



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Giovana Mello Galvani

**Estudo do impacto da temperatura de calcinação nas propriedades
adsortivas de nanofolhas de óxido de níquel**

São José do Rio Preto
2021

Giovana Mello Galvani

**Estudo do impacto da temperatura de calcinação nas propriedades
adsortivas de nanofolhas de óxido de níquel**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto
2021

G182e Galvani, Giovana Mello
Estudo do impacto da temperatura de calcinação nas propriedades adsorptivas de nanofolhas de óxido de níquel / Giovana Mello Galvani.
-- São José do Rio Preto, 2021
107 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio
Preto

Orientador: Diogo Paschoalini Volanti

1. Química. 2. Adsorção. 3. Corantes. 4. Materiais
nanoestruturados. 5. Níquel. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Giovana Mello Galvani

**Estudo do impacto da temperatura de calcinação nas propriedades
adsorptivas de nanofolhas de óxido de níquel**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti
UNESP – Campus de São José do Rio Preto
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Vera Aparecida de Oliveira Tiera
UNESP – Campus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
UNESP – Campus de Ilha Solteira

São José do Rio Preto
23 de junho 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos meus pais, Adriana e Ricardo, por todo apoio, zelo, cuidado e confiança desde o início e em todos os momentos. De maneira especial, agradeço ao Renan pelo companheirismo durante todas as etapas desta caminhada, por todo amor, motivação e parceria que tornaram este e tantos outros sonhos, possíveis.

Agradeço ao meu Orientador, Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti pelos ensinamentos, construção de ideias, oportunidade da realização deste trabalho e por toda confiança e apoio nos meus objetivos.

A todos os colegas de laboratório, especialmente à Taís, os quais me auxiliaram em todas as etapas de pesquisa, e também pelas amizades formadas e as que foram fortalecidas.

Agradeço à Instituição UNESP-IBILCE por toda a estrutura disponibilizada.

Ao Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMatSus), DQCA-IBILCE-UNESP.

Ao Laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia (LBN) por todos os equipamentos cedidos e toda a disponibilidade de seus membros em ajudar.

Ao Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA), DQCA-IBILCE-UNESP pelas análises de FTIR e DRX.

À Profa. Dra. Elaine Cristina Paris, ao Dr. João Otávio O. D. Malafatti e à EMBRAPA Instrumentação pelas análises de BET e potencial zeta.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001 à qual agradeço.

RESUMO

Corantes sintéticos são compostos químicos largamente utilizados nos processos industriais e, devido sua toxicidade, seu correto manejo no tratamento de águas residuais é necessário. A adsorção é uma técnica altamente eficaz para remoção de uma ampla gama de poluentes, porém, sua aplicação é dependente das características dos materiais adsorventes utilizados. Nessa perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação do efeito de diferentes temperaturas de calcinação nas propriedades adsorptivas de nanofolhas de óxido de níquel (II) (NiO) frente ao azo-corante aniônico Vermelho Congo. As nanofolhas de hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)₂) foram sintetizadas via método solvotérmico assistido por micro-ondas e para obtenção dos óxidos cada amostra foi calcinada por 2 horas na temperatura de 300-600 °C com intervalos de 50 °C. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de raios X por dispersão de energia, espectroscopia por refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier, análise de área superficial e porosidade e medida de potencial zeta. Os resultados de adsorção foram avaliados por meio de espectrofotometria Ultravioleta-Visível. Os testes de capacidade adsorptiva mostraram que o material NiO300 apresentou maior capacidade de adsorção do corante, que foi atribuída aos seus parâmetros de área e porosidade, e as variáveis de pH, temperatura, tempo de contato, concentração e dessorção foram testadas. Verificou-se que o pH 6 da solução e a temperatura de 35 °C eram mais eficazes para o processo e o teste cinético mostrou que há forte interação entre adsorvente e adsorbato, com o equilíbrio alcançado a partir dos 120 minutos, tal reação foi classificada como de Pseudo-segunda ordem. A isoterma de adsorção apresentou padrão favorável, que foi ajustada pelo modelo de Langmuir e a capacidade de adsorção máxima do NiO300 foi de 259,74 mg.g⁻¹ com 90% de remoção do corante. Os ensaios de dessorção mostraram que a eficiência do material pode ser recuperada em 50% e o processo adsorptivo foi atribuído a mecanismos físicos de interação predominantes. Dessa maneira, os materiais estudados indicam alto potencial para adsorção da espécie aniônica testada contribuindo para os avanços de remoção de compostos tóxicos nos tratamentos de águas residuais.

Palavras-chave: Adsorção. Óxido de níquel II. Método solvotérmico assistido por micro-ondas. Materiais bidimensionais 2D. Calcinação. Vermelho Congo.

ABSTRACT

Synthetic dyes are chemical compounds widely used in industrial processes and, due to their toxicity, their correct handling in wastewater treatment is necessary. Adsorption is a highly effective technique for removing a wide range of pollutants. However, its application depends on the characteristics of the adsorbent materials used. In this perspective, this work aimed to evaluate the effect of different calcination temperatures on the adsorptive properties of nickel (II) oxide (NiO) nanosheets against Congo Red anionic azo-dye. Nickel (II) hydroxide (Ni(OH)₂) nanosheets were synthesized via a microwave-assisted solvothermal method and to obtain the oxides, and each sample was calcined for 2 hours at a temperature of 300-600 °C with intervals of 50 °C. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetry analysis, scanning electron microscopy with field emission gun, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, surface area and porosity analysis and zeta potential measurement. Adsorption results were evaluated by Visible-Ultraviolet spectrophotometry. The adsorptive capacity tests showed that the NiO300 material had higher dye adsorption capacity, which was attributed to its area and porosity parameters, and the pH, temperature, contact time, concentration and desorption variables were tested. It was found that the pH 6 of the solution and the temperature of 35 °C were more effective for the process and the kinetic test showed that there is a strong interaction between adsorbent and adsorbate, with the equilibrium reached after 120 minutes, this reaction was classified as of Pseudo-second order. The adsorption isotherm showed a favorable pattern, which was adjusted by the Langmuir model and the maximum adsorption capacity of NiO300 was 259.74 mg.g⁻¹ with 90% dye removal. The desorption tests showed that the material efficiency could be recovered by 50% and the adsorptive process was attributed to predominant physical interaction mechanisms. Thus, the studied materials indicate a high potential for adsorption of the tested anionic species, contributing to advances in removing toxic compounds in wastewater treatments.

