorganizando estruturas, dando origem ao HDL. A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares é representada na Figura 5.

Figura 5 - Diagrama da estrutura de hidróxidos duplos em camadas (HDL's).



Fonte: Adaptado de Zakaria et al. (2022).

Outro método muito conhecido é o hidrotérmico por ser considerado como método de baixo custo, alta velocidade e fácil execução. Basicamente consiste em adicionar os sais metálicos di e tri valentes em proporção molar adequada e colocar a solução em autoclave revestida com Teflon. Resumidamente o processo hidrotérmico acontece em sistema isolado com temperatura e pressão maior que a temperatura do ambiente (KOKULNATHAN et al., 2023).

Na solução hidrotérmica estão contidos os sais metálicos responsáveis por formar material HDL. O progresso da reação hidrotérmica pode ser afetado pelo pH da solução, temperatura, tempo de reação, modo de aquecimento (como aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas) e os outros campos assistidos (campo ultrassônico, etc) (LIU, L. et al., 2022).

3.6 ESTADO DA ARTE

No presente tópico serão apresentados alguns trabalhos literários sobre aplicação de HDL na remoção de poluentes.

Rahman et al. (2022), desenvolveram uma pesquisa cujo material em análise de desempenho foi o hidróxido duplo em camada de Fe/Mg suportado por coprecipitação em

biochar. O material foi testado para adsorção de fósforo de duas formas: somente HDL e HDL suportado em biochar (HDL BC). A área superficial do HDL foi de $14,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; o biochar, que passou por uma pirólise muito rápida (1–10 s a 900–1000 °C) foi igual a $695 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; e a área superficial do HDL BC foi igual a $267 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. HDL BC evidenciou uma impregnação de HDL no biochar, pois houve preenchimento dos poros da superfície do mesmo, resultando em uma redução de ~62% de sua área superficial original, bloqueando parcialmente o acesso ao N_2 . Em relação a capacidade de adsorção, tem-se o aumento de seis vezes para HDL BC (1279 mg/g) se comparado apenas ao HDL (234 mg/g). Os autores acreditam que a presença de fases de óxido de ferro e óxido de magnésio facilitam a adsorção e sob temperaturas mais elevadas essas reações são favorecidas (Fe-O-P e Mg-OP). Outra explicação para a adsorção é a ocorrência de preenchimento das camadas intermediárias de HDL por fosfato, por meio de troca iônica.

Liang et al. (2023), suportaram hidróxidos de Ca/Fe por coprecipitação em biochar de palha de milho (CaFe- HDL/CSB), para aplicação em um ambiente contaminado por metais pesados (solo e água). A análise da área superficial do carvão original (CSB) e do carvão com cálcio e ferro (CaFe-HDL/CSB) revelou que as áreas de superfície foram de 95,87 e 123,26 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, indicando aumento significativo após a impregnação de HDL, favorecendo o carregamento de mais grupos funcionais. O tamanho e o volume dos poros de CaFe-HDL/CSB diminuíram de 7,25 para 3,87 nm, indicando que os poros foram bloqueados por CaFe-HDL/CSB. As capacidades máximas obtidas para Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II) por CaFe-HDL/CSB foram, respectivamente, 24,58, 240,96, 57,57 e 39,35 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

A adsorção química de íons metálicos por CaFe-HDL/CSB foi atribuída principalmente aos numerosos grupos funcionais e sítios presentes na superfície do adsorvente. Além disso, devido à polaridade e porosidade da superfície carregada negativamente do adsorvente, a adsorção de íons de metais em meio aquático por CaFe-HDL/CSB envolveu tanto o preenchimento dos poros quanto a adsorção eletrostática. Em testes com solo, a adição do adsorvente aumentou o pH do meio, causando imobilização dos metais (LIANG et al., 2023).

Yadav & Dasgupta (2022), avaliaram os efeitos do tempo, pH e temperatura na cinética de adsorção de corante alaranjado de metila pelo adsorvente MgAl HDL (MA HDL) intercalado com nitrato. A análise SEM indicou a morfologia das partículas de pós do adsorvente. O valor médio de tamanho de partícula foi de 77,96 nm e a capacidade de adsorção do MO (alaranjado de metila) foi de 583,10 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Os autores constataram que a adsorção de MO é governada principalmente pela quimissorção e segue a dispersão de corante por monocamada na superfície de MA HDL. Com o menor tamanho de partícula e ânions de nitrato intercalados entre a estrutura da camada de MA HDL, o processo de troca iônica na superfície pode desempenhar um papel crucial no mecanismo de adsorção. Inicialmente a adsorção ocorreu devido as forças atrativas eletrostáticas entre a superfície adsorvente carregada positivamente e a molécula aniônica do corante MO, e então os ânions nitrato intercalados foram substituídos por moléculas aniônicas do corante pelo mecanismo de troca aniônica (YADAV; DASGUPTA, 2022).

Pode ser observado por meio de revisão literária que a capacidade de adsorção e a área superficial foi diretamente influenciada pela impregnação de HDL. Todos os materiais citados acima apresentaram excelentes resultados para adsorção de poluentes e podem ser considerados materiais apropriados para este tipo de procedimento. Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são considerados excelentes adsorventes e podem transformar materiais mais simples de forma muito positiva, devido a alta capacidade aniônica, capacidade de regeneração, alto valor de área superficial, grande volume de poros e propriedades básicas. Quando comparado com outros adsorventes disponíveis, o HDL não apresenta toxicidade, possui baixo custo e propriedades que proporcionam alta adsorção (ZAGHOUANE-BOUDIAF et al, 2012).

Com isso, crescem os números de pesquisas e é possível encontrar trabalhos na literatura com diversos tipos de HDL's com diferentes ânions intercalados, alguns com cálcio e ferro (XU et al. 2019; YUAN et al., 2023; YU et al., 2023), outros visando a remoção de alaranjado de metila (ZAGHOUANE-BOUDIAF et al, 2012; ZHENG et al., 2019). No entanto, nenhum trabalho com o foco do atual estudo foi identificado, onde Ca/Fe-HDL foi suportado em biochar de serragem de eucalipto para adsorção de alaranjado de metila, tornando este trabalho único até momento.

3.7 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como transferência de massa de uma substância presente na interface condensada, líquida ou gasosa para a superfície do adsorvente sólido. Este método apresenta inúmeras vantagens, como a rápida cinética, operação flexível, baixo custo e alta eficiência. A adsorção é indispensável em aplicações industriais como método de separação e purificação, pois atua como controle de poluição para o tratamento de água e efluentes. Quando

adsorvente e água a ser tratada são colocados em contato, ocorrem quatro etapas sucessivas relacionadas ao processo de adsorção: transferência em massa, difusão no filme, difusão intrapartícula e fixação adsortiva (HU et al., 2023).

A adsorção pode ser física ou química. Na adsorção química, também conhecida como quimissorção, há ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, ocasionando rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido. Isso acarreta na formação das seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade considerável de energia. Já na adsorção física, ou também conhecida como fisissorção, prevalecem as forças de Van der Waals e/ou interações eletrostáticas. As energias liberadas são menores que na adsorção química, e o equilíbrio ocorre muito rapidamente. Na fisissorção, normalmente ocorre a formação de múltiplas camadas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Contudo, apesar de todas as diferenças citadas anteriormente, a diferença precursora entre a adsorção física e química é a troca ou não de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente (ZAZYCKI, 2019).

Além das características do adsorvente, outros fatores experimentais afetam o processo adsortivo, como pH da solução, temperatura, força iônica, dose de adsorvente, concentração inicial da solução, tempo de contato, temperatura e agitação. Por isso, é necessário que seja realizado um estudo dessas variáveis para obter maiores quantidades de adsorção (CHEN et al. 2022).

A cinética química mede a quantidade adsorvida (q_t) por tempo t . Neste estudo, ao atingir um platô, diz-se que o tempo de equilíbrio foi encontrado. Desta forma, pode-se utilizar deste tempo t como tempo de contato. As isotermas de adsorção têm como objetivo explicar os mecanismos de interação entre o adsorvente e o adsorbato. Logo, relações entre a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) e a concentração livre de adsorbato no equilíbrio (C_e) são realizadas. Posteriormente, aplicando os modelos isotérmicos capazes de descrever os dados experimentais, é possível obter a compreensão do processo adsortivo (MARTINI, 2017).

3.7.1 Cinéticas de adsorção

Estudos cinéticos são realizados para obter uma visão da quantidade adsorvida de corante em um determinado tempo. A cinética de sorção sólido-líquido sofre influência de vários processos independentes, que normalmente atuam em conjunto e envolvem fenômenos

de transporte e reações químicas. Dentre os modelos mais utilizados, tem-se o modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN 1898), modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKA, 1999). A cinética de adsorção geralmente é utilizada para determinar o tempo de contato do adsorvente e do adsorbato e é descrita pela Equação 1 (MIRETZKY et al., 2010).

$$q_t = \frac{v(C_o - C_t)}{m} \quad (1)$$

Onde q_t é a capacidade em qualquer instante de tempo t (mg.g^{-1}); C_o e C_t (mg.L^{-1}) são as concentrações da solução no início e no tempo t , respectivamente. V é o volume da solução em L e m é a massa em g do adsorvente.

Existem três etapas em um processo de adsorção: a transferência de massa do adsorbato presente na solução para a superfície externa do adsorvente, na sequência ocorre a difusão interna, onde o adsorbato migra para os sítios ativos, e por fim a própria sorção. Alguns modelos são baseados no fato de que a sorção é a etapa limitante da taxa de adsorção. Outros supõem que a difusão interna para os sítios de adsorção é a etapa limitante da velocidade, por levar mais tempo. Assim, os ajustes aos modelos cinéticos permitem a elucidação do mecanismo de adsorção (LARGUITE et al., 2016).

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem supõe que a adsorção acontece apenas no sítio ativo correspondente ao processo, sem envolver interação entre os íons sorvidos. A energia de adsorção independe da cobertura da superfície, sendo assim o modelo propõe que adsorção máxima acontece em uma monocamada saturada de adsorvatos na superfície do material adsorvente. A adsorção de íons metálicos nos carvões ativados segue uma reação de primeira ordem (LARGUITE et al., 2016). A Equação 2 descreve o modelo de Pseudo-Primeira Ordem:

$$q_t = q_1(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

onde q_1 (mg.g^{-1}) é o valor teórico da capacidade de adsorção e K_1 (min^{-1}) é a constante cinética de Pseudo-Primeira Ordem.

No modelo de Pseudo-Segunda ordem, as premissas deste modelo são semelhantes ao do modelo de pseudo-primeira ordem, exceto pela adsorção dos íons metálicos que ocorrem em dois sítios ativos obedecendo uma equação de segunda ordem. O modelo de pseudo-segunda

ordem sugere que os sítios desocupados são proporcionais à taxa de adsorção que sofre limitação da quimissorção (MARTINI, 2017). A Equação 3 representa o modelo de pseudo-segunda ordem:

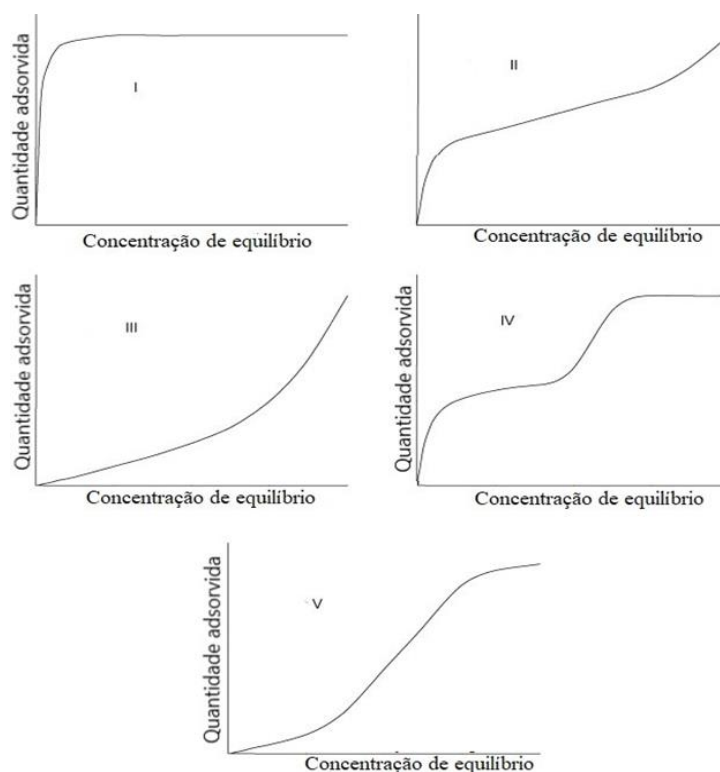
$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{K_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (3)$$

onde q_2 (mg.g^{-1}) é o valor teórico da capacidade de adsorção e K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante cinética de Pseudo-Segunda Ordem.

3.7.2 Isotemas de adsorção

Quando uma substância a ser adsorvida entra em contato com uma superfície adsorvente, suas moléculas se aderem à superfície em quantidades que dependem de sua concentração. Ao plotar um gráfico que relaciona a quantidade de adsorbato adsorvido (q_e , mg.g^{-1}) por uma faixa de concentrações (C_e , mg.g^{-1}) sob temperatura constante, tem-se a isoterma de adsorção, cuja intenção é correlacionar os dados experimentais em equações simples com dois ou no máximo três parâmetros empíricos. Logo, quanto maior o número de parâmetros, melhor será o ajuste aos dados experimentais (BLÁZQUEZ, 2010). Na Figura 6 estão ilustrados os tipos de isortermas de adsorção em fase líquida.

Figura 6 - Modelos de isoterma de adsorção fase líquida.

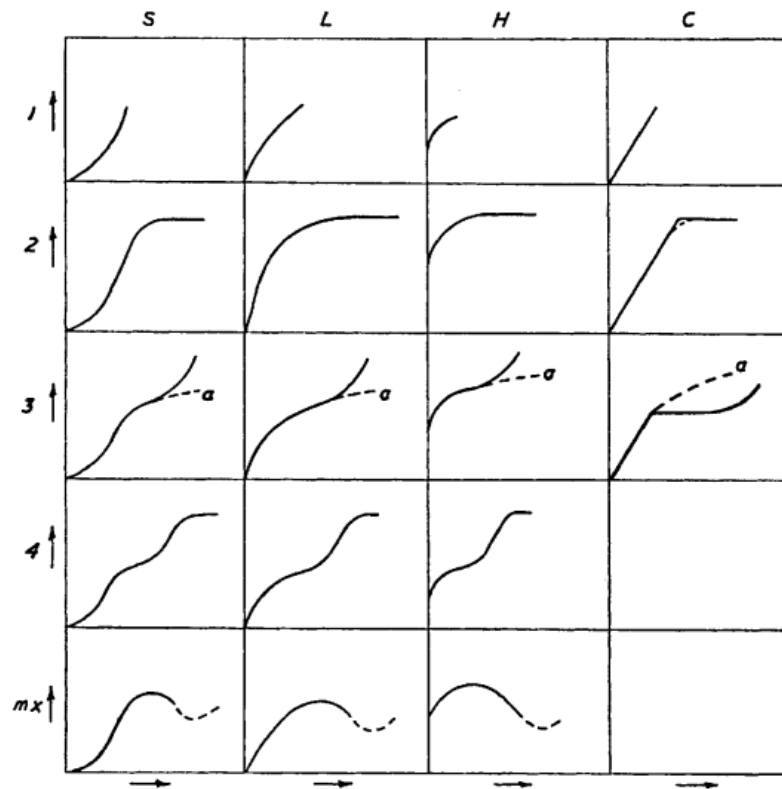


Fonte: Adaptado de Blázquez et al. (2010).

As isothermas Tipo I estão associadas com adsorção monomolecular que acontece em adsorventes não porosos ou microporosos. As isothermas de tipos II e III descrevem a formação de multicamadas de adsorção geralmente quando há grande variedade de poros no adsorvente. As isothermas de tipo IV descrevem a formação da camada multimolecular e a de tipo V descrevem um processo parecido, porém com interações fortes e fracas entre adsorbato e adsorvente (BLÁSQUEZ et al., 2010).

Giles et al. (1960), classificam as isothermas em quatro classes principais (S, L, H, C), com subgrupos para cada classe (1, 2, 3, 4), conforme ilustrado na Figura 7. Curvas do grupo L (tipo “Langmuir”) são a mais comumente encontradas em processos adsorptivos, no qual as moléculas são adsorvidas de forma horizontal à superfície (monocamada). Curvas S são indicativas de orientação vertical de moléculas adsorvidas na superfície, ou seja, adsorção em multicamadas. Curvas H indicam adsorção de solutos como micelas iônicas, e trocas de íons de alta afinidade com íons de baixa afinidade. Curvas C ocorrem quando solutos penetram no sólido mais facilmente do que o solvente (GILES et al., 1960).

Figura 7 - Isotermas segundo a classificação de Giles.



Fonte: Giles et al. (1960).

Para realizar a construção da isoterma é necessário obter os valores experimentais da capacidade de adsorção no equilíbrio, conforme a Equação 4.

$$q_e = \frac{v(C_o - C_e)}{m} \quad (4)$$

Onde q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; C_o e C_e são as concentrações da solução no início e no equilíbrio, respectivamente. V é o volume da solução em L e m é a massa em g do adsorvente.

Diversos modelos isotérmicos são utilizados para descrever os dados experimentais. O modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) descreve um processo de adsorção física, onde prevalecem forças de van der Waals. Este modelo possui uma base teórica bem estruturada, fornecendo uma boa compreensão da natureza da adsorção. O modelo BET derivado de Langmuir, preserva todas as suposições subjacentes feitas pelo modelo, mas acrescenta possibilidade de formação de multicamadas (HU et al., 2023). O modelo é expresso pela Equação 5:

$$q_e = \frac{(q_{BET} \cdot K_1 \cdot C_e)}{(1 - K_2 \cdot C_e)(1 - K_2 \cdot C_e + K_1 \cdot C_e)} \quad (5)$$

onde, q_{BET} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) trata-se da capacidade de adsorção em monocamada e k_2 e k_1 são constantes do BET ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

O modelo de Freundlich é muito utilizado para descrever heterogeneidade de sistemas. Seus parâmetros K_F e n estão sujeitos à temperatura, pH, dosagem de adsorvente, faixa de concentração e íons coexistentes. O modelo de Freundlich assume a possibilidade de uma adsorção multicamadas (HU et al., 2023). A isoterma de Freundlich K_F o fator de capacidade K_F caracteriza a força de adsorção, e o expoente n está relacionado à heterogeneidade energética da superfície adsorvente (HAY; TRAN, 2016). O modelo pode ser expresso pela Equação 6:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (6)$$

onde, K_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ adimensional é o fator de heterogeneidade.

O modelo de Sips propõe uma equação que combina os modelos de Freundlich e de Langmuir. Sips é apropriado para prever os sistemas de adsorção heterogêneos e adsorção sem interações adsorvato-adsorvato e a Equação 7 descreve o modelo (SAAD et al., 2015):

$$q_e = \frac{q_S (K_S C_e)^m}{1 + (K_S C_e)^m} \quad (7)$$

onde K_S ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips, q_S ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção e m é o expoente de Sips adimensional.

3.7.3 Estudo Termodinâmico

A energia livre de Gibb's, entalpia e entropia são os fatores indispensáveis para análise em qualquer processo adsorptivo. Tais parâmetros fornecem informações muito relevantes, como espontaneidade do processo com aumento da temperatura, natureza endotérmica ou exotérmica e aleatoriedade na interface sólido-solução (TANG et al., 2012).

A equação de Van't Hoof mede as mudanças na constante de equilíbrio com as variações da temperatura. Usando a Equação 8 de Van't Hoff, combinada com o 3º princípio da termodinâmica dado pela Equação 9, obtém-se a Equação 10. Isso torna possível o cálculo da energia livre de Gibb's (ΔG), as variações de entalpia (ΔH°) e as variações de entropia (ΔS°) por meio da construção de um gráfico de $\ln(K_e^\circ)$ por $\frac{1}{T}$. A intersecção do ajuste fornece a variação da entropia (ΔS°) e a inclinação a variação da entalpia (ΔH°) (LIMA et al., 2019):

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K_e^\circ) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\ln(K_e^\circ) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (Kelvin) e K_e° é a constante de equilíbrio termodinâmico, obtido a partir do melhor modelo isotérmico seguindo a metodologia de Lima et al. (2019).

3.8 ANÁLISE DE ERRO

Diversos modelos cinéticos e isotérmicos são capazes de descrever resultados empíricos. No processo de análise estatística de dados, podem ocorrer erros que levem a resultados duvidosos. Os métodos de regressão, como o coeficiente de determinação (R^2) e erro relativo médio (ARE) (Equação 11), buscam minimizar as funções objetivas para evitar resultados tendenciosos (PICCIN et al., 2017).

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,\text{model}} - q_{i,\text{exp}}}{q_{i,\text{exp}}} \right| \quad (11)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O material utilizado para a produção do biochar foi serragem de *Eucalypto Saligna*. Este material foi cedido pela empresa Madeireira Haas localizada em Venâncio Aires (Rio Grande do Sul, Brasil).

Os reagentes utilizados para o processo de síntese de CaFe- HDL/Biochar (CO₂) foram cloreto de ferro hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O, Mw=270,29, Dinâmica Produtos Químicos/Brasil), cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl₂. 2(H₂O), Mw=147,01, Dinâmica Produtos Químicos/Brasil) e hidróxido de sódio (NaOH, Mw= 39,99, Dinâmica Produtos Químicos/Brasil). As soluções sintéticas foram preparadas em laboratório para simular água contaminada por alaranjado de metila e diluídas para obtenção das concentrações necessárias.

4.2 PREPARO E ATIVAÇÃO POR CO₂ DE BIOCHAR DERIVADO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

O biochar foi preparado usando as metodologias da pesquisa de Missau et al. (2021). Este procedimento foi dividido em três partes: 1) Preparação da serragem: consistiu na remoção das impurezas por meio de lavagem com água seguida de secagem em estufa (Modelo 5, Brasdonto, Brasil) a 105° por 24h. 2) Pirólise: O processo de pirólise, bem como a ativação com CO₂, ocorreu em um reator cilíndrico. As condições básicas adotadas foram baseadas em estudos anteriores que consideraram a curva termogravimétrica da serragem e o volume do reator. Portanto, a temperatura escolhida foi de 550° por 120 min a uma taxa fixa de 15° C/min sob atmosfera de N₂. 3) Ativação com CO₂: A ativação do biochar foi realizada, uma taxa de aquecimento de 25°C/min foi definida, até atingir uma temperatura de 900°C sob atmosfera N₂. Posteriormente, CO₂ foi deixado fluir para dentro do cilindro, mantendo a temperatura até o final do tempo de ativação inicialmente estipulado de 180 min.

4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE BIOCHAR COM CAFe-HDL

Para síntese de CaFe-HDL/Biochar (CO₂) foi utilizado o método de coprecipitação. Nesta metodologia, uma proporção molar de 2:1 de Ca e Fe (8,82 g de CaCl₂ e 8,108 g de FeCl₃)

foram utilizados e dissolvidos em 40 mL de água ultrapura por meia hora de agitação (PARK et al., 2021). Em seguida, 2 g de biochar ativado com CO₂ foram adicionados ao composto de Ca e Fe, sob agitação contínua. Nessa mistura, adicionaram-se hidróxido de sódio 3M, até obter-se pH adequado para coprecipitação (pH 11). Após 24 horas de agitação, esta solução foi finalmente filtrada e lavada com etanol e água ultrapura, seguida de secagem em estufa por 24 horas a 105°C.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As técnicas utilizadas para avaliar as principais características do Biochar (CO₂) e Biochar modificado por HDL estão descritas a seguir.

A técnica de difração de raios-X (DRX) depende dos raios-X difratados da amostra para identificar suas fases cristalinas. A difratometria de pó de raios-X (Rigaku, Miniflex 300, Japão) foi usada para verificar a cristalinidade das amostras, com radiação Cu Ka filtrada por Ni ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$, 30 kV, 10 mA), usando $2\theta = 5-100^\circ$ (MISSAU et al., 2021).

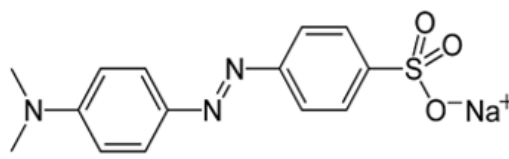
A microscopia eletrônica de varredura (MEV), tem o objetivo de construir imagens ampliadas, permitindo assim a observação com grande detalhe quanto ao aspecto da superfície do material, sendo utilizada para analisar as características morfológicas da superfície adsorvente (RABIA et al., 2019). As imagens das amostras foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (SEM) VEGA-3 SBU (TESCAN, República Tcheca) usando uma aceleração de 10 kV com tratamento de revestimento de ouro. A área superficial foi determinada aplicando o método BET, usando N₂ a 77 K (New Win, Quantachrome, EUA).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, Prestige 21, Japão) foi usada para identificar os principais grupos funcionais presentes na amostra e suas respectivas concentrações, observando a intensidade do pico. A absorbância foi determinada usando um espectrofotômetro UV-Visível (Shimadzu, UVmini-1240, Japão). Soluções de corante alaranjado de metila foram preparadas para determinar o comprimento de onda máximo, com concentrações de 1 a 15 mg.L⁻¹ com um intervalo de 2,5 mg.L⁻¹. O comprimento de onda máximo obtido foi de 463 nm.

4.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os efeitos dos parâmetros pH, cinética, isotérma e termodinâmica foram avaliados nos experimentos de adsorção. A massa do adsorvente foi fixada em 0,025 g, com base em testes preliminares para evitar altos custos operacionais. O corante alaranjado de metila usado no estudo foi diluído em água ultrapura para produzir uma solução estoque de 500-ppm em laboratório. A partir desta solução, foram realizadas diluições para obtenção da concentração final desejada. As propriedades e características do alaranjado de metila são apresentadas na Tabela 1. As soluções foram agitadas em incubadora Shaker (Tecnal-TE 4200, Brasil).

Tabela 1 - Propriedades químicas e características do alaranjado de metila.

Nome genérico	Alaranjado de Metila
Fórmula química	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	327,33
Tipo de corante	Aniônico
λ máx (nm)	463
Estrutura química	

Fonte: Autora (2023).

4.5.1 Influência do pH

A influência do pH foi investigada em soluções com concentração de 50 ppm de alaranjado de metila. Os valores de pH foram avaliados em 2,15, 4, 6, 8 e 10, sendo ajustados por soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M (ZAZYCKI et al., 2018). A partir de 50 mL da solução, 0,025 g de adsorvente CaFe-HDL/Biochar (CO₂) foram adicionados em Erlenmeyers. Em seguida, as soluções foram levadas à incubadora shaker por 4 h a 30° C e 140 rpm e. Após esse período, as amostras foram filtradas, diluídas e finalmente tiveram sua absorvância medida em espectrofotômetro UV-Visível (Shimadzu, UVmini-1240, Japão) no comprimento de onda

de 463 nm. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg.g⁻¹) foi obtida pela Equação 4 (MISSAU et al., 2022).

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) é um parâmetro muito importante para os fenômenos de adsorção, especialmente quando a força eletrostática está envolvida no mecanismo (BENSALAH et al., 2022). O pH_{pzc} também chamado de ponto isoelétrico é a interseção da curva obtida do pH inicial com o pH final. O mesmo diz respeito ao ponto em que o pH deixa de causar qualquer influência na superfície do adsorvente e também é capaz de indicar se o material adsorvente tem mais afinidade por cátions ou ânions que estão na solução. Para se obter o ponto de carga zero foi plotado o gráfico do pH inicial da solução versus o pH final (após a adsorção).

4.5.2. Estudos de Cinética

Os experimentos de cinética de adsorção do corante alaranjado de metila por CaFe-HDL/Biochar (CO₂) foram realizados em bateladas. Erlenmeyers contendo 50 mL de solução com concentração de 50 ppm e pH ajustado em 2,15 foram colocados em incubadora shaker (Tecnal – TE 4200, Brasil). Além disso, a massa adsorvente estabelecida nos testes preliminares (0,025 g) foi adicionada, com temperatura controlada (30° C) e agitação contínua (140 rpm).

Após agitação, durante o tempo pré-estabelecido para cada amostra (3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 240 min), a mesma foi filtrada em papel filtro, diluída e analisada em espectrofotômetro UV/VIS. A capacidade de adsorção do adsorvente em um determinado período de tempo foi determinada pela Equação 1. Os dados cinéticos foram ajustados usando modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) expressos nas Equações. 2 e 3, respectivamente (RIGUETO et al., 2019).