Keywords: Adsorption. Nickel (II) oxide. Microwave-assisted solvothermal method. Two-dimensional materials 2D. Calcination; Congo Red.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da Benzidina subproduto do Vermelho Congo.	23
Figura 2. Reação de síntese para formação do corante sintético Vermelho Congo.	23
Figura 3. Espectro de absorção do corante Vermelho Congo.	25
Figura 4. Estruturas do Vermelho Congo em condição básica e ácida	25
Figura 5. Fração das diferentes espécies de Vermelho Congo em função do pH.	26
Figura 6. Crescimento anual de publicações em adsorção.	29
Figura 7. Comparação entre publicações para diferentes métodos de tratamento de água.	30
Figura 8. Esquema do processo de adsorção líquido-sólido.....	33
Figura 9. Classificação de isotermas IUPAC.	37
Figura 10. Classificação de isotermas segundo Guiles.....	38
Figura 11. Comparação entre a temperatura alcançada nos processos de síntese por método convencional e micro-ondas.	47
Figura 12. Comparação estrutural dos cristais polimorfos alfa e beta do hidróxido de níquel.....	51
Figura 13. Modelo estrutural cúbico do cristal de NiO.	51
Figura 14. Esquema de síntese do método solvotérmico utilizado na fabricação dos nanoadsorventes de Ni(OH) ₂ e NiO.	56
Figura 15. Esquema utilizado para realização dos testes de adsorção de Vermelho Congo com material adsorvente.....	58
Figura 16. Espectros de absorbância do corante Vermelho Congo nas concentrações de 1-50 mg.L ⁻¹	59
Figura 17. Curva de calibração do corante Vermelho Congo.	60
Figura 18. Difrátogramas de raios X das nanofolhas de α -Ni(OH) ₂	62
Figura 19. Difrátograma de raios-X das amostras de NiO calcinados de 300 °C - 600°C com intervalos de.....	63
Figura 20. Curva TG-DTG para a amostra de α -Ni(OH) ₂ em atmosfera de ar.	65
Figura 21. Imagens de MEV-FEG em duas magnificações das amostras de α - Ni(OH) ₂ (a,b) e NiO300 (c,d), NiO400 (e,f), NiO500 (g,h) e NiO600 (i,j).	67
Figura 22. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia das amostras de α -Ni(OH) ₂ e NiO nas diferentes temperaturas de calcinação.	68
Figura 23. Imagens de MET da amostra NiO300 (a) e (b) em diferentes magnificações. Imagens de MET-AR (c) e padrão SAED (d).	69

Figura 24. Medida de potencial zeta das amostras de α -Ni(OH) ₂ e NiO300 em pH de 4-12 e T = 25°C.	70
Figura 25. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poro dos materiais α -Ni(OH) ₂ , NiO300, NiO400, NiO500, NiO600.	73
Figura 26. Capacidade de adsorção de Vermelho Congo para todos os materiais sintetizados nas concentrações de 10-50 mg.L ⁻¹ (T = 25 °C; pH 6).	74
Figura 27. Capacidade de remoção do corante Vermelho Congo para todos os materiais sintetizados na concentração de 40 mg.L ⁻¹ (T = 25 °C; pH 6).	75
Figura 28. Efeito da alteração de pH na capacidade adsortiva do NiO300 (T = 25 °C).	77
Figura 29. Efeito da temperatura no processo na adsorção de Vermelho Congo pelo NiO300 (pH 6).	78
Figura 30. Gráfico da temperatura (K) <i>versus</i> . Energia livre de Gibbs do processo de adsorção de Vermelho Congo com o material NiO300.	79
Figura 31. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do NiO300 frente ao corante Vermelho Congo (T = 35 °C; pH 6).	81
Figura 32. Modelo de equação geral de equilíbrio adsorção-dessorção.	81
Figura 33. Taxa de remoção do corante Vermelho Congo em diferentes tempos de exposição ao adsorvente NiO300 (T = 35 °C; pH 6).	82
Figura 34. Ajuste linear cinético nos modelos Pseudo-primeira ordem (a) e Pseudo-segunda ordem (b).	83
Figura 35. Capacidade de adsorção do NiO300 <i>versus</i> . concentração inicial do corante Vermelho Congo (T = 35 °C; pH 6).	85
Figura 36. Isoterma de equilíbrio da adsorção de Vermelho Congo em NiO300 (T = 35 °C; pH 6).	86
Figura 37. Ajuste linear pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.	87
Figura 38. Capacidade adsortiva do NiO300 e porcentagem de remoção de Vermelho Congo para cada ciclo de dessorção-recuperação (T = 25°C; pH 6).	89
Figura 39. Espectros ATR-FTIR das amostras de Vermelho Congo, NiO300 puro e NiO300 pós-adsorção.	91
Figura 40. Mecanismo de preenchimento dos poros do NiO300 por moléculas de Vermelho Congo	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de corantes por grupos cromóforos.	19
Tabela 2. Classificação de corantes por natureza química, substrato, método de aplicação e exemplos.....	20
Tabela 3. Azo-corantes, aplicações e efeitos adversos.	22
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do corante Vermelho Congo	24
Tabela 5. Cronologia experimental da ciência de adsorção a partir de 1900.	27
Tabela 6. Classificação de nanoadsorventes.....	43
Tabela 7. Tamanho de cristalito e grau de cristalinidade das amostras de α -Ni(OH) ₂ e NiO calcinado em diferentes temperaturas.....	64
Tabela 8. Área de superfície e volume de poros dos materiais α -Ni(OH) ₂ , NiO300, NiO400, NiO500, NiO600.	71
Tabela 9. Dados termodinâmicos obtidos da linearização do gráfico ΔG° versus. T.	80
Tabela 10. Comparação de parâmetros obtidos nos modelos cinéticos teóricos PPO e PSO. .	84
Tabela 11. Tabela de comparação de parâmetros obtidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich.....	87
Tabela 12. Comparação de capacidade máxima de adsorção de Vermelho Congo de materiais à base de níquel com diferentes morfologias.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

BET - Análise de área superficial específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller

DRX - Difractometria de raios X

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia

MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

NiO - óxido de níquel (II)

Ni(OH)₂ - hidróxido de níquel (II)

PPO- Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

q_e - adsorção máxima no equilíbrio

R² - Coeficiente de determinação

SEQ - Soma dos erros quadrados

TG - Análise termogravimétrica

PZC - Ponto carga zero

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 O impacto ambiental dos corantes orgânicos	17
2.2 Estrutura e classificação de corantes	18
2.2.1 Azo-corantes sintéticos.....	21
2.3 Corante Vermelho Congo.....	23
2.3.1 Métodos de remoção de Vermelho Congo das águas residuais	26
2.4 Adsorção	27
2.4.1 Contexto histórico de desenvolvimento do método	27
2.4.2 Metodologia de adsorção para tratamento de água	29
2.4.3 O processo de adsorção	31
2.5 Parâmetros que afetam o processo adsorptivo.....	33
2.5.1 Efeito do pH	33
2.5.2 Efeito da temperatura	34
2.5.3 Efeito da concentração inicial do corante.....	34
2.5.4 Tempo de contato	34
2.6 Avaliação dos processos de adsorção	34
2.6.1 Capacidade adsorptiva e porcentagem de remoção do contaminante	35
2.6.2 Modelos cinéticos de interpretação de dados	35
2.6.3 Isotermas de adsorção.....	37
2.6.4 Termodinâmica da adsorção.....	40
2.6.5 Recuperação e reutilização do material adsorvente.....	41
2.7 Materiais adsorventes no tratamento de águas residuais	42
2.8 Adsorventes em nanoescala para remoção de corantes	43
2.8.1 Óxidos metálicos como nanoadsorventes.....	44

2.8.2 Mecanismos de interação para adsorção de contaminantes em óxidos metálicos....	44
2.8.3 Propriedades de estrutura essenciais de nanoadsorventes	45
2.9 Adequação dos processos de síntese para fabricação de nanoadsorventes de óxidos metálicos e parâmetro de estrutura	46
2.9.1 Síntese assistida por micro-ondas.....	46
2.9.2 Materiais de morfologia 2D.....	48
2.9.3 Temperatura de calcinação	49
2.10 Materiais à base de níquel	49
2.10.1 Hidróxido de níquel (II).....	50
2.10.2 Óxido de níquel (II)	51
2.10.3 Materiais de hidróxido e óxido de níquel para adsorção	52
3.OBJETIVOS.....	53
4.METODOLOGIA.....	54
4.1 Reagentes.....	54
4.2 Equipamentos	54
4.3 Síntese das nanofolhas de hidróxido de níquel.....	55
4.4 Obtenção do óxido de níquel em diferentes temperaturas de calcinação	55
4.5 Caracterização dos materiais	56
4.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)	56
4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	56
4.5.3 Análise Termogravimétrica (TG-DTG)	56
4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	57
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	57
4.5.6 Análise de área superficial.....	57
4.5.7 Medida de potencial zeta	57
4.6 Experimentos de adsorção	57
4.6.1 Parâmetros gerais	57

4.6.2	Preparo de solução estoque e curva de calibração.....	58
4.6.3	Capacidade máxima de adsorção dos materiais sintetizados e obtidos em diferentes temperaturas de calcinação	60
4.6.4	Influência do pH da solução	60
4.6.5	Capacidade adsortiva em função da temperatura de análise e estudos termodinâmicos	61
4.6.6	Capacidade adsortiva em função do tempo de contato e estudos cinéticos	61
4.6.7	Capacidade adsortiva em função da concentração inicial de corante e isoterma de adsorção.....	61
4.6.8	Ensaio de dessorção e recuperação do material	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Caracterizações	62
5.1.1	Difratometria de raios X (DRX).....	62
5.1.2	Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	64
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG).....	66
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	69
5.1.5	Análise de potencial zeta	70
5.1.6	Área superficial e porosidade	71
5.2	Experimentos de adsorção com os materiais sintetizados frente ao corante Vermelho Congo	74
5.2.1	Capacidade máxima de adsorção dos materiais sintetizados e obtidos em diferentes temperaturas de calcinação	74
5.2.2	Efeito do pH na adsorção do corante Vermelho Congo	76
5.2.3	Efeito da temperatura na capacidade de adsorção	78
5.2.4	Efeito do tempo de contato adsorbato-adsorvente e estudos cinéticos.....	80
5.2.5	Efeito da concentração inicial do corante.....	84
5.2.6	Dessorção e recuperação do material adsorvente NiO300	89

5.2.7 Espectro na região do infravermelho do corante Vermelho Congo e do material NiO300 pré e pós adsorção.	90
5.2.8 Proposta de mecanismo de interação entre Vermelho Congo e NiO300	92
6.CONCLUSÃO.....	94
REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a manutenção da vida e desenvolvimento humano. As atividades industriais, como a têxtil, impactam diretamente na qualidade desse recurso, como um dos setores que mais consome e polui os corpos hídricos (LELLIS et al., 2019).

Os corantes têxteis largamente utilizados nesse ramo industrial atuam como agentes tóxicos, potencialmente mutagênicos e carcinogênicos quando despejados nos efluentes sem tratamento prévio, persistem como poluentes ambientais e se acumulam nas cadeias alimentares dos seres vivos através da biomagnificação, se tornando uma grande ameaça à saúde e ao equilíbrio do meio ambiente (BAYRAMOGLU; ALTINTAS; ARICA, 2009; VIKRANT et al., 2018; ZHU; CHEN; LOU, 2012).

Dentre os compostos mais prejudiciais, pode-se destacar o Vermelho Congo, um corante di-azo aniônico à base de benzidina que possui alta toxicidade ambiental e potencial de causar efeitos adversos no organismo, como o câncer. Apesar disso, é amplamente utilizado em alguns países até os dias atuais. Devido à complexa estrutura aromática, o composto citado é de difícil biodegradação, possuindo estabilidade físico-química, térmica e óptica (CHATTERJEE et al., 2009).

Portanto, há uma necessidade notável de desenvolvimento de processos e materiais que possam atuar na remoção dessas substâncias nocivas, como o Vermelho Congo, das águas residuais. Dentre as técnicas presentes na literatura, a adsorção é largamente citada, por sua simplicidade, alta eficiência e uma ampla gama de potenciais adsorventes (AFKHAMI; MOOSAVI, 2010). Além disso, em comparação com outras técnicas, a adsorção oferece várias vantagens na facilidade de desempenho e nenhuma geração de subprodutos prejudiciais durante o tratamento, podendo remover quase todos os tipos de poluentes, incluindo metais tóxicos, que não podem ser eliminados por outras técnicas, como a fotocatalise (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Vários materiais foram propostos na literatura no contexto de adsorção de corantes, como carvão ativado (AL-DEGS et al., 2008), zeólitas (KARADAG et al., 2007), cinzas volantes (DOGAR et al., 2020), e polímeros (ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018). No entanto, a maioria dos adsorventes convencionais apresenta algumas desvantagens como: cinética lenta de adsorção, baixa capacidade adsorptiva e baixa seletividade. Para esse efeito, materiais porosos como óxidos metálicos têm recebido atenção considerável, devido à possibilidade de modificações estruturais (ZHENG et al., 2017).

Os materiais em escala nanométrica, incluindo os óxidos, além de possuírem propriedades químicas e físicas promissoras para serem utilizados como adsorventes, permitem a modificação de parâmetros como morfologia, área superficial e porosidade, que impactam diretamente no resultado de suas aplicações (DAS et al., 2017; DONG et al., 2014).

Nessa perspectiva, o controle da temperatura de calcinação para formação de óxidos é crucial, uma vez que afeta diretamente parâmetros de cristalinidade, tamanho e composição de superfície, sendo necessária a estreita avaliação desse componente para fabricação de um bom material adsorvente (WANG et al., 2020a, 2020b).

Em termos de morfologia, destacam-se os nanomateriais bidimensionais, que estão sendo amplamente estudados para aplicações relacionadas à remoção de substâncias nocivas, como resultado da fabricação de estruturas ultrafinas que conferem uma superfície de adsorção altamente acessível (MA; SASAKI, 2010; ZHAO et al., 2019a). Uma alternativa ambientalmente amigável para a síntese de óxidos e outros nanomateriais de morfologia controlada é a utilização de métodos assistidos por micro-ondas, que podem produzir estruturas altamente porosas, possibilitando uma maior captação de componentes tóxicos (CHEN et al., 2011; HU et al., 2016; MAHDIZADEH; FARHADI; ZABARDASTI, 2017; YAN et al., 2019b).