4.5.3. Isotermas de adsorção

A construção das isotermas de adsorção foi realizada em frascos Erlenmeyer contendo a solução nas concentrações de 50 a 400 ppm em pH 2,15, juntamente com a massa de adsorvente de 0,025g. As amostras foram dispostas em agitador e mantidas sob agitação constante a 140 rpm durante 120 min para garantir o tempo de equilíbrio encontrado na cinética de adsorção. Este experimento foi realizado para quatro temperaturas diferentes de 30° C, 40°

C, 50° C e 60° C. Ao final de cada teste, a solução foi filtrada com papel filtro para separar o adsorvente da solução. As concentrações de equilíbrio do corante alaranjado de metila foram determinadas por espectrofotometria UV/VIS e a capacidade de adsorção no equilíbrio foi calculada usando a Equação 4. As curvas de isoterma de equilíbrio foram ajustadas usando os modelos BET, Freundlich e Sips expressos nas Equações 5, 6 e 7, respectivamente (BRUNAUER et al., 1938; FREUNDLICH, 1906; SIPS, 1948).

4.5.4 Parâmetros termodinâmicos

A variação da energia livre de Gibb's (ΔG°), a variação da entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°) são essenciais para demonstrar a influência da temperatura no processo adsorativo. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados usando as Equações 8, 9 e 10 (LIMA et al., 2019).

4.5.5. Modelagem e análise de erro de parâmetros

Os parâmetros dos modelos foram calculados com o software Statistica® versão 9.1. A qualidade do ajuste foi medida por meio do coeficiente de determinação (R^2) e erro relativo médio (ARE) apresentado anteriormente na Equação 11 (PERES et al. 2018).

4.6 INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA DO SAL

A influência da força iônica do sal na remoção do alaranjado de metila pelo CaFe-HDL/Biochar (CO₂) foi estudada por meio da dosagem de diferentes concentrações de cloreto de sódio (0 a 0,1 M) (BERNALA et al., 2021). Nos Erlenmeyers contendo diferentes molaridades de NaCl, foram adicionados 0,025 g do adsorvente, 50 mL de solução corante (pH 2,15) na concentração de 50 ppm, com rotação constante de 140 rpm, a 30 °C, por 2 h (MISSAU et al., 2021). Após esse período, as amostras foram filtradas, diluídas e tiveram sua absorvância medida em espectrofotômetro UV-Visível (Shimadzu, UVmini-1240, Japão) no comprimento de onda de 463 nm. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg.g⁻¹) foi obtida pela Equação 4 (MISSAU et al., 2022).

4.7 REGENERAÇÃO CAFE-HDL/BIOCHAR (CO₂)

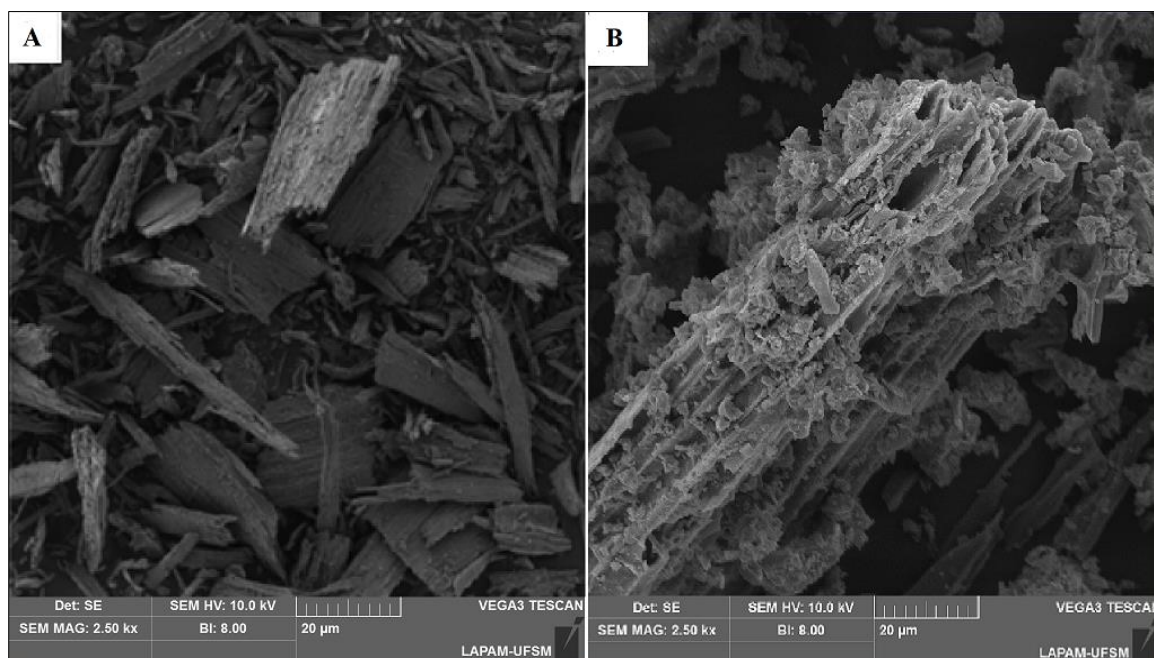
Álcool etílico (C₂H₆O) foi usado como eluente nos estudos de regeneração. A adsorção foi realizada utilizando 0,025 g do adsorvente em 50 mL da solução (50 ppm) em um Erlenmeyer de 125 mL, sob agitação constante a 140 rpm por 2 h a 30 °C. Em seguida, a solução foi filtrada e a absorbância da fase líquida foi medida. O CaFe-HDL/Biochar (CO₂) após a adsorção foi separado da solução por filtração e adicionado a 20 mL de álcool etílico, permanecendo por 2 h sob agitação constante a 140 rpm. Após esse período de tempo, a amostra (adsorvente + álcool etílico) foi filtrada e seca em estufa a 60°C por 2 h (PURI; SUMANA, 2018). O material seco foi pesado após a secagem para manter a relação sólido-líquido. O experimento foi repetido até que pelo menos 30% de sua capacidade fosse perdida, o que rendeu cinco ciclos de dessorção (MISSAU et al., 2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

A Figura 8 apresenta as imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) que mostram a superfície do biochar CO₂ antes e depois da funcionalização com CaFe/HDL. É possível observar rugosidade em ambas as superfícies (Figura 8). No entanto, o biochar ativado por CO₂ funcionalizado com CaFe-HDL (Figura 8 (b)) possui estruturas que podem ser comparadas a placas e tubos irregulares, com tamanhos que diferem entre si devido à deposição de CaFe/HDL em sua superfície. Dentro das estruturas, encontram-se espaços correspondentes aos espaços interlamelares característicos de hidróxidos duplos lamelares (MISSAU et al., 2021).

Figura 8 - Imagens SEM de biochar ativado por CO₂ (A) e biochar ativado por CO₂ funcionalizado com CaFe/HDL (B).



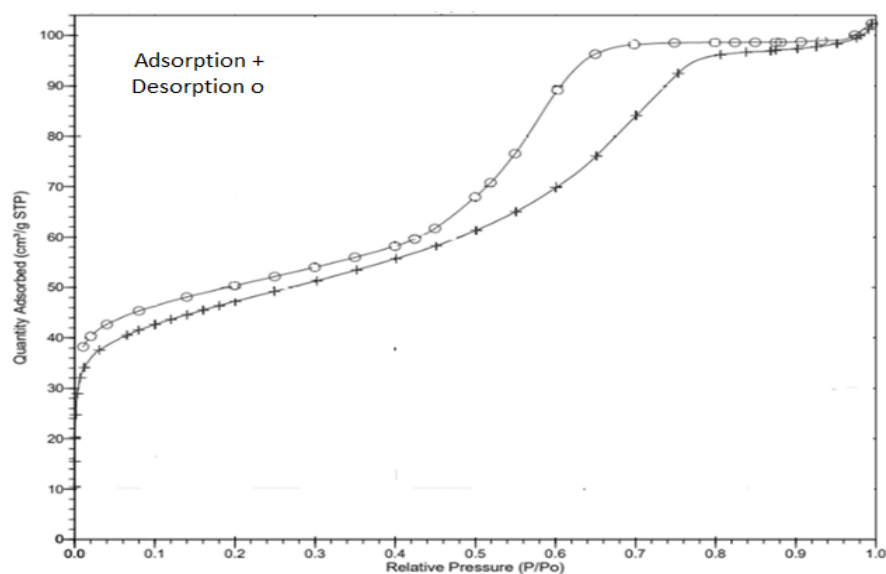
Fonte: Autora (2023).

A área superficial específica foi determinada pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de Biochar (CO₂) e CaFe-HDL/Biochar (CO₂) utilizando método BET. O valor da área superficial para Biochar CO₂ foi de 251,43 m².g⁻¹ e para biochar (CO₂) após a impregnação com CaFe-HDL foi de 156,28 m².g⁻¹. A diminuição do valor da área superficial indica que

houve preenchimento dos poros da superfície do biochar pelo HDL, bloqueando parcialmente o acesso ao N_2 , e reduzindo em cerca de 37,6 % o valor da área (RAHMAN et al., 2022).

A amostra apresenta uma isoterma de sorção semelhante ao tipo VI. Segundo a classificação de Boer, sua geometria de poros é H2, predominando poros cilíndricos, abertos ou fechados, com estrangulamento semelhante ao modelo do frasco de tinta. Com relação ao diâmetro dos poros, na região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,05$), é possível notar um aumento acentuado na quantidade de N_2 adsorvido, indicando adsorção nos microporos. Segundo Li et al. (2022), os microporos fornecem o principal espaço de adsorção e juntamente com os grupos funcionais presentes na superfície do material, determinam a capacidade de adsorção (INAGAKI, 2009). Além disso, a inclinação ligeiramente ascendente apresentada pela amostra de CaFe-HDL/Biochar (CO_2) na região de pressão intermediária, confirma a presença de mesoporos. Na região de alta pressão relativa ($P/P_0 > 0,9$), o aumento abrupto observado demonstra a existência de macroporos (ZHAO et al., 2015). Alguns adsorventes como o carvão ativado proveniente da madeira podem apresentar características de heterogeneidade de poros relacionado ao processo de carbonização e ativação com CO_2 (DUBININ, 1967; CUONG et al., 2019). Esses poros maiores melhoram contato do adsorbato com a superfície adsorvente, diminuindo o tempo de adsorção (LI et al., 2022).

Figura 9 - Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio por CaFe-HDL/Biochar (CO_2).

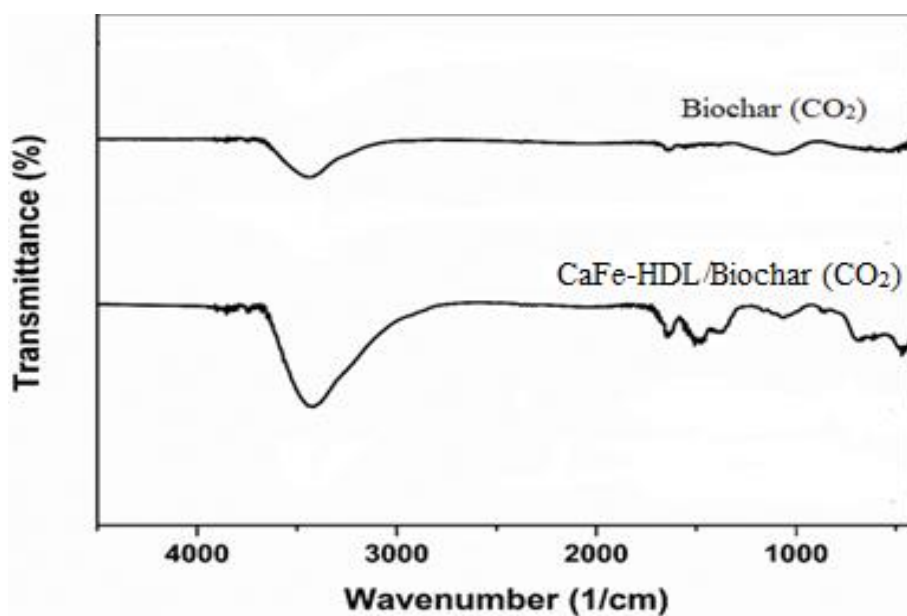


Fonte: Autora (2023).

A análise FT-IR foi usada para mostrar as ligações químicas presentes em Biochar (CO₂) e CaFe-HDL/Biochar (CO₂) (Figura 10). A banda ~3400 cm⁻¹ está relacionada à vibração de estiramento dos grupos hidroxilas (OH) e presente em ambas amostras, porém com maior intensidade em CaFe-HDL/Biochar (CO₂) devido às moléculas de água formadas nas intercamadas do hidróxido duplo lamelar e ligações OH com metais que formam a estrutura do compósito. Em Biochar (CO₂) é identificada como ligações OH de grupos funcionais presentes na estrutura de materiais lignocelulósicos (fenóis, ácidos carboxílicos, etc.) (MEILI et al., 2019, ZHAO, B. et al., 2018).

A banda de 1500 cm⁻¹ está relacionada com óxidos de metais (Fe-O, Ca-O) (WAN et al., 2022), e a banda aproximada em 1600 cm⁻¹ foi atribuída à vibração de alongamento C=C, referentes aos anéis aromáticos presentes na lignina (da SILVA et al. 2022). A lignina é um composto orgânico polimérico que possui diversas ramificações, e possui grande número de cadeias ramificadas (TIAN et al., 2022). As bandas de baixa frequência, abaixo de 1000 cm⁻¹, fazem parte da vibração de alongamento de metal-oxigênio (M-O, M-O-M e O-M-O, onde M é Ca ou Fe) (LIAO et al., 2022), como em 633 cm⁻¹ que representou vibrações correspondentes à ligação Ca-O e flexão Ca-OH (CHEN et al. 2018), comprovando a eficiência na produção do compósito de biochar para CaFe-HDL/Biochar (CO₂).

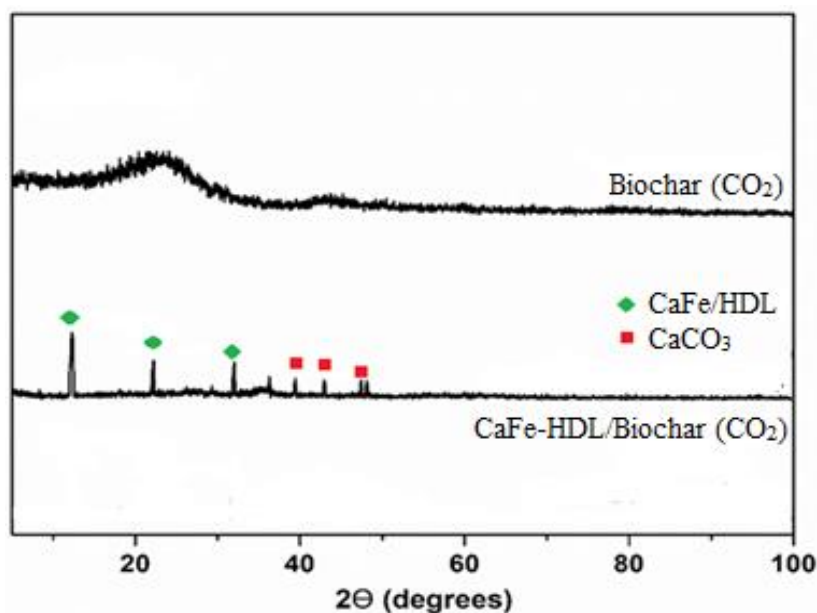
Figura 10 – Análise de FT-IR de CaFe- HDL/Biochar (CO₂).