Muitos óxidos de metal, como ZnO (ZAFAR et al., 2019), α -Fe₂O₃ (SATHEESH et al., 2016), NiO (ABUKHADRA et al., 2019), CuO (DARWISH; RASHAD; AL-AOH, 2019) e SnO₂ (ABDELKADER; NADJIA; ROSE-NOËLLE, 2016), foram reportados no contexto de adsorção de corantes, dentre eles, o NiO recebe grande atenção devido à sua relativa facilidade de preparação, alta estabilidade química, baixo custo e baixa toxicidade ambiental (PHASUK et al., 2018; YAO et al., 2015). Além da atuação na remoção de corantes, o NiO exhibe excelente desempenho em vários campos como: sensor de gás (ZITO et al., 2018), eletrodos químicos de supercapacitores (XIAO et al., 2016) e fotocatalisadores (HAIDER et al., 2019).

Destacam-se também, os resultados de remoção de corantes obtidos de nanofolhas ultrafinas de óxido de níquel (II) (NiO) e seu precursor hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)₂), estrutura favorável, essencialmente para espécies aniônicas, devido às cargas superficiais positivas em solução (CHENG et al., 2011; DONG et al., 2014; HU et al., 2016; SABOURI et al., 2020; YAN et al., 2019b; ZHENG et al., 2021).

Dessa maneira, considerando toda a problemática ambiental dos corantes orgânicos e a possibilidade da obtenção de nanoadsorventes funcionais utilizando compostos níquel como uma alternativa alta performance, a proposta deste trabalho resume-se na síntese de

nanofolhas de Ni(OH)_2 via método solvotérmico assistido por micro-ondas, obtenção NiO por meio da calcinação em diferentes temperaturas, caracterização das estruturas e avaliação do desempenho frente à remoção de Vermelho Congo de soluções aquosas pelo método de adsorção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O impacto ambiental dos corantes orgânicos

A poluição das águas, podendo ser causada por microrganismos, corantes orgânicos e metais tóxicos tem se tornado uma ameaça crescente ao meio ambiente desde as últimas décadas. Os efluentes gerados pelas atividades industriais, aliadas com o aumento populacional e urbanização contribuem diariamente para a deterioração dos corpos hídricos, devido aos compostos químicos presentes em suas águas residuais (HAO et al., 2018; WANG et al., 2020b).

Na perspectiva dos ramos industriais de grande relevância, a indústria têxtil está presente ao redor de todo o globo e gera cerca 1 trilhão de dólares anuais, contribuindo com 7% do total de exportações mundiais e empregando cerca de 35 milhões de trabalhadores. Apesar de sua considerável importância econômica, esse setor industrial é um dos maiores poluidores das águas e grande consumidor de produtos químicos tóxicos e combustíveis. Os principais danos causados pela indústria têxtil ao meio ambiente são aqueles decorrentes do lançamento de efluentes não tratados que normalmente constituem 80% do total de emissões produzidas por esta indústria (LELLIS et al., 2019). A maior atenção deve ser voltada à grande quantidade de compostos orgânicos presentes, especialmente os corantes (ORTS et al., 2018).

Estima-se que a quantidade de corantes produzidos mundialmente esteja em torno de 7×10^5 toneladas, dividida em mais de 100.000 compostos disponíveis, e que dessa produção cerca de 1–20% é liberada no meio ambiente, especialmente no sistema de água, durante o processo de tingimento (ANBIA; SALEHI, 2012).

Um dos grandes problemas gerados pela presença desses compostos orgânicos nas águas é a inibição da penetração da luz solar, reduzindo a taxa fotossintética e prejudicando a biota existente. Alguns tipos de corantes sintéticos são ainda essencialmente tóxicos e carcinogênicos (WANG et al., 2005).

Dentro da imensa classe de corantes sintéticos existentes, deve-se enfatizar que a classe dos corantes azo-reativos e altamente solúveis são os mais utilizados principalmente pelas suas cores vivas e brilhantes. Essa classe é caracterizada por ligações duplas nitrogênio-nitrogênio e grupos cromóforos associados (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Devido às suas características químicas, mesmo a presença em concentrações muito baixas ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$) nos efluentes é altamente prejudicial e indesejável. No entanto a remoção eficiente desses contaminantes é um grande desafio ambiental e há uma crescente busca por

um processo eficaz que seja compatível com as leis ambientais de tratamento e emissão de efluentes (LEE et al., 2006).

2.2 Estrutura e classificação de corantes

Os corantes naturais são utilizados pela humanidade desde os primórdios da civilização, tendo como fontes principais: plantas, insetos e moluscos. Somente a partir de 1856 com a descoberta do primeiro corante sintético, chamado mauveína, pelo químico britânico William Perkins, que a produção em larga escala de corantes sintéticos foi iniciada (GUPTA; SUHAS, 2009).

Atualmente há uma grande diversidade estrutural nessa classe de reagentes químicos, sendo as mais frequentes em escala industrial: azo, de enxofre, reativos, ácidos, básicos e diretos. Devido à alta solubilidade desses compostos, sua separação nas águas residuais é um fator impactante, que torna difícil a real remoção pelos processos convencionais (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; HASSAN; CARR, 2018).

Uma importante característica destes compostos é a absorção da energia eletromagnética no espectro visível (350-700 nm), além disso, em sua maioria são sintetizados a partir de derivados de petróleo e materiais terrosos. Devido ao grande número de compostos conhecidos, há também uma infinidade de processos de tingimento em diferentes tipos de substratos.

As moléculas dos corantes como um todo possuem sistemas de elétrons deslocalizados com ligações duplas conjugadas, chamadas de cromóforos, e grupos doadores e aceptores de elétrons, responsáveis pela intensificação da cor, chamados de auxocromos. A classificação desses compostos químicos ocorre por meio do comportamento químico e modos de aplicação ou de sua estrutura química, como exemplificado nas **Tabelas 1 e 2** (DECELLES, 1949; SELVARAJ et al., 2021).

Tabela 1. Classificação de corantes por grupos cromóforos.

CLASSE DE CORANTES	CROMOSFERAS	EXEMPLOS
Azo		Preto Reativo 5
Antraquinona		Azul Reativo 4
Indigóides		Acid Blue 71
Nitrosos		Verde ácido 1
Nitro		Amarelo ácido 24
Triarilmetano		Vermelho Básico 9

Fonte: Adaptado de ALI, 2010.

Tabela 2. Classificação de corantes por natureza química, substrato, método de aplicação e exemplos.

Classe	Substrato	Método de aplicação	Tipos Químicos
Ácido	Lã, náilon, seda, tintas, couro e papel	Banho neutro a ácido	Antraquinona, xanteno, azo (incluindo, nitroso, pré-metalizado), nitro e trifenilmetano
Básico	Tintas, papel, poliacrilonitrila, náilon tratado e poliéster	Banhos de corantes ácidos	Hemicianina, azo, cianina, diaza-hemicianina, azinadifenilmetano, xanteno, triarilmetano, acridina, antraquinona e oxazina
Direto	Nylon, rayon, papel, couro e algodão	Banho neutro ou levemente alcalino contendo eletrólito adicional	Ftalocianina, azo, oxazina e estilbeno
Dispersivo	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Através de dispersões aquosas finas concomitantes com modificações de temperatura ou pressão	Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro e estiril
Reativo	Lã, algodão, seda e náilon	O local reativo no corante reage com o grupo funcional na fibra através de modificação de temperatura e pH, gerando uma ligação covalente	Antraquinona, formazan, ftalocianina, azo, oxazina e básico
Enxofre	Rayon e algodão	Através de substrato aromático coberto com sulfeto de sódio e reoxidado em produtos sulfônicos insolúveis	Estruturas indeterminadas
Cuba	Lã e algodão	Solubilização em hidrogenossulfeto de sódio e reoxidação	Indigóides e antraquinona

Fonte: Adaptado de (YAGUB et al., 2014).

Na perspectiva da problemática ambiental causada pelos corantes em águas residuais, uma menção especial deve ser feita aos corantes têxteis do tipo azo. Nos processos de tingimento, de 15-50% das tinturas não aderem ao tecido e portanto são lançados em águas residuais, que em países em desenvolvimento, podem ser utilizadas para irrigação na agricultura (REHMAN et al., 2018).

2.2.1 Azo-corantes sintéticos

Por possuírem grande diversidade de cores e estruturas, os corantes azo representam 70% do total de corantes têxteis utilizados em todo o mundo (LANG et al., 2013). Como mostrado na **Tabela 1**, esses compostos são caracterizados pela ligação dupla $N=N$ e pertencem à classe dos compostos aromáticos heterocíclicos (SARATALE et al., 2011). A causa da preocupação ambiental se dá pela sua natureza xenobiótica, estabilidade e permanência em longo prazo nos corpos hídricos. Além do tingimento das águas, que prejudica os processos de fotossíntese desencadeando um desequilíbrio na biota existente, ocorrem alterações de natureza química, como pH e metabolização de compostos tóxicos, levando à morte de muitos organismos aquáticos (SELVARAJ et al., 2021).

A toxicidade acarreta também em problemas para a saúde humana, uma vez que o processo de bioacumulação através da cadeia alimentar, que transfere parte desses resíduos tóxicos para o corpo humano, pode causar hipertensão, distúrbios esporádicos e cólicas de efeito prolongado. Os corantes azo foram reconhecidos como carcinógenos na bexiga urinária humana e em animais em testes de laboratório. Devido à fácil inalação e alta solubilidade em água, podem ser rapidamente absorvidos pela pele, levando ao risco de alergias, irritação ocular e câncer.

Outras doenças potenciais já relatadas são: hepatocarcinoma, sarcoma esplênico, anomalias nucleares em testes em animais e também modificações cromossômicas em células de mamíferos (SEN et al., 2016; SOLÍS et al., 2012). Alguns corantes azo, aplicações e efeitos adversos são apresentados na **Tabela 3**.

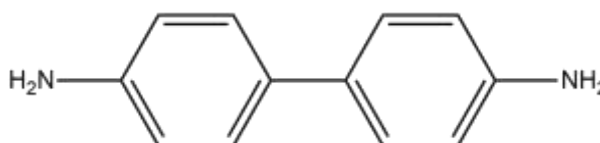
Tabela 3. Azo-corantes, aplicações e efeitos adversos.

Corante azo	Aplicação	Efeitos Adversos
Vermelho	Pode ser aplicado em fibras sintéticas e naturais, couro, papel e resinas de fenol-formaldeído	Câncer de bexiga urinária humana e tumores malignos em ratas e outros animais de laboratório
Vermelho Congo	Usado para tingir tecidos de algodão, indicador de pH e corante biológico	Tendo a benzidina como subproduto tem efeitos mutagênicos e carcinogênicos
Vermelho brilhante reativo	Amplamente utilizado nas indústrias têxteis, medicamentos, produtos de higiene pessoal (cosméticos, tintas para tatuagem, tintura de cabelo), corantes alimentícios e tintas para impressão	Contração muscular ou espasticidade, inibição da albumina sérica humana, alteração na função enzimática e proteica das células
Vermelho disperso	Usado na indústria de plásticos e têxtil para tingimento de polímeros, fibras sintéticas e materiais de espuma	Sonolência (atividade deprimida geral). Mutagênico para seres humanos e salmonela, afetando a atividade e a composição das comunidades microbianas
Azul direto 15	Mais utilizado para algodão, como cola de fibra de celulose, seda e rayon. Também utilizado para material biológico, filme de tingimento e aplicações de coloração biológica	Efeito mutagênico devido ao processo de redução e forte efeito cancerígeno
Verde Malaquita	Usado como corante em seda, couro, papel e como antimicrobiano na aquicultura	Carcinogênese, mutagênese, fraturas cromossômicas e toxicidade respiratória. Mudança significativa nos parâmetros bioquímicos do sangue para peixes e efeitos histopatológicos como lesão em tecidos de múltiplos órgãos
Ácido Violeta 7	Usado principalmente nas indústrias têxteis, juntamente com as indústrias de alimentos, papel e cosméticos	Alterações cromossômicas, inibição da atividade da acetilcolinesterase, peroxidação lipídica da membrana
Preto Reativo 5	Usado como tintura para tingir algodão e outras fibras celulósicas, lã e náilon	Restrição da eficiência do uso de nitrogênio por plantas, diminuição da atividade da uréase, mutagenicidade carcinogenicidade

Fonte: adaptado de SELVARAJ et al., 2021.

As aminas aromáticas, como a benzidina (**Figura 1**), são subprodutos da degradação de azo-corantes sintéticos com alto impacto no meio ambiente, por seu grande potencial carcinogênico. O Vermelho Congo pertencente à classe azo é facilmente metabolizado em benzidina, e a taxa de remoção desses materiais, durante a maioria dos tratamentos de efluentes ainda é muito baixa, tornando essencial a busca por técnicas eficientes para sua remoção das águas (AFKHAMI; MOOSAVI, 2010; MIANDAD et al., 2018).

Figura 1. Estrutura da Benzidina subproduto do Vermelho Congo.

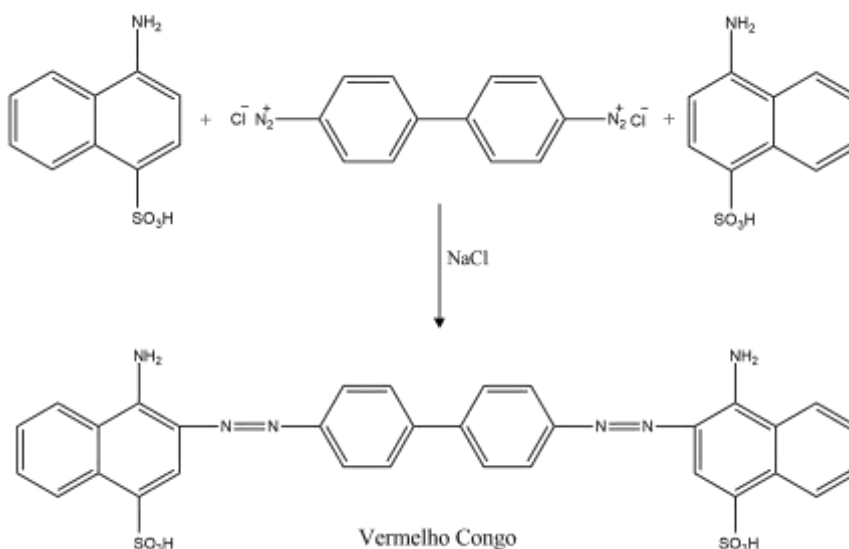


Fonte: Autora deste trabalho, 2020.