Fonte: Autora (2023).

O padrão DRX de Biochar (CO_2) e CaFe-HDL/Biochar (CO_2) é mostrado na Figura 11, e demonstra a estrutura do biochar com picos mais largos em aproximadamente 23° e 40° . Durante o processo de pirólise ocorrem volatilizações de compostos orgânicos, dando origem a uma estrutura amorfa (da SILVA et al., 2022; MACHADO et al., 2022). De acordo com a literatura, os picos $12,29^\circ$, $22,25^\circ$ e $32,09^\circ$, observado em CaFe-HDL/Biochar (CO_2), são típicos de uma estrutura semelhante à hidrotalcita, indicando estrutura em camadas cristalinas bem definidas (AL-JABERI et al., 2015). Portanto, eles indicam a presença de Ca e Fe, afirmando que a modificação do Biochar (CO_2) para CaFe-HDL/Biochar (CO_2) foi bem-sucedida. Segundo Jaber et al. (2019), os demais picos observados estão relacionados à reação entre o cálcio e o carbonato presente em pH alcalino.

Figura 11 - Padrões DRX de biochar e adsorvente CaFe- HDL/Biochar (CO_2).



Fonte: Autora (2023).

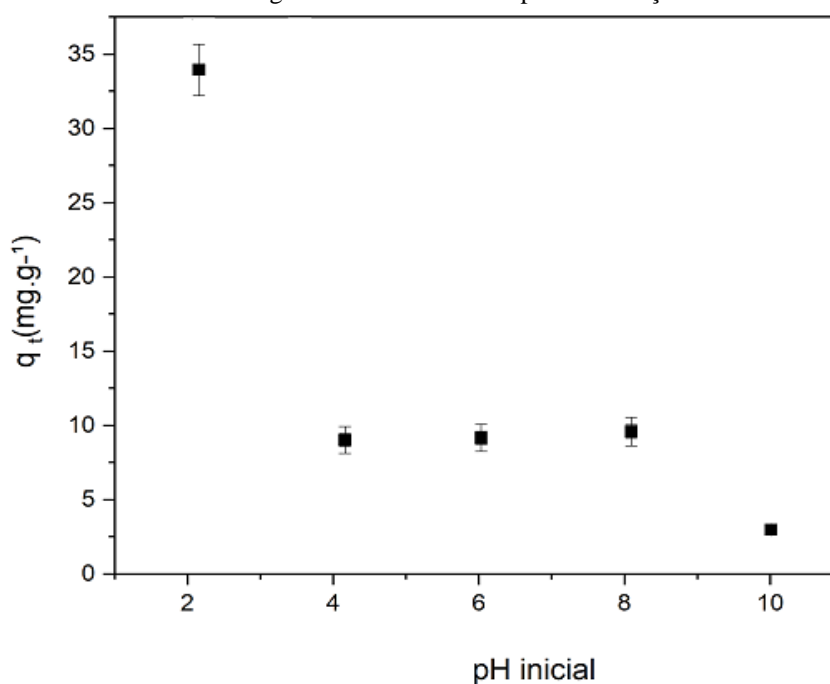
5.2 INFLUÊNCIA DO PH

O efeito do pH foi realizado com valores variando de 2,15 a 10, conforme ilustrado na Figura 12. As condições experimentais de adsorção foram mantidas fixas: temperatura de 30°C , concentração de 50 ppm, volume de 50 mL de solução de alaranjado de metila, peso do adsorvente 0,025 g e velocidade de rotação constante 140 rpm. O pH é um dos parâmetros mais importantes na etapa de adsorção, pois afeta a carga superficial dos adsorventes, bem como o

grau de ionização de vários corantes. O adsorvente e o adsorbato podem ser influenciados pelo pH de seus grupos funcionais (ionização), resultando em atração ou repulsão eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato (LOULIDI et al., 2020).

Os resultados experimentais mostraram que há uma tendência decrescente na capacidade de adsorção com o aumento do pH. Em pH ácido o valor encontrado foi de 33,9 mg.g⁻¹ para pH 2,15 e em condições básicas o valor foi inferior a 2,9 mg.g⁻¹ para pH 10.

Figura 12 - Influência do pH na adsorção.



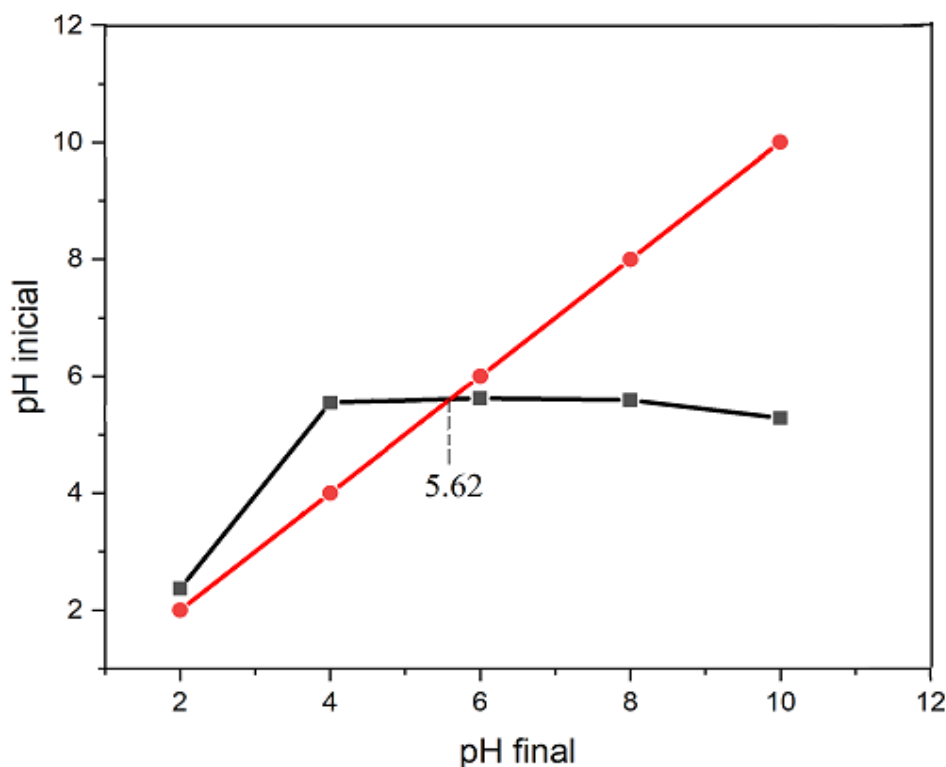
Fonte: Autora (2023).

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) corresponde ao valor necessário para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Pode ser representado graficamente pela interseção entre o pH final e o pH inicial. No presente estudo o valor encontrado foi de 5,62, conforme mostra a Figura 13. Quando os valores de pH são inferiores a pH_{PZC}, os grupos funcionais oxigenados presentes no adsorvente são protonados pelo excesso de H⁺ e a carga superficial do adsorvente torna-se positiva, favorecendo a adsorção de ânions, pois ocorrem forças atrativas entre o corante aniônico e a superfície carregada positivamente. No ponto de pH 4 não houve crescimento acentuado na capacidade de adsorção, devido ao menor número H⁺ presentes na solução quando comparado ao pH 2,15. Por outro lado, quando a solução apresenta valores de pH superiores a pH_{PZC}, alguns grupos funcionais de superfície liberam H⁺ e carga superficial

resultante se torna negativa, favorecendo a adsorção de cátions (PAULETTO et al., 2021). Neste caso, predominam as forças repulsivas entre a superfície do adsorvente carregada negativamente e o corante aniônico, diminuindo a capacidade de adsorção (MISSAU et al., 2021). Além disso, em pH alcalino os íons OH^- que são abundantemente formados podem competir com o corante alaranjado pelos sítios ativos (HUSSAIN et al., 2020).

Wang, Z. et al. (2021) encontraram resultados de pH semelhantes em suas pesquisas de adsorção de corante alaranjado de metila com biochar modificado com quitosana e MnFe_2O_4 , optando pelo valor mais ácido estudado (pH 3). Portanto, o valor de pH utilizado no processo adsorptivo foi de pH 2,15.

Figura 13 - Ponto de carga zero.



Fonte: Autora (2023).

Avaliando os possíveis mecanismos de adsorção percebe-se que há uma grande influência do pH, dando indícios da presença de atração eletrostática no processo adsorptivo. As interações eletrostáticas ocorrem entre os grupos funcionais ionizáveis das moléculas do adsorbato e os grupos funcionais ionizáveis superficiais do adsorvente. Como o pH que favorece a adsorção da solução (pH 2,15) é menor que pH_{PZC} (5,62) e o adsorbato possui carga

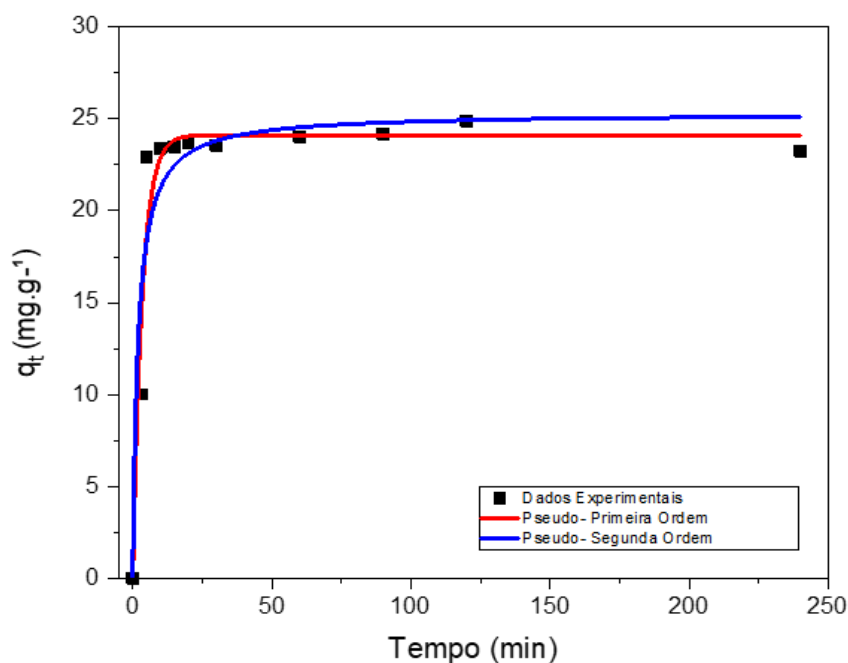
aniônica, suspeita-se que as interações eletrostáticas controlam o processo adsorptivo (PAULETTO et al., 2021a; PAULETTO et al., 2021b).

5.3 ESTUDOS DE CINÉTICA

Modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram adotados para explicar o mecanismo envolvido nos estudos cinéticos. O erro relativo médio (ARE) e o coeficiente de determinação (R^2) foram aplicados para determinar a confiabilidade dos modelos cinéticos (PENGA et al., 2021).

A Figura 14 apresenta os dados experimentais da cinética de adsorção do alaranjado de metila na superfície do CaFe-HDL/Biochar (CO_2) e os modelos cinéticos obtidos pelo Software Statistica Versão 9.1. Os resultados indicaram que a capacidade máxima foi atingida nos primeiros 25 minutos, atingindo rapidamente o equilíbrio. Após o equilíbrio, não houve mais adsorção e foi atingido um estado denominado equilíbrio dinâmico, que pode ser qualificado pela adsorção-dessorção de moléculas de corante fora do adsorvente (HUSSAINAF et al., 2021). A Figura 14 mostra pelo menos duas etapas de adsorção. A primeira porção íngreme que ocorre no início do processo indica uma adsorção extremamente rápida. Na adsorção física, as moléculas de adsorbato aderem à superfície do adsorvente, em geral, por meio de forças de Van der Waals e atração eletrostática entre a superfície adsorptiva (positiva) e o corante (aniônico). Em um segundo momento, ocorre estabilização do processo adsorptivo, que pode estar associado à difusão das partículas que estavam presentes na superfície para os poros internos do adsorvente, ou seja, algumas moléculas aniônicas do corante penetram os espaços vazios interlamelares do HDL (YADAV; DASGUPTA et al., 2022). Existem relatos na literatura de mecanismos físicos, incluindo interação eletrostática, envolvidos na adsorção de MO (LIU et al., 2015).

Figura 14 - Curva cinética de adsorção do corante alaranjado de metila com CaFe- HDL/Biochar (CO₂). Condições experimentais: Dosagem de adsorvente de 0,025 g, pH 2,15, 50 ppm e 140 rpm.



Fonte: Autora (2023).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Os resultados mostraram que o modelo pseudo-primeira ordem apresentou maior R² e menor erro médio relativo (ARE %) em relação ao modelo pseudo-segunda ordem. Além disso, uma maior constante de adsorção foi observada no modelo PPO, ajustando-se melhor aos dados experimentais de adsorção de laranja de metila com CaFe-HDL/Biochar (CO₂).