2.3 Corante Vermelho Congo

O composto químico Vermelho Congo (sal dissódico do ácido 1-naftalenossulfônico, 3,3' - (4,4'-bifenilenobis (azo)) bis (4-amino-)) é um corante diazo aniônico preparado pelo acoplamento de benzidina tetrazotizada com duas moléculas de ácido naftiônico, como mostrado na **Figura 2**. A amina aromática chamada de benzidina é o provável produto de metabolização deste corante e comprovadamente um composto altamente carcinogênico. Embora seu uso assim como de outros azo corantes tenham sido banidos em muitos países, em outros, ainda é amplamente utilizado (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016).

Figura 2. Reação de síntese para formação do corante sintético Vermelho Congo.



Fonte: Autora deste trabalho, 2020.

Este é o primeiro corante sintético capaz de tingir algodão diretamente, sem uma etapa adicional. Dado ao seu uso industrial extenso, vários segmentos da indústria podem gerar efluentes que contenham essa substância, como os têxteis, estamparia, tinturaria, borracha, plásticos e outros. Devido à sua estabilidade estrutural e propriedades físico-químicas descritas na **Tabela 4**, sua biodegradação não acontece de maneira eficiente, portanto, a remoção desse composto das águas residuais se torna necessária e a adsorção é uma opção vantajosa para esta função (CHENG et al., 2011).

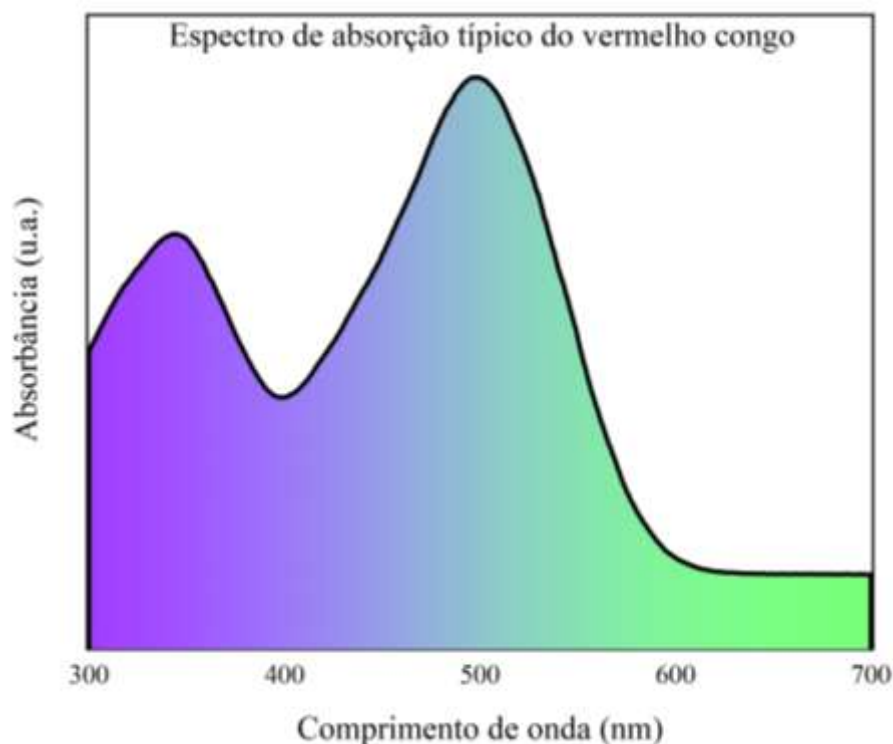
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do corante Vermelho Congo

Parâmetros	Atribuições
Classificação	Corantes Azo
Número CAS	573–58–0
Nomenclatura IUPAC	Sal dissódico do ácido 1-naftalenossulfônico, 3,3' - (4,4'-bifenilenobis (azo)) bis (4-amino-)
Sinônimos	CI 22120, Vermelho Congo 4B, Vermelho Cosmos, Algodão Vermelho B, Algodão Vermelho C, Vermelho Direto 28, Vermelho Direto R, Vermelho Direto Y
Massa Molecular	696,68 g.mol ⁻¹
Fórmula molecular	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Ponto de Fusão	> 360 °C
Faixa de viragem de pH	3,0-5,0
Solubilidade	Solúvel em água (6.97 mg.mL ⁻¹) e etanol; pouco solúvel em acetona; insolúvel em éter e xileno
UV-vis	Aproximadamente 235, 340 e 500 nm ($\lambda_{\text{máx}}$)

Fonte: Adaptado de APARECIDA; CUSTODIO, 2014; RAVAL; SHAH; SHAH, 2016; ZARE et al., 2015.

O espectro correspondente ao corante Vermelho Congo é evidenciado na **Figura 3**. Quando em condições alcalinas ou fracamente ácidas, o corante transmite coloração avermelhada. Já em condições fortemente ácidas, a absorção máxima se move para comprimentos de onda maiores, transmitindo a cor azul (YAKUPOVA et al., 2019).

Figura 3. Espectro de absorção do corante Vermelho Congo.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A faixa de viragem como descrito acima, ocorre no pH entre 3 e 5, com isso, sua estrutura sofre modificações de carga como mostrado na **Figura 4**. A transição do vermelho para o azul ocorre devido a uma transição $\pi-\pi^*$ do grupo azo após a protonação originando sua forma catiônica (TRAN et al., 2017).

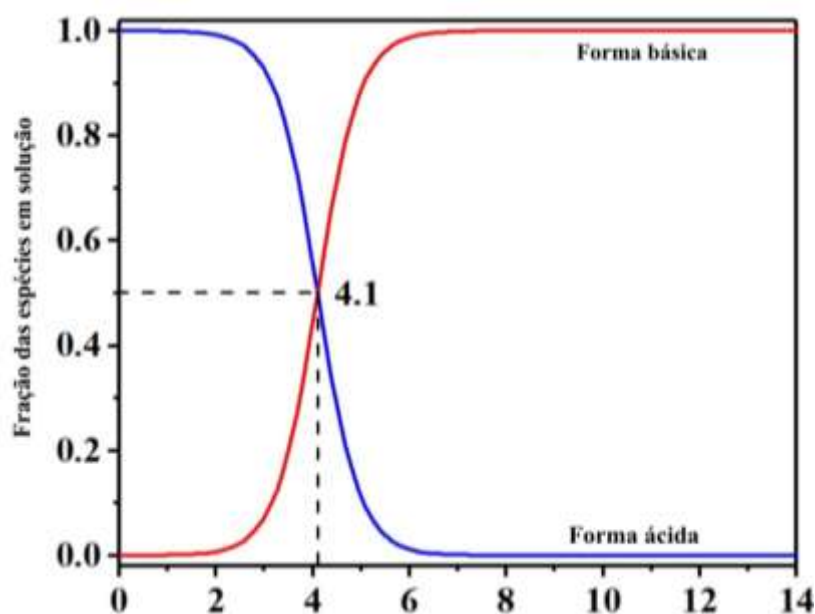
Figura 4. Estruturas do Vermelho Congo em condição básica e ácida



Fonte: adaptado de ZHENG et al., 2021.