Tabela 2 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO)

Pseudo-First Order	Values	Pseudo-Second Order	Values
K ₁ (min ⁻¹)	0,29	K ₂ (min ⁻¹)	0,20
q ₁ (mg.g ⁻¹)	24,1	q ₂ (mg.g ⁻¹)	25,31
R ²	0,94	R ²	0,90
ARE (%)	6,88	ARE	9,48

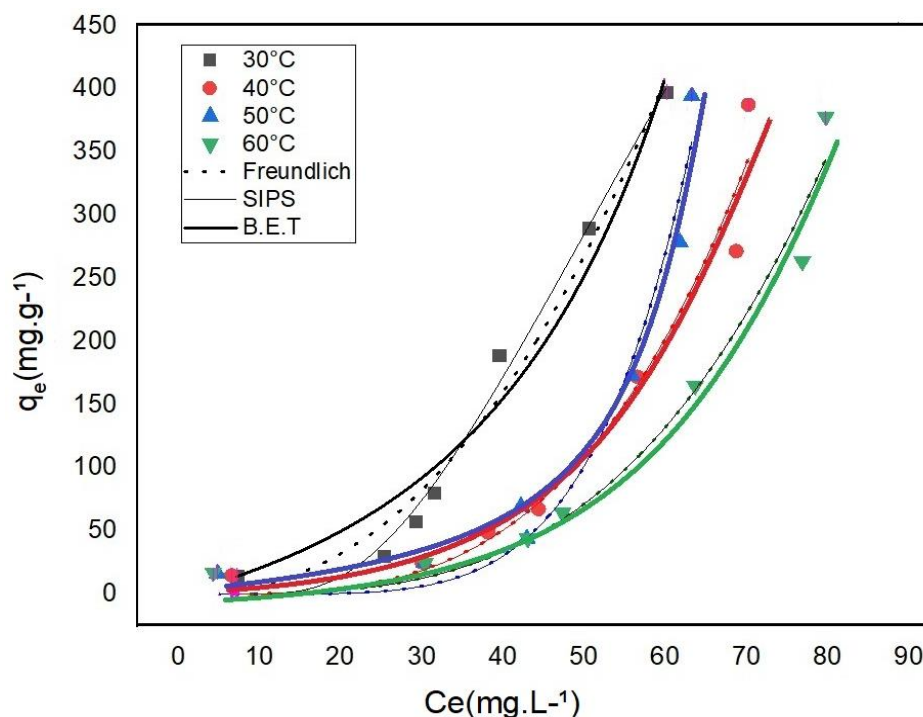
Fonte: Autora (2023).

5.4. ESTUDO DE EQUILÍBRIO

As isotermas de adsorção foram obtidas em quatro temperaturas diferentes (30°, 40°, 50° e 60°C) com concentrações de corante MO variando de 50 a 400 mg.L⁻¹. A dosagem de CaFe-HDL/Biochar (CO₂) foi de 0,025g, em pH 2,15 e 140 rpm. As isotermas de adsorção são mostradas na Figura 15. De acordo com a classificação de Gilles, elas são apresentadas como isotermas do tipo S (GILES et al., 1960). Embora não tão recorrentes, as isotermas sigmóides já foram relatadas para a adsorção de corantes por diversos autores (BRIÃO et al., 2022; CÔRTEZ et al., 2019; CLOSE et al., 2019; MIRZAEI et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2019; SANTOS et al., 2016; SCHEUFELE et al., 2016). Inicialmente, percebe-se a curvatura inicial ascendente, pois as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas do que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. Isso ocorre porque, ao invés das moléculas se comportarem isoladamente, acabam se associando, aumentando a competição existente entre o adsorbato e o solvente pelos sítios ativos (GILES et al., 1960).

Isotermas tipo S indicam que a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) aumenta à medida que a concentração de corante alaranjado aumenta. Portanto, quanto maior a concentração do corante, maior a capacidade de adsorção devido ao aumento dos sítios ativos fornecidos pelo próprio adsorbato, pois as interações adsorbato-adsorbato são fortes. Pode-se concluir que CaFe-HDL/Biochar (CO₂) tem grande potencial de adsorção, principalmente em concentrações mais elevadas de alaranjado de metila.

Figura 15 - Isotermas de adsorção do corante MO com CaFe-HDL/Biochar (CO₂). Condições experimentais: Dosagem de adsorvente de 0,025 g, pH 2,15 e 140 rpm.



Fonte: Autora (2023).

Os dados experimentais obtidos para a adsorção de MO por CaFe-HDL/Biochar (CO₂) foram ajustados para três modelos isotérmicos: o modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller), Freundlich e Sips. Com base nos valores dos coeficientes de regressão (R²) e erro médio relativo (ARE), o modelo que melhor representa os dados experimentais foi selecionado. O método de regressão não linear foi escolhido para obter os parâmetros isotérmicos, pois é o método mais fidedigno para este fim e assim foi possível selecionar o modelo que melhor representa os dados experimentais (NEBAGHE et al., 2016).

Os valores dos parâmetros e dados estatísticos são mostrados na Tabela 3. O modelo BET apresentou melhores resultados estatísticos do que os outros dois modelos, como maior R² e menor erro relativo médio (ARE), indicando que a adsorção provavelmente ocorreu em multicamadas (KHALFAOUI et al., 2003). O modelo BET foi desenvolvido a partir da teoria da monocamada de Langmuir introduzindo algumas hipóteses que admitem a possibilidade de uma camada ter a capacidade de criar sítios de adsorção, gerando adsorção de uma camada sobre a outra (CADAVAL et al., 2015). O modelo BET foi inicialmente proposto para representar a adsorção de gases para camadas multimoleculares (BRUNAUER et al., 1938). Entretanto, Ebadi et al., (2009), apresentaram uma nova utilização do modelo BET,

empregando-o em sistemas líquido-sólido. Portanto, o modelo passou a ser usado para representar adsorções multicamadas com adsorventes sólidos e efluentes dissolvidos em água (WANG; GUO, 2020). Isso significa que segundo o modelo de BET as moléculas do corante alaranjado de metila são adsorvidas na primeira camada e servem como locais de sorção para a segunda camada e assim por diante (ROIK et al., 2021).

Note que os valores de K_1 e K_2 aumentam com o aumento da temperatura. Como K_L do modelo de Langmuir, K_1 representa a função inversa da concentração de adsorbato no equilíbrio em líquido, quando a capacidade de adsorção atinge metade do valor da capacidade de adsorção em monocamada (ou $f(1/K_1) = 0,5 q_{BET}$). Resumidamente, o aumento de K_1 indica que menores concentrações de equilíbrio são necessárias para a saturação da monocamada (PICCIN et al., 2013). Os valores de K_2 representam o inverso da concentração quando a isoterma tende a se tornar uma linha vertical e estão relacionados à solubilidade superficial do corante, que aumenta com o aumento da temperatura (PICCIN et al., 2013). Nota-se que o aumento da temperatura provocou diminuição em q_{BET} , indicando uma desvantagem no processo adsorptivo em temperaturas mais elevadas. Logo, é possível concluir que os parâmetros obtidos para o modelo de Brunauer, Emmett e Teller além de apresentarem melhores valores estatísticos, representaram bem os dados experimentais.

O modelo de Freundlich, baseia-se na afirmação de que a adsorção na superfície do adsorvente ocorre em multicamadas com distribuição não uniforme da energia de adsorção (RAZA et al. 2022). Este modelo apresentou R^2 satisfatório e embora não tenha sido escolhido para representar os dados experimentais é capaz de elucidar detalhes importantes sobre a capacidade de adsorção. Por exemplo, o parâmetro K_F (mg.g^{-1}) (mg.L^{-1})^{1/n} está relacionado com a capacidade de adsorção e diminuiu com o aumento da temperatura, o que implica que a adsorção foi desfavorecida em temperaturas mais altas (Tabela 4). Além disso, a magnitude do expoente $1/n$ da isoterma de Freundlich indicou que o processo de adsorção é favorável apenas em concentrações mais altas, pois os valores $1/n$ são >1 (FREUNDLICH, 1906, MOAZEZI; MOOSAVIAN, 2016).

O modelo isotérmico Sips apresentou menor capacidade de representar os dados experimentais. Este modelo é uma combinação dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, projetado para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção. Assim, o modelo Sips foi desenvolvido para melhorar as limitações adicionadas ao aumento das concentrações que ocorrem no modelo Freundlich (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Tabela 3 - Parâmetros isotérmicos e estatísticos de CaFe-HDL/Biochar (CO₂) ajustados por Freundlich, SIPS e BET.

Modelo	30° C	40° C	50° C	60° C
BET				
K ₁ (L. mg ⁻¹)	0,002	0,001	0,001	0,003
K ₂ × 10 ³ (L.mg ⁻¹)	8,841	9,491	9,677	10,368
q _{BET} (mg.g ⁻¹)	1160,869	827,409	399,461	101,947
R ²	0,963	0,999	0,994	0,994
ARE (%)	33,160	16,390	26,930	21,130
Freundlich				
K _F (mg.g ⁻¹)/(mg.L ¹) ^{1/n}	0,037	0,0004	0,000019	0,000003
n	0,440	0,307	0,257	0,234
R ²	0,980	0,995	0,995	0,978
ARE (%)	31,210	23,964	24,720	30,406
SIPS				
q _S (mg.g ⁻¹)	560,299	15437,480	8600,475	13346,870
K _S (L.mg ⁻¹)	0,0206	0,005	0,006	0,005
m	3,962	3,259	3,962	4,256
R ²	0,993	0,995	0,995	0,977

ARE (%) 20,450 23,700 24,878 29,680

Fonte: Autora (2023).

A capacidade máxima de adsorção obtida neste estudo foi de 397,79 mg.g⁻¹ a 30°C. A Tabela 4 mostra alguns estudos comparativos sobre o desempenho do CaFe-HDL/Biochar (CO₂) com outros diferentes materiais utilizados na adsorção de alaranjado de metila. Observa-se que CaFe-HDL/Biochar (CO₂) possui alta capacidade de adsorção de MO em comparação com outros trabalhos, apresentando grande potencial para a adsorção de corantes aniônicos.

Tabela 4 – Comparação entre a capacidade máxima de adsorção de CaFe-HDL/Biochar (CO₂) do presente estudo com outros materiais para adsorção de alaranjado de metila.

Nome do Adsorvente	q_{max} (mg.g ⁻¹)	pH	Temp. (°C)	Autor
Quitosana Biomassa	29	3	25	Allouche et al. (2015)
UiO-66-NH ₂	148,4	5	25	Lv et al. (2019)
Zn-MOF	14,7	-	20	Gao et al. (2022)
Zn-MOG	100	-	15	Wang, M. et al. (2021)
Brometo de Cetiltrimetilamônio/H ₂ O ₂ - argila	268,7	3	25	Mobarak et al. (2018)
CaFe-HDL/Biochar (CO ₂)	397,8	2.15	30	Presente estudo.

Fonte: Autora (2023).

5.5 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

O estudo da temperatura é capaz de fornecer informações importantes sobre o processo adsorptivo, como a espontaneidade da reação, grau de desordem e indicar qual tipo de interação prevalece no processo (física ou química). Os parâmetros termodinâmicos, como energia livre

de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram calculados com base nas Equações 8, 9 e 10. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5, onde os valores foram estimados a partir do parâmetro K ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), obtido da isoterma BET, após torná-lo adimensional (LIMA et al., 2019).

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Methyl Orange por CaFe-HDL/Biochar (CO_2).

T(K)	ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
303	-20,08	-4,17	0,08
313	-20,92		
323	-21,65		
333	-22,51		

Fonte: Autora (2023).

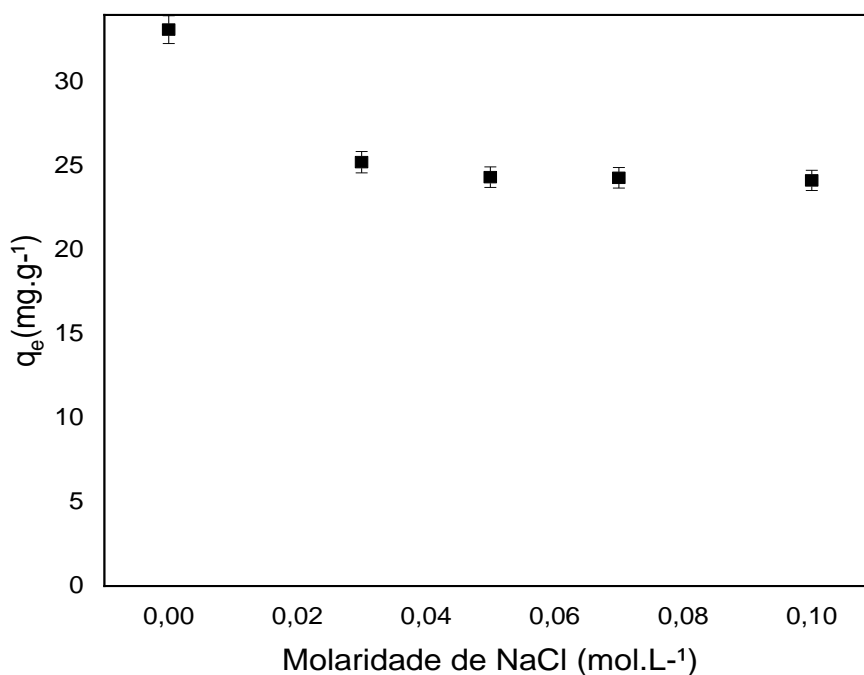
Valores negativos de ΔG indicaram que a adsorção do corante MO por CaFe-HDL/Biochar (CO_2) foi espontânea em todas as diferentes temperaturas. O valor da entalpia $<40 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indica que o processo é físico e exotérmico, ou seja, o aumento da temperatura tende a desfavorecer o processo adsorptivo (TAHARI et al., 2020; YAO et al., 2021). Uma explicação para esse comportamento é o aumento da solubilidade do corante em temperaturas mais altas, aumentando ainda mais a afinidade entre o solvente e o adsorbato, dificultando a adsorção (SAINI et al., 2021). O valor de ΔS positivo indica que houve aumento da desordem na interface entre o sólido e a solução durante a adsorção (NEBAGHE et al., 2016).

5.6. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA DO SAL

A análise da influência iônica tem como principal objetivo simular a adsorção de efluentes industriais, pois sabe-se que esses efluentes possuem componentes como íons, materiais orgânicos e minerais naturais que podem afetar as forças de atração entre o adsorbato e o adsorvente.

Os efeitos da força iônica estão presentes na Figura 16. Os resultados mostram que os valores de capacidade diminuíram com a presença de NaCl, evidenciando que a presença dos íons pode influenciar a adsorção, causando alterações na capacidade adsorptiva. Isso ocorre devido a dissociação do sal no meio aquoso em íons Na^+ e Cl^- . Os íons com carga negativa podem competir por sítios de adsorção na superfície do biochar carregado positivamente (WU et al., 2012). Entretanto, o CaFe-HDL/Biochar (CO_2) apresenta boa estabilidade na capacidade de adsorção mesmo com o aumento da concentração de sais, qualificando-se como um excelente adsorvente para utilização industrial.

Figura 16 – Efeito da concentração iônica na capacidade de adsorção de MO por CaFe-HDL/Biochar (CO_2).



Fonte: Autora (2023).