Além disso, como mostrado pelo gráfico na **Figura 5** cada pH favorece a predominância de uma determinada espécie em solução. Com base em estudos de dinâmica molecular foi relatado que em soluções aquosas, orgânicas ou ácidas, o Vermelho Congo tende a formar sistemas supramoleculares semelhantes a micelas. Em meio ácido ocorrem interações hidrofóbicas intermoleculares entre os anéis aromáticos estruturais e a diminuição da repulsão de cargas devido à interação dos grupos amino protonados (carga positiva) e os grupos sulfônicos (carga negativa). Assim, a auto-associação é favorecida formando sistemas de agregados (AL-THABAITI et al., 2016; SPÓLNIK et al., 2007).

Figura 5. Fração das diferentes espécies de Vermelho Congo em função do pH.



Fonte: adaptado de ZHENG et al., 2021.

2.3.1 Métodos de remoção de Vermelho Congo das águas residuais

Algumas técnicas foram exploradas como solução para remoção de Vermelho Congo das águas residuais, como separação por membrana, biodegradação, fotodegradação, coagulação e adsorção (ZHENG et al., 2021). Em muitos trabalhos científicos foi relatada a viabilidade do uso de adsorventes de baixo custo derivados de resíduos sólidos industriais, subprodutos agrícolas e bioadsorventes como precursores (YAGUB et al., 2014). Ademais, vários adsorventes convencionais como carvão ativado, argilas, nanomateriais de silício e óxidos de metal foram estudados para a remoção de corantes das águas residuais (LEI et al., 2017).

Cada técnica reportada na literatura apresenta suas próprias limitações e vantagens que irão determinar a real viabilidade de cada processo aplicado. Alguns fatores limitantes são: a natureza dos corantes, composição e concentração de águas residuais, periculosidade dos efluentes, manuseio, custos de operação e subprodutos formados. Muitas vezes é necessária a combinação de técnicas para garantir a total remoção dos poluentes (SELVARAJ et al., 2021).

2.4 Adsorção

Dentre as técnicas presentes na literatura, a adsorção é um dos processos mais eficazes para tratamento avançado de águas residuais empregados principalmente pelas indústrias para reduzir os perigosos poluentes presentes nos seus efluentes (YAGUB et al., 2014). É ainda reconhecida como um meio viável devido sua facilidade de operação, custo-benefício atraente, facilidade na recuperação, reutilização do adsorvente e ausência de poluição secundária (LEI et al., 2017).

2.4.1 Contexto histórico de desenvolvimento do método

Fenômenos associados aos processos adsorptivos são conhecidos desde a antiguidade. Há registros da utilização de carvão vegetal para redução de minérios de cobre, zinco e estanho na fabricação de bronze e para fins medicinais como forma de redução de odores no Egito desde 1500 a.C. Posteriormente, houve relatos do uso de carvão vegetal como tratamento de enfermidades, afecções e purificação de água (DĄBROWSKI, 2001).

Contudo, o termo adsorção só foi introduzido em 1881 por Heinrich Kayser (ROBENS, 1994) assim como as palavras ‘isotérmica e curva isotérmica’ e alguns conceitos teóricos, utilizados como base até os dias atuais. Após esse marco, inúmeras outras descobertas foram realizadas ainda no século 18, como as primeiras medições calorimétricas relacionadas ao calor de adsorção (CHAPPUIS, 1883).

A partir do século 19, etapas importantes ocorreram para o desenvolvimento científico dos processos de adsorção. Os acontecimentos mais relevantes estão listados na **Tabela 5**.

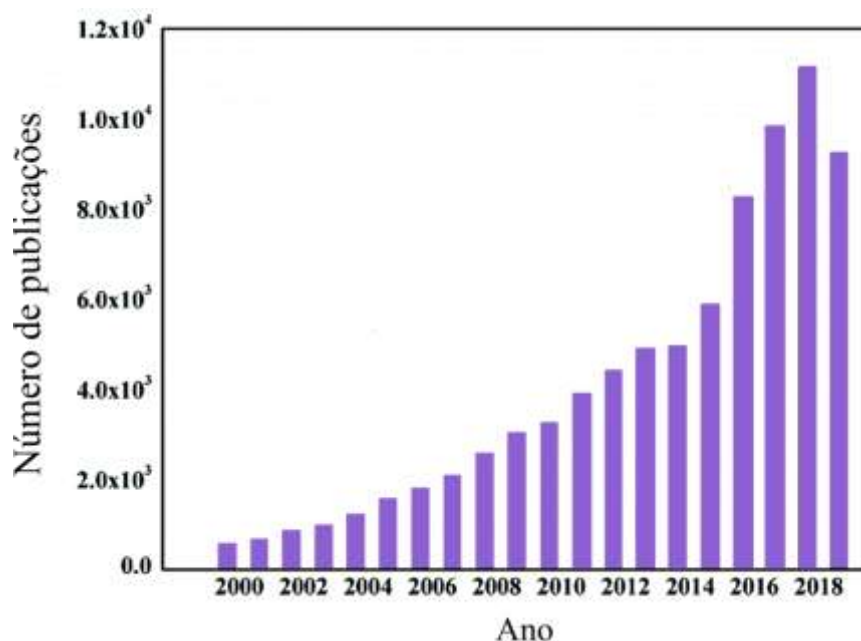
Tabela 5. Cronologia experimental da ciência de adsorção a partir de 1900.

1901	von Ostreyko	Definiu a base para o desenvolvimento comercial de carvões ativados através de processos que envolvem a incorporação de metais nos materiais carbonáceos e a oxidação suave de materiais carbonizados com dióxido de carbono ou vapor em temperaturas elevadas
------	--------------	--

1903	Tswett	Descobriu o fenômeno da adsorção seletiva, durante a separação de clorofila e outros compostos por meio de silicatos. Introduziu o termo: “coluna sólido-líquido” do processo de cromatografia de adsorção. Esta descoberta foi o início de uma nova técnica analítica e a abertura para o campo das ciências de superfície
1904	Dewar	Encontrou adsorção seletiva do oxigênio quando na mistura com nitrogênio durante a absorção por carvão
1909	McBain	Propôs o termo 'absorção' de hidrogênio para determinar um processo mais lento pelo carbono do que a adsorção. Ele também definiu o sufixo 'sorção' para ambos os fenômenos
1911		Fundação da fábrica “NORIT” em Amsterdã, uma das mais avançadas na fabricação internacional de carvão ativado
1911		Um protótipo para destilação de madeira e fabricação de carbonos ativados foi construída na Polônia
1915	Zelinsky	Surgimento da necessidade de equipamentos de proteção para o trato respiratório contra de agentes tóxicos da primeira guerra. O Professor Zelinsky da Universidade de Moscou foi o primeiro a sugerir e aplicar o uso de carbonos ativos como meio de adsorção de gás em máscaras
1941	Martin e Synge	Introdução da partição sólido-líquido de cromatografia nas práticas de laboratório, tanto na forma de coluna quanto na planar
1956	Barrer e Breck	Inventou o método da síntese de zeólitas. No mesmo ano a produção em escala comercial de zeólitas foi iniciada pela Norte American Linde Company

Fonte: Adaptado de DĄBROWSKI, 2001.

Desde então, as perspectivas futuras de adequação dos processos adsorptivos para uma série de resoluções de problemas ambientais e da sociedade foram surgindo e a área de pesquisa foi se amplificando. O número de estudos publicados com o enfoque em adsorção como método de tratamento de água tem aumentado constantemente desde os anos 2000, indicando um crescente interesse nessa área. Na **Figura 6** é possível acompanhar essa evolução a partir dessa época.

Figura 6. Crescimento anual de publicações em adsorção.

Fonte: Adaptado de WANG et al., 2020a.

Dentre os inúmeros trabalhos publicados é possível concluir que a adsorção desempenha um papel significativo em diversas áreas como no controle e remediação de problemas ambientais, sistemas de suporte à vida como a melhoria de qualidade do ar e até mesmo recuperação de substâncias úteis já descartadas no meio ambiente. Os processos adsorptivos de maneira geral são bons candidatos para inúmeras funções, principalmente as de purificação e separação de substâncias em virtude de características de seu funcionamento como alta confiabilidade, independência da gravidade, flexibilidade de aplicação e regenerabilidade (DĄBROWSKI, 2001).

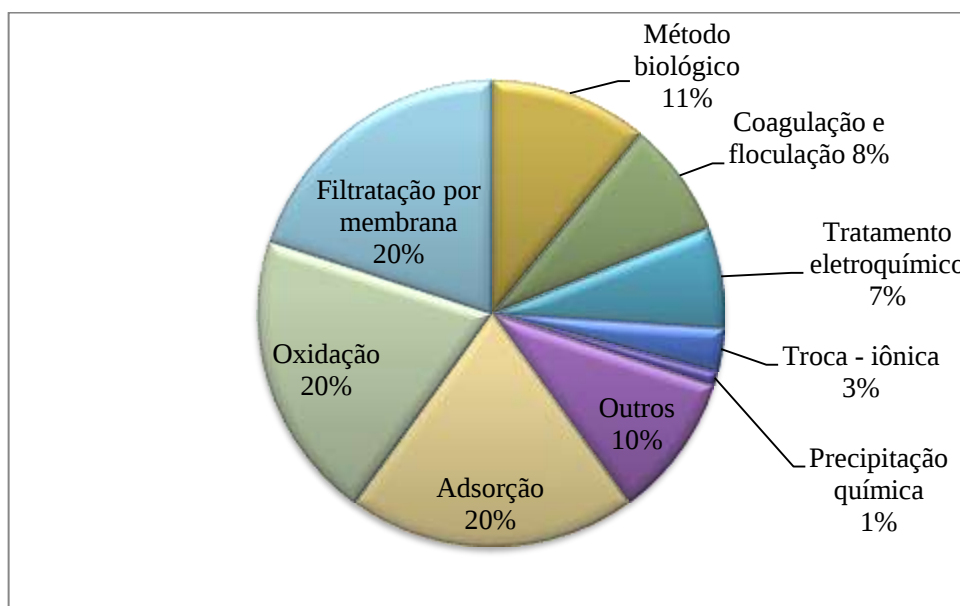
2.4.2 Metodologia de adsorção para tratamento de água

A preocupação com o aumento da demanda por água potável vem crescendo conjuntamente com o aumento populacional. Estima-se que a demanda por água ideal para consumo aumente 64 bilhões de metros cúbicos a cada ano e até 2025, quase 1,8 bilhões de pessoas conviverão com a escassez de recursos hídricos. Milhões de pessoas, em sua maioria dos países da Ásia, América Central e do Sul e África já não possuem acesso à água potável. Seguindo-se os fatos apresentados é irrefutável a necessidade das pesquisas em recursos hídricos, tratamentos e qualidade que se tornaram grandes temas de políticas públicas (DAS et al., 2017).

Diversas técnicas para tratamento de água baseadas em diversos princípios físicos, químicos e biológicos foram desenvolvidos ao longo dos anos, incluindo: processos

oxidativos avançados em fotocatalise (RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011), filtração por membrana (ZHAO et al., 2020), métodos biológicos (VARJANI et al., 2020) e adsorção (ZAFAR et al., 2019). Na **Figura 7** é possível comparar diferentes técnicas e sua relevância no campo de pesquisa dos últimos cinco anos conforme as porcentagens no número de publicações.

Figura 7. Comparação entre publicações para diferentes métodos de tratamento de água.



Fonte: adaptado de WANG et al., 2020a.

Como mostrado, a filtração por membrana, oxidação e adsorção tem recebido considerável atenção nos últimos cinco anos devido à sua eficácia na purificação de efluentes. Porém, existem desvantagens acerca dos métodos citados. A filtração por membrana depende de altos custos de fabricação além de baixa tolerância para modificações bruscas de pressão e temperatura (MAHMOUD et al., 2015). Já o processo de oxidação geralmente envolve o uso de luz ultravioleta ou fontes oxidantes e os procedimentos operacionais são complexos para utilização em larga escala (HOLKAR et al., 2016).

Portanto, a adsorção possui notável relevância para estes estudos, principalmente porque oferece flexibilidade no projeto e na operação e por atender requisitos rigorosos de qualidade no tratamento de efluentes (WANG et al., 2020a). Além disso, sua ampla aplicação é muito vantajosa, uma vez que a mesma técnica pode ser utilizada para remover diferentes tipos de poluentes modificando-se as características dos materiais aplicados (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

Na lógica das problemáticas ambientais, a remoção de contaminantes tóxicos gerados pelas indústrias têxteis anteriormente citados, se torna um interessante meio de exploração científica, uma vez que os compostos presentes nesse tipo de efluentes propõem condições desafiadoras devido à ampla gama de compostos existentes e suas variedades estruturais (HYNES et al., 2020).

Os compostos orgânicos são liberados por processos industriais principalmente em países em desenvolvimento, assim é importante centrar os esforços em técnicas de baixo custo e alta eficiência, dentre as muitas desenvolvidas, a adsorção é considerada um dos métodos mais