5.7. REGENERAÇÃO CAFe-HDL/BIOCHAR (CO_2)

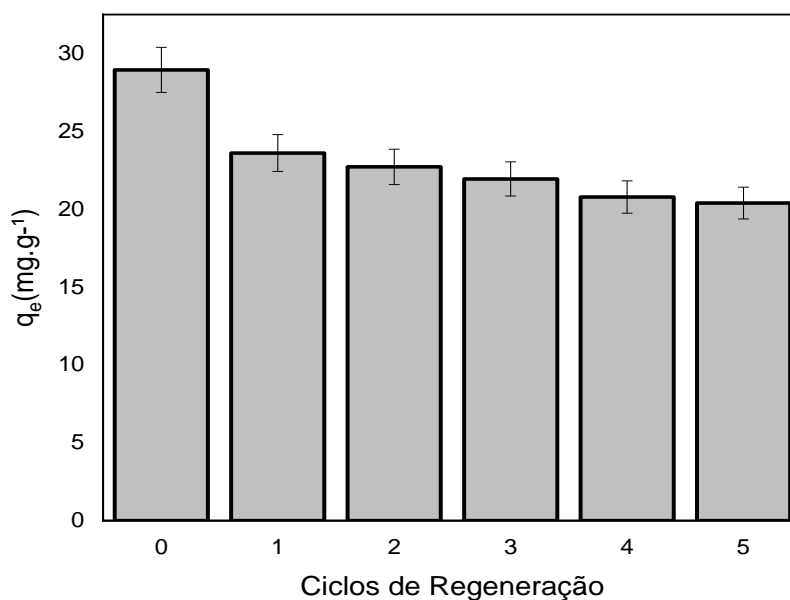
Um adsorvente promissor deve possuir propriedades importantes, como alta capacidade de adsorção e capacidade de ser reutilizado várias vezes no processo. Um adsorvente com essas características é considerado econômico e aplicável em escala industrial (AICHOOR et al., 2022).

A Figura 17 mostra os resultados da reutilização de CaFe-HDL/Biochar (CO_2). O eluente escolhido como dessorvente de MO foi o álcool etílico. A porcentagem de remoção do

corante foi calculada para cinco ciclos de adsorção-dessorção. Os valores encontrados para cada ciclo foram, respectivamente, 82%, 78%, 76%, 72% e 70%. Durante os ciclos de adsorção, observou-se que existe uma quantidade residual de corante que permanece adsorvida no carvão, principalmente após a primeira etapa de dessorção (perda de 18% da capacidade). Isso indica que podem existir interações mais significativas entre as moléculas de alaranjado de metila e a superfície CaFe-HDL/Biochar (CO₂) (ÇELEKLI et al., 2011). Contudo, a excelente capacidade de regeneração comprova que essas interações fracas predominaram no processo adsorptivo.

Em resumo, os resultados demonstraram que o CaFe-HDL/Biochar (CO₂) possui alta capacidade de adsorção e regeneração, e pode ser utilizado com grande potencial na recuperação de recursos hídricos.

Figura 17- Análise dos ciclos de regeneração.



Fonte: Autora (2023).

6 CONCLUSÃO

No presente estudo, CaFe-HDL foi impreguinado a um biochar produzido a partir de resíduos lignocelulósicos. Serragem de *Eucalypto saligna* foi utilizada para obtenção de biochar pelo método de pirólise. Após a ativação física (CO₂) e química (co-precipitação) do adsorvente, o material foi utilizado para remoção de corante azoico de alta toxicidade, conhecido como alaranjado de metila.

A partir das técnicas de caracterização, observou-se diferenças significativas entre o biochar CO₂ antes e após a impreguação com CaFe-HDL. A topografia do material adsorvente após a impreguação dos hidróxidos apresentou alta rugosidade e estruturas irregulares com espaços interlamelares. Além disso, CaFe-HDL/Biochar (CO₂) também apresentou vibrações características de biochar (composto por celulose e lignina) e de metais, comprovando sua deposição na superfície adsorvente. No estudo adsortivo, o CaFe-HDL/Biochar (CO₂) apresentou uma rápida cinética, atingindo o equilíbrio nos primeiros 25 minutos. Este adsorvente desenvolvido (com grande área superficial 156,28 m².g⁻¹) se mostrou muito eficiente para a remoção de corante alaranjado de metila, principalmente em concentrações mais elevadas, evidenciado pela obtenção de isotermas sigmóides. Os modelos que melhor representaram os dados experimentais foram Pseudo-Primeira Ordem e o modelo BET, cuja capacidade máxima encontrada foi de 397,79 mg.g⁻¹ obtida a 30°C. A análise termodinâmica mostrou que a adsorção foi espontânea, favorável e exotérmica.

Assim, conclui-se que o biochar sintetizado a partir da serragem de eucalipto e posteriormente ativado com CO₂ e CaFe/HDL se mostrou com ótimas características para a utilização industrial, apresenta alto poder de regeneração e estabilidade na capacidade de adsorção mesmo com o aumento da concentração de íons. Além disso, demonstrou rapidez no processo adsortivo, facilidade de aplicação com melhores resultados em menores temperaturas e maiores concentrações de alaranjado de metila. Logo, CaFe-HDL/Biochar (CO₂) pode ser utilizado tanto para tratamento principal, como para tratamentos primários de efluentes devido ao seu alto desempenho em maiores concentrações de corante. O presente estudo pode contribuir para pesquisas futuras com corantes aniônicos e diferentes biomassas utilizando CaFe-HDL.

REFERÊNCIAS

- ALLOUCHE, Fella-Naouel; YASSAA, Nouredine; LOUNICI, Hakim. Sorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Chitosan Biomass. **Procedia Earth And Planetary Science**, [S.L.], v. 15, p. 596-601, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeps.2015.08.109>.
- AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A.. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 393, p. 122383, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- AL-JABERI, Muayad; NAILLE, Sébastien; DOSSOT, Manuel; RUBY, Christian. Interlayer interaction in Ca-Fe layered double hydroxides intercalated with nitrate and chloride species. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1102, p. 253-260, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.08.064>.
- AMRI, Abdelhay El; KADIRI, Lamyia; HSISSOU, Rachid; LEBKIRI, Azzedine; WARDIGHI, Zineb; RIFI, El Housseine; LEBKIRI, Ahmed. Investigation of Typha Latifolia (TL) as potential biosorbent for removal of the methyl orange anionic dye in the aqueous solution. Kinetic and DFT approaches. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1272, p. 134098, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134098>.
- BENKHAYA, Said; RABET, Souad M'; HARFI, Ahmed El. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 115, p. 107891, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- BENSALAH, Jaouad; BENHIBA, Fouad; HABSAOUI, Amar; OUASS, Abdelkarim; ZARROUK, Abdelkader; LEBKIRI, Ahmed; KHATTABI, Omar El; RIFI, El Housseine. The adsorption mechanism of the anionic and cationic dyes of the cationic resin A@IRC-50, kinetic study and theoretical investigation using DFT. **Journal Of The Indian Chemical Society**, [S.L.], v. 99, n. 7, p. 100512, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jics.2022.100512>.
- BERNAL, Valentina; GIRALDO, Liliana; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: importance of chemical surface and effect of ionic strength. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 683, p. 178467, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178467>.
- BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M.A.. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 160, n. 2, p. 615-622, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.085>.

BRIÃO, Giani de Vargas; SILVA, Meuris Gurgel Carlos da; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato; CHU, Khim Hoong. Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. **Colloid And Interface Science Communications**, [S.L.], v. 46, p. 100557, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100557>.

BRITO, Gilberto Maia; CIPRIANO, Daniel Fernandes; SCHETTINO, Miguel Ângelo; CUNHA, Alfredo Gonçalves; COELHO, Edumar Ramos Cabral; FREITAS, Jair Carlos Checon. One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 103113, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103113>.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CADAVAL, Tito Roberto Santana; DOTTO, Guilherme Luiz; SEUS, Elisa Rosa; MIRLEAN, Nicolai; PINTO, Luiz Antonio de Almeida. Vanadium removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan films. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 57, n. 35, p. 16583-16591, 14 ago. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1079741>.

ÇELEKLI, Abuzer; TANRİVERDI, Barış; BOZKURT, Hüseyin. Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 169, n. 1-3, p. 166-172, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.077>.

CHEN, Haijun; CHEN, Zhe; ZHAO, Guixia; ZHANG, Zhibin; XU, Chao; LIU, Yunhai; CHEN, Jing; ZHUANG, Li; HAYA, Tasawar; WANG, Xiangke. Enhanced adsorption of U(VI) and 241 Am(III) from wastewater using Ca/Al layered double hydroxide@carbon nanotube composites. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 347, p. 67-77, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.062>.

CHEN, Xinyu; HOSSAIN, Md Faysal; DUAN, Chengyu; LU, Jian; TSANG, Yiu Fai; ISLAM, Md Shoffikul; ZHOU, Yanbo. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 307, p. 135545, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>.

CHEN, Shixia; HUANG, Yifeng; HAN, Xinxin; WU, Zeliang; LAI, Cen; WANG, Jun; DENG, Qiang; ZENG, Zheling; DENG, Shuguang. Simultaneous and efficient removal of Cr(VI) and methyl orange on LDHs decorated porous carbons. **Chemical Engineering**

Journal, [S.L.], v. 352, p. 306-315, nov. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.012>.

CÔRTEZ, L.N.; DRUZIAN, S.P.; STREIT, A.F.M.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; COLLAZZO, G.C.; OLIVEIRA, M.L.s.; CADAVAL, T.R. S.; DOTTO, G.L.. Biochars from animal wastes as alternative materials to treat colored effluents containing basic red 9. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 103446, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103446>.

CUONG, Dinh Viet; LIU, Nei-Ling; NGUYEN, Viet Anh; HOU, Chia-Hung. Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 692, p. 844-853, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.125>.

DA SILVA, Caroline Maria Silva; DA BOIT Martinello, K., LÜTKE, Sabrina.F. et al. Pyrolysis of grape bagasse to produce char for Cu(II) adsorption: a circular economy perspective. **Biomass Conversion and Biorefnery**. (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02792-8>

DESAI, Hari; A, Kannan; REDDY, G. Sai Kumar. Sustainable and rapid pillared clay synthesis with applications in removal of anionic and cationic dyes. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], p. 112488, fev. 2023. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112488>.

DOUMBI, R. T., Noumi, G. B., & Domga. (2021). Dip coating deposition of manganese oxide nanoparticles on graphite by sol gel technique for the indirect electrochemical oxidation of methyl orange dye: Parameter's optimization using box-behnken design. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100068. Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016%252Fj.cscee.2020.100068>.

DUBININ, M.M. Adsorption in micropores. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 487-499, abr. 1967. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90195-6](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(67)90195-6).

DURAL, Mehmet Ulas; CAVAS, Levent; PAPAGEORGIOU, Sergios K.; KATSAROS, Fotis K.. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 168, n. 1, p. 77-85, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.038>.

EBADI, Amanollah; MOHAMMADZADEH, Jafar S. Soltan; KHUDIEV, Anvar. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 65-73, fev. 2009. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>.

EL-SHEIKH, Amjad H; NEWMAN, Alan P; AL-DAFFAEE, Hafid K; PHULL, Suki; CRESSWELL, Neil. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 71, n. 1, p. 151-164, mar. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0165-2370\(03\)00061-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0165-2370(03)00061-5).

FAGBOHUN, Emmanuel Oluwaseyi; WANG, Qianyu; SPESSATO, Lucas; ZHENG, Yuhua; LI, Wenli; OLATOYE, Abiola Ganiyat; CUI, Yanbin. Physicochemical regeneration of industrial spent activated carbons using a green activating agent and their adsorption for methyl orange. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 29, p. 101696, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101696>.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift Für Physikalische Chemie**, [S.L.], v. 57, n. 1, p. 385-470, 1 out. 1907. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.

GAO, Lingling; GAO, Ting; ZHANG, Yujuan; HU, Tuoping. A bifunctional 3D porous Zn-MOF: fluorescence recognition of Fe³⁺ and adsorption of congo red/methyl orange dyes in aqueous medium. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 197, p. 109945, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109945>.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Of The Chemical Society (Resumed)**, [S.L.], p. 3973, 1960. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/jr9600003973>.

GURAV, Ranjit; BHATIA, Shashi Kant; CHOI, Tae-Rim; KIM, Hyun Joong; CHOI, Yong-Keun; LEE, Hong-Ju; HAM, Sion; CHO, Jang Yeon; KIM, Sang Hyun; LEE, Sang Ho. Adsorptive removal of synthetic plastic components bisphenol-A and solvent black-3 dye from single and binary solutions using pristine pinecone biochar. **Chemosphere**, [S.L.], v. 296, p. 134034, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134034>.

HAN, Wei; HAO, Hongying; ZHANG, Qiqi; SHAO, Ziqiang. Activated biochar loaded CuAl-layered double hydroxide composite for the removal of aniline aerofloat in wastewater: synthesis, characterization, and adsorption mechanism. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 109293, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.109293>.

Hanafi, M. F., & Sapawe, N. (2020). A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. **Materials Today:Proceedings**, 31, A141–A150. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016%252Fj.matpr.2021.01.258>

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).

HU, Qili; LAN, Rui; HE, Liru; LIU, Hengyuan; PEI, Xiangjun. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 329, p. 117104, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>.

HU, Qili; PANG, Shuyue; WANG, Dan. In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: a critical review. **Separation & Purification Reviews**, [S.L.], v. 51, n. 3, p. 281-299, 1 jul. 2021. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>.

HUSSAIN, Shah; KAMRAN, Muhammad; KHAN, Shahid Ali; SHAHEEN, Kausar; SHAH, Zarbad; SUO, Hongli; KHAN, Qadeer; SHAH, Abdul Basit; REHMAN, Waseeq Ur; AL-GHAMDI, Youssef O.. Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 168, p. 383-394, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.054>.

HUSSAIN,M., KHAN,R., AYUB,M. U., YAWER,K. Mirza Arfan; SALEEM, Muhammad; IRFAN, Ahmad. Exploration of adsorption behavior, electronic nature and NLO response of hydrogen adsorbed Alkali metals (Li, Na and K) encapsulated Al12N12 nanocages. **Journal Of Theoretical And Computational Chemistry**, [S.L.], v. 19, n. 08, p. 2050031, 7 out. 2020. World Scientific Pub Co Pte Lt. <http://dx.doi.org/10.1142/s0219633620500315>.

INAGAKI, Michio. Pores in carbon materials-importance of their control. **New Carbon Materials**, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 193-232, set. 2009. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5805\(08\)60048-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5805(08)60048-7).

INGLEZAKIS, Vassilis J.; POULOPOULOS, Stavros G.. Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. **Adsorption, Ion Exchange And Catalysis**, [S.L.], p. 31-56, 2006. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-044452783-7/50002-1>.

ISMAIL, Guntur Adisurya; SAKAI, Hiroshi. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, [S.L.], v. 291, p. 132906, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132906>
 JABERI, Muayad Ai; MALLET, Martine; GREENWELL, H. Chris; ABDELMOULA, Mustapha; RUBY, Christian. Using Ca Fe layered double hydroxide transformation to optimise phosphate removal from waste waters. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 182, p. 105281, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2019.105281>.

Ji, Yajun; XU, Feiya; WEI, Wei; GAO, Hui; ZHANG, Kai; ZHANG, Gaili; XU, Yuanyi; ZHANG, Panli. Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI

zeolite. **Journal Of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 295, p. 121917, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121917>.

KHALFAOUI, M.; KNANI, S.; HACHICHA, M.A.; LAMINE, A.Ben. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 263, n. 2, p. 350-356, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00139-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00139-5).

KOKULNATHAN, Thangavelu; WANG, Tzyy-Jiann; AHMED, Faheem; ALSHAHRANI, Thamraa. Hydrothermal synthesis of ZnCr-LDH/Tungsten carbide composite: a disposable electrochemical strip for mesalazine analysis. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 451, p. 138884, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.138884>.

KUMAR, P. Senthil; FERNANDO, P. Sebastina Anne; AHMED, R. Tanvir; SRINATH, R.; PRIYADHARSHINI, M.; VIGNESH, A. M.; THANJIAPPAN, A.. EFFECT OF TEMPERATURE ON THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE ONTO SULFURIC ACID-TREATED ORANGE PEEL. **Chemical Engineering Communications**, [S.L.], v. 201, n. 11, p. 1526-1547, 6 jun. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2013.819352>.

LABSYNTH. Ficha de informações de segurança de produtos químicos – alaranjado de metila, 2009. Disponível em: <https://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ%20Aalaranjado%20de%20Metila.pdf>. Acesso em: 29 de jan. 2023.

Lagergren S. About the theory of so called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska. Vetenskapsakademiens Handlingar* [S.L.], v. 24, p.1–39. 1898.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R.. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 109, p. 495-504, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.

LATAF, A.; JOZEFCAK, M.; VANDECASTEELE, B.; VIAENE, J.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J.; MARCHAL, W.; CUYPERS, A.; VANDAMME, D.. The effect of pyrolysis temperature and feedstock on biochar agronomic properties. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 168, p. 105728, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105728>.

LEI, Yunyun; LIU, Xiaoxun; ZHANG, Jilin; DAI, Zi; ZHAO, Xiaoya; LIU, Guixia. A novel composite (ZIF-8@PEI-CC) with enhanced adsorption capacity and kinetics of methyl orange. **Journal Of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 318, p. 123758, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123758>.

LI, Dapeng; SU, Rongkui; MA, Xiancheng; ZENG, Zheng; LI, Liqing; WANG, Hanqing. Porous carbon for oxygenated and aromatic VOCs adsorption by molecular simulation and experimental study: effect pore structure and functional groups. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 605, p. 154708, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154708>.

LI, Teng; WU, Caifang. The grain size effect on pores structure characteristics of high-rank coal before and after the methane adsorption. **Journal Of Natural Gas Geoscience**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 111-120, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnggs.2021.04.004>.

LIAO, Fangfang; YANG, Guiyuan; CHENG, Qihui; MAO, Lei; ZHAO, Xun; CHEN, Lingyun. Rational design and facile synthesis of Ni-Co-Fe ternary LDH porous sheets for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 428, p. 140939, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140939>.

LIAO, Wei; ZHANG, Xiong; KE, Shujia; SHAO, Jingai; YANG, Haiping; ZHANG, Shihong; CHEN, Hanping. Effect of different biomass species and pyrolysis temperatures on heavy metal adsorption, stability and economy of biochar. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 186, p. 115238, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115238>.

LIANG, Xin; SU, Yanlan; WANG, Xinnuo; LIANG, Chuntao; TANG, Chijian; WEI, Jiayu; LIU, Kehui; MA, Jiangming; YU, Fangming; LI, Yi. Insights into the heavy metal adsorption and immobilization mechanisms of CaFe-layered double hydroxide corn straw biochar: synthesis and application in a combined heavy metal-contaminated environment. **Chemosphere**, [S.L.], v. 313, p. 137467, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137467>.

LIMA, Eder C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos; ANASTOPOULOS, Ioannis. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 273, p. 425-434, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.

LIU, Yan; LUO, Chao; SUN, Jian; LI, Haizhen; SUN, Zebin; YAN, Shiqiang. Enhanced adsorption removal of methyl orange from aqueous solution by nanostructured proton-containing δ -MnO₂. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 3, n. 10, p. 5674-5682, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta07112c>.

LIU, Yangzhi; ZHOU, Shanshan; FU, Yu; SUN, Xiumei; LI, Tiejun; YANG, Chenghu. Characterization of dissolved organic matter in biochar derived from various macroalgae (Phaeophyta, Rhodophyta, and Chlorophyta): effects of pyrolysis temperature and extraction solution pH. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 869, p. 161786, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161786>.

LIU, Lei; DENG, Qiushi; WHITE, Paul; DONG, Shuai; COLE, Ivan S.; DONG, Jie; CHEN, Xiao-Bo. Hydrothermally prepared layered double hydroxide coatings for corrosion protection of Mg alloys – a critical review. **Corrosion Communications**, [S.L.], v. 8, p. 40-48, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corcom.2022.07.001>.

LOULIDI, Ilyasse; BOUKHLIFI, Fatima; OUCHABI, Mbarka; AMAR, Abdelouahed; JABRI, Maria; KALI, Abderahim; CHRAIBI, Salma; HADEY, Chaimaa; AZIZ, Faissal. Adsorption of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. **The Scientific World Journal**, [S.L.], v. 2020, p. 1-9, 1 maio 2020. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2020/5873521>.

LV, Shi-Wen; LIU, Jing-Min; MA, Hui; WANG, Zhi-Hao; LI, Chun-Yang; ZHAO, Ning; WANG, Shuo. Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 282, p. 179-187, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.017>.

MACHADO, Lauren M.M.; LÜTKE, Sabrina F.; PERONDI, Daniele; GODINHO, Marcelo; OLIVEIRA, Marcos L.s.; COLLAZZO, Gabriela C.; DOTTO, Guilherme L.. Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. **Waste Management**, [S.L.], v. 113, p. 96-104, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.038>.

MARTINI, Bibiana Karling. ADSORÇÃO DE AMARELO TARTRAZINA E ALARANJADO DE METILA EM CARVÃO ATIVO PREPARADO A PARTIR DE CINZAS DE CALDEIRA: CINÉTICA, ISOTERMA E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia. Curso de Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados- MS, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/1377>. Acesso em: 29 jan. 2023.

MEILI, L.; LINS, P.V.; ZANTA, C.L.P.s.; SOLETTI, J.I.; RIBEIRO, L.M.O.; DORNELAS, C.B.; SILVA, T.L.; VIEIRA, M.G.A.. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 168, p. 11-20, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.012>.

MILONJIC, Slobodan. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, [S.L.], v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007. National Library of Serbia. <http://dx.doi.org/10.2298/jsc0712363m>.

MISSAU, Juliano; BERTUOL, Daniel Assumpção; TANABE, Eduardo Hiromitsu. Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 214, p. 106297, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2021.106297>.

MISSAU, Juliano; RODRIGUES, Marco Antonio S.; BERTUOL, Daniel Assumpção; TANABE, Eduardo Hiromitsu. Phosphate adsorption improvement using a novel adsorbent by CaFe/LDH supported onto CO₂ activated biochar. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 86, n. 9, p. 2396-2414, 17 out. 2022. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2022.332>.

MIRZAEI, Amir; CHEN, Zhi; HAGHIGHAT, Fariborz; YERUSHALMI, Laleh. Enhanced adsorption of anionic dyes by surface fluorination of zinc oxide: a straightforward method for numerical solving of the ideal adsorbed solution theory (iast). **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 330, p. 407-418, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.035>.

MOAZEZI, Nima; MOOSAVIAN, Mohammad Ali. Removal of rubidium ions by polyaniline nanocomposites modified with cobalt-Prussian blue analogues. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 2440-2449, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.018>.

MOBARAK, Mohamed; SELIM, Ali Q.; MOHAMED, Essam A.; SELIEM, Moaaz K.. A superior adsorbent of CTAB/H₂O₂ solution–modified organic carbon rich-clay for hexavalent chromium and methyl orange uptake from solutions. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 259, p. 384-397, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.014>.

MORANDI, S.; PRINETTO, F.; MARTINO, M. di; GHIOTTI, G.; LORRET, O.; TICHIT, D.; MALAGÙ, C.; VENDEMIATI, B.; CAROTTA, M.C.. Synthesis and characterisation of gas sensor materials obtained from Pt/Zn/Al layered double hydroxides. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 118, n. 1-2, p. 215-220, out. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.025>.

NARAYAN, R. Badri; GOUTHAM, R.; SRIKANTH, B.; GOPINATH, K.P.. A novel nano-sized calcium hydroxide catalyst prepared from clam shells for the photodegradation of methyl red dye. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 3640-3647, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.004>.

NAZIR, Muhammad Altaf; NAJAM, Tayyaba; JABEEN, Shazia; WATTOO, Muhammad Ahmad; BASHIR, Muhammad Sohail; SHAH, Syed Shoaib Ahmad; REHMAN, Aziz Ur. Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): adsorption of rhodamine-b and methyl orange from water. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 145, p. 110008, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110008>.

NEBAGHE, K.C.; BOUNDATI, Y. El; ZIAT, K.; NAJI, A.; RGHIOUI, L.; SAIDI, M.. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 430, p. 188-194, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.003>.

NGUYEN, Chi Toan; TUNGTAKANPOUNG, Dondrej; TRA, Van Tung; KAJITVICHYANUKUL, Puangrat. Kinetic, isotherm and mechanism in paraquat removal by adsorption process using corn cob biochar produced from different pyrolysis conditions. **Case Studies In Chemical And Environmental Engineering**, [S.L.], v. 6, p. 100248, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100248>.

NGUYEN, Phuong T.M.; DO, D.D.; NICHOLSON, D.. Simulation study of hysteresis of argon adsorption in a conical pore and a constricted cylindrical pore. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 396, p. 242-250, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.057>.

OLIVEIRA, Eveline Haiana Costa de; FRAGA, Daysianne Mikaella dos Santos Marques; SILVA, Maryne Patrícia da; FRAGA, Tiago José Marques; CARVALHO, Marilda Nascimento; FREIRE, Eleonora Maria Pereira de Luna; GHISLANDI, Marcos Gomes; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Removal of toxic dyes from aqueous solution by adsorption onto highly recyclable xGnP® graphite nanoplatelets. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 103001, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103001>.

OLIVEIRA, Vinícius de Moraes. **ESTUDO DA POROSIDADE DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO PARA ALTOS-FORNOS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO FÍSICA**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte- Mg, 2010.

PATHY, Abhijeet; POKHAREL, Prem; CHEN, Xinli; BALASUBRAMANIAN, Paramasivan; CHANG, Scott X.. Activation methods increase biochar's potential for heavy-metal adsorption and environmental remediation: a global meta-analysis. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 865, p. 161252, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161252>.

PARK, Ji Young; LEE, Jimin; GO, Gwang-Myeong; JANG, Byungkwon; CHO, Hong-Baek; CHOA, Yong-Ho. Removal performance and mechanism of anti-eutrophication anions of phosphate by CaFe layered double hydroxides. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 548, p. 149157, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149157>.

PAULETTO(a), P.s.; LÜTKE, S.F.; DOTTO, G.L.; SALAU, N.P.G.. Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 412, p. 127527, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.127527>.

PAULETTO(b), Paola S.; LÜTKE, Sabrina F.; DOTTO, Guilherme L.; SALAU, Nina Paula G.. Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: isotherm and thermodynamic modeling. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 336, p. 116203, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116203>.

PEIGHAMBARDOUST, Seyed Jamaledin; BOFFITO, Daria Camilla; FOROUTAN, Rauf; RAMAVANDI, Bahman. Sono-photocatalytic activity of sea sediment@400/ZnO catalyst to remove cationic dyes from wastewater. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 367, p. 120478, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120478>.

PENG, Hao; LI, Yanxiang; WEN, Jing; ZHENG, Xiaogang. Synthesis of ZnFe₂O₄/B,N-codoped biochar via microwave-assisted pyrolysis for enhancing adsorption-photocatalytic elimination of tetracycline hydrochloride. *Industrial Crops And Products*, [S.L.], v. 172, p. 114066, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114066>.

PERES, Enrique C.; SLAVIERO, Jenifer C.; CUNHA, Anaelise M.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; DOTTO, Guilherme L.. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 649-659, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.062>.

PICCIN, Jeferson S.; FERIS, Liliana A.; COOPER, Mírian; GUTTERRES, Mariliz. Dye Adsorption by Leather Waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, [S.L.], v. 58, n. 4, p. 873-882, 21 fev. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je301076n>.

PICCIN, Jeferson Steffanello; CADAVAL, Tito Roberto Sant'anna; PINTO, Luiz Antonio Almeida de; DOTTO, Guilherme Luiz. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: experimental, modeling, and interpretations. *Adsorption Processes For Water Treatment And Purification*, [S.L.], p. 19-51, 2017. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2.

PIRI, Farhad; MOLLAHOSSEINI, Afsaneh; KHADIR, Ali; HOSSEINI, Mohamadreza Milani. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103338, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103338>.

PURI, Chandni; SUMANA, Gajjala. Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, [S.L.], v. 166, p. 102-112, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.012>.

QIAO, Chun-Lei; XU, Yan-Ming; YIN, Yue; XU, Yu-Xing; XIAO, Yi-Hua; LIU, Chang-Qing. Adsorption of methyl orange on ZnO supported by seawater-modified red mud. *Water Science And Technology*, [S.L.], v. 85, n. 7, p. 2208-2224, 24 mar. 2022. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2022.102>.

QIU, Shangkai; ZHAO, Di; FENG, Yiyang; LI, Mengmeng; LIANG, Xuefeng; ZHANG, Lisheng; LUO, Yuan; ZHANG, Keqiang; WANG, Feng. Adsorption performance and mechanism of Ca–Al-LDHs prepared by oyster shell and pop can for phosphate from aqueous solutions. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 303, p. 114235, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114235>.

RABIA, Yasmin; AFTAB, Kiran; KASHIF, Muhammad. Removal of microcystin-LR from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. seeds. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 79, n. 1, p. 104-113, 1 jan. 2019. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2019.006>.

RAHMAN, Sharifur; NAVARATHNA, Chanaka M.; DAS, Naba Krishna; ALCHOURON, Jacinta; RENEAU, Parker; STOKES, Sean; THIRUMALAI, Rooban V.K.G.; PEREZ, Felio; HASSAN, E. Barbary; MOHAN, Dinesh. High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 597, p. 182-195, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.114>.

RASHID, Muhammad Saqib; LIU, Guijian; YOUSAF, Balal; HAMID, Yasir; REHMAN, Abdul; ARIF, Muhammad; AHMED, Rafay; ASHRAF, Aniq; SONG, Yu. A critical review on biochar-assisted free radicals mediated redox reactions influencing transformation of potentially toxic metals: occurrence, formation, and environmental applications. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 315, p. 120335, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120335>.

RAZA, Azam; SHOEB, Mohd; MASHKOOR, Fouzia; RAHAMAN, Sabiar; MOBIN, Mohammad; JEONG, Changyoon; ANSARI, M. Yusuf; AHMAD, Absar. Phoenix dactylifera mediated green synthesis of Mn doped ZnO nanoparticles and its adsorption performance for methyl orange dye removal: a comparative study. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 286, p. 126173, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126173>.

RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicioli; FONSECA, Fabi Cristina Assunção; ZANELLA, Bárbara Belem; ROSSETO, Marieli; PICCIN, Jeferson Steffanello; DETTMER, Aline; GERALDI, Claudineia Aparecida Queli. Adsorption study with NaOH chemically treated soybean hull for textile dye removal. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 161-168, 12 out. 2019. Companhia Brasileira de Producao Cientifica. <http://dx.doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2019.005.0015>.

ROIK, Nadiia V.; BELYAKOVA, Lyudmila A.; DZIAZKO, Marina O.. Selective sorptive removal of Methyl Red from individual and binary component solutions by mesoporous organosilicas of MCM-41 type. **Journal Of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 99, p. 59-71, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.027>.

SAINI, Komal; SAHOO, Abhisek; BISWAS, Bijoy; KUMAR, Avnish; BHASKAR, Thallada. Preparation and characterization of lignin-derived hard templated carbon(s): statistical optimization and methyl orange adsorption isotherm studies. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 342, p. 125924, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125924>.

SAADI, Reyhaneh; SAADI, Zahra; FAZAELI, Reza; FARD, Narges Elmi. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 32, n. 5, p. 787-799, 28 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.

SANTOS, Sílvia C.R.; OLIVEIRA, Álvaro F.M.; BOAVENTURA, Rui A.R.. Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 126, p. 667-676, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.092>.

SANGON, Suwihat; HUNT, Andrew J.; ATTARD, Thomas M.; MENGCHANG, Paweenuch; NGERNYEN, Yuvarat; SUPANCHAIYAMAT, Nontipa. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 172, p. 1128-1139, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.210>.

SBIZZARO, Mariana; SAMPAIO, Silvio César; REIS, Ralpho Rinaldo dos; BERALDI, Francielle de Assis; ROSA, Danielle Medina; MAIA, Claudia Maria Branco de Freitas; CORDOVIL, Cláudia Saramago de Carvalho Marques dos Santos; NASCIMENTO, Cleuciane Tillvitz do; SILVA, Edson Antonio da; BORBA, Carlos Eduardo. Effect of production temperature in biochar properties from bamboo culm and its influences on atrazine adsorption from aqueous systems. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 343, p. 117667, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117667>.

SCHEUFELE, Fabiano Bisinella; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; BORBA, Carlos Eduardo; RIBEIRO, Caroline; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; BERGAMASCO, Rosângela; PEREIRA, Nehemias Curvelo. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 284, p. 1328-1341, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085>.

SHAHZAD, Khurram; HUSSAIN, Shahid; NAZIR, Muhammad Altaf; JAMSHAD, Muhammad; REHMAN, Aziz Ur; ALKORBI, Ali S.; ALSAIARI, Raiedhah; ALHEMIARY, Nabil A.. Versatile Ag₂O and ZnO nanomaterials fabricated via annealed Ag-PMOS and ZnO-PMOS: an efficient photocatalysis tool for azo dyes. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 356, p. 119036, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119036>.

SHAKYA, Amita; VITHANAGE, Meththika; AGARWAL, Tripti. Influence of pyrolysis temperature on biochar properties and Cr(VI) adsorption from water with groundnut shell biochars: mechanistic approach. **Environmental Research**, [S.L.], v. 215, p. 114243, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2022.114243>.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal Of Chemical Physics*, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 490-495, maio 1948. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>.

SIGMUND, Gabriel; HÜFFER, Thorsten; HOFMANN, Thilo; KAH, Melanie. Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing temperature. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 580, p. 770-775, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.023>

SUN, Xubing; ZHOU, Yuanliang; ZHENG, Xiaogang. Comparison of adsorption behaviors of Fe-La oxides co-loaded MgO nanosheets for the removal of methyl orange and phosphate in single and binary systems. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 5, p. 104252, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104252>.

TAHARI, Nadia; HOYOS-MARTINEZ, Pedro L. de; IZAGUIRRE, Nagore; HOUWAIDA, Nefzi; ABDERRABBA, Manef; AYADI, Sameh; LABIDI, Jalel. Preparation of chitosan/tannin and montmorillonite films as adsorbents for Methyl Orange dye removal. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 210, p. 94-106, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.231>.

TAHER, Tarmizi; MUNANDAR, Andika; MAWADDAH, Nurul; WISNUBROTO, M. Syamsuddin; SIREGAR, Patimah Mega Syah Bahar Nur; PALAPA, Neza Rahayu; LESBANI, Aldes; WIBOWO, Yudha Gusti. Synthesis and characterization of montmorillonite – Mixed metal oxide composite and its adsorption performance for anionic and cationic dyes removal. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 147, p. 110231, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110231>.

TAKKAR S., TYAGI B., KUMAR N., KUMARI T., IQBAL K., AJIT VARMA, INDU T.S., MISHRA A. (2022). Biodegradation of methyl red dye by a novel actinobacterium *Zhihengliuella* sp. ISTPL4: Kinetic studies, isotherm and biodegradation pathway. **Environmental Technology & Innovation**. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102348>.

TAN, Xiao-Fei; LIU, Shao-Bo; LIU, Yun-Guo; GU, Yan-Ling; ZENG, Guang-Ming; HU, Xin-Jiang; WANG, Xin; LIU, Shao-Heng; JIANG, Lu-Hua. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 227, p. 359-372, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>.

TANG, Hu; ZHOU, Weijie; ZHANG, Lina. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 209-210, p. 218-225, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.010>.

TIAN, Hong et al. Optimizing the gasification reactivity of biochar: the composition, structure and kinetics of biochar derived from biomass lignocellulosic components and their interactions during gasification process. **Fuel**, [S.L.], v. 324, p. 124709, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124709>.

VARSHNEY, Dinesh; VERMA, Kavita. Effect of stirring time on size and dielectric properties of SnO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1034, p. 216-222, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.049>.

WAGHCHAURE,R., Adole,A., Jagdale,B.S. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. **Inorganic Chemistry Communications**.143, 109764. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109764>.

WAN, Jiang; LIU, Lin; WANG, Gehui; SANG, Li; LIANG, Weiyu; ZHANG, Wei; PENG, Cheng; FU, Rongbing. Unveiling the mechanisms of carbon conversion and loss in biochars derived from characteristic lignocellulosic biomass. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 108403, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2022.108403>.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, [S.L.], v. 258, p. 127279, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.

WANG, Zirun; LI, Yan; XIE, Xiaoyun; WANG, Zhaowei. Bifunctional MnFe₂O₄/chitosan modified biochar composite for enhanced methyl orange removal based on adsorption and photo-Fenton process. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 613, p. 126104, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126104>.

WANG, Mengting; DAY, Siyu; WU, Zhongkui; WAN, Xiaodong; YE, Xiaolan; CHENG, Baotuo. A new type of porous Zn (II) metal-organic gel designed for effective adsorption to methyl orange dye. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 628, p. 127335, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127335>.

WANG, Fang; LI, Long; IQBAL, Jibrán; YANG, Zhuoran; DU, Yiping. Preparation of magnetic chitosan corn straw biochar and its application in adsorption of amaranth dye in aqueous solution. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 199, p. 234-242, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.195>.

WANG, Shizong; WANG, Jianlong. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 356, p. 350-358, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.062>.

WU, Yueying; YU, Ying; ZHOU, Ji Zhi; LIU, Jianyong; CHI, Ying; XU, Zhi Ping; QIAN, Guangren. Effective removal of pyrophosphate by Ca-Fe-LDH and its mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 179, p. 72-79, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.053>.

WU, Zhengde; WANG, Ximo; YAO, Jing; ZHAN, Siyan; LI, Hui; ZHANG, Jian; QIU, Zumin. Synthesis of polyethyleneimine modified CoFe₂O₄-loaded porous biochar for selective adsorption properties towards dyes and exploration of interaction mechanisms. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 277, p. 119474, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119474>.

XU, Yonggang; BAI, Tianxia; YAN, Yubo; ZHAO, Yunfeng; YUAN, Ling; PAN, Peng; JIANG, Zhen. Enhanced removal of hexavalent chromium by different acid-modified biochar derived from corn straw: behavior and mechanism. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 81, n. 10, p. 2270-2280, 15 maio 2020. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.290>.

XU, Yunfeng; HONG, Hui; YANG, Fei; ZHANG, Liang; XU, Jiahui; DOU, Li; HAO, Ying; QIAN, Guangren; ZHOU, Jizhi. Removal behaviors and mechanisms of orthophosphate and pyrophosphate by calcined dolomite with ferric chloride assistance. **Chemosphere**, [S.L.], v. 235, p. 1015-1021, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.018>.

YAO, Bin; LUO, Zirui; DU, Shizhi; YANG, Jian; ZHI, Dan; ZHOU, Yaoyu. Sustainable biochar/MgFe₂O₄ adsorbent for levofloxacin removal: adsorption performances and mechanisms. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 340, p. 125698, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125698>.

YADAV, Balram Singh; DASGUPTA, Sudip. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 137, p. 109203, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109203>.

YANG, Zhe; JI, Shanshan; GAO, Wei; ZHANG, Chao; REN, Lulu; TJIU, Weng Weei; ZHANG, Zheng; PAN, Jisheng; LIU, Tianxi. Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 408, p. 25-32, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.011>.

YI, Shengze; GAO, Bin; SUN, Yuanyuan; WU, Jichun; SHI, Xiaoqing; WU, Benjun; HU, Xin. Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and wood-chip biochars. **Chemosphere**, [S.L.], v. 150, p. 694-701, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.112>.

YU, Fangming; GU, Tiantian; WEI, Jiayu; TANG, Chijian; LI, Songying; CHEN, Yuyuan; SU, Yanlan; LIU, Kehui; MA, Jiangming; LIANG, Xin. CaFe-layered double hydroxide corn straw biochar reduced heavy metal uptake by Brassica campestris L. and Ipomoea aquatic F.: rhizosphere effects and oxidative stress alleviation. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 330, p. 117227, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117227>.

YUAN, Mingyao; QIU, Shangkai; LI, Mengmeng; DI, Zhao; FENG, Menghan; GUO, Changbin; FU, Weilin; ZHANG, Keqiang; HU, Wenxian; WANG, Feng. Enhancing phosphate removal performance in water using La–Ca/Fe–LDH: la loading alleviates ineffective stacking of laminates and increases the number of active adsorption sites. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 388, p. 135857, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135857>.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, Hassina; BOUTAHALA, Mokhtar; ARAB, Loubna. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 187, p. 142-149, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.112>.

ZAKARIA, Seyed Amirabbas; AHMADI, Seyyed Hamid; AMINI, Mohammad Hassan. Chemiresistive gas sensors based on layered double hydroxides (LDHs) structures: a review. **Sensors And Actuators A: Physical**, [S.L.], v. 346, p. 113827, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2022.113827>.

ZAZYCKI, Maria A.; GODINHO, Marcelo; PERONDI, Daniele; FOLETTTO, Edson L.; COLLAZZO, Gabriela C.; DOTTO, Guilherme L.. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 171, p. 57-65, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.007>.

ZAZYCKI, Maria Amélia. **PREPARAÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES**. 2019. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria (Ufsm), Santa Maria, Rs, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/20627>. Acesso em: 23 jan. 2023.

ZEGHIOUD, Hicham; FRYDA, Lydia; DJELAL, Hayet; ASSADI, Aymen; KANE, Abdoulaye. A comprehensive review of biochar in removal of organic pollutants from

wastewater: characterization, toxicity, activation/functionalization and influencing treatment factors. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 47, p. 102801, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102801>.

ZHAO, Qinglan; WANG, Xianyou; XIA, Hui; LIU, Jing; WANG, Hao; GAO, Jiao; ZHANG, Youwei; LIU, Jia; ZHOU, Heye; LI, Xiaolong. Design, preparation and performance of novel three-dimensional hierarchically porous carbon for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 173, p. 566-574, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.096>.

ZHAO, Bin; O'CONNOR, David; ZHANG, Junli; PENG, Tianyue; SHEN, Zhengtao; TSANG, Daniel C.W.; HOU, Deyi. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 174, p. 977-987, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.013>.

ZHANG, Chen; SUN, Shuzhuang; HE, Su; WU, Chunfei. Direct air capture of CO₂ by KOH-activated bamboo biochar. **Journal Of The Energy Institute**, [S.L.], v. 105, p. 399-405, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2022.10.017>.

ZHANG, Ping; QIAN, Guangren; SHI, Huisheng; RUAN, Xiuxiu; YANG, Jing; FROST, Ray L.. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 365, n. 1, p. 110-116, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.064>.

ZHENG, Yingqiu; CHENG, Bei; YOU, Wei; YU, Jiaguo; HO, Wingkei. 3D hierarchical graphene oxide-NiFe LDH composite with enhanced adsorption affinity to Congo red, methyl orange and Cr(VI) ions. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 369, p. 214-225, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.013>.

ZHOU, Lingyu; LIU, Jingxin; LU, Aimin; SHEN, Jianing; XU, Jiangyan; JIANG, Hongmei. Controllable synthesis of cubic magnetic MgFe₂O₄ derived from MgFe-LDHs for efficient removal of methyl orange. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 428, p. 131174, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.131174>.

ZHONG, Zhu-Rui; JIANG, Hong-Liu; SHI, Na; LV, Hu-Wei; LIU, Zhi-Jie; HE, Fu-An. A novel tetrafluoroterephthalonitrile-crosslinked quercetin/chitosan adsorbent and its adsorption properties for dyes. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], p. 135150, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135150>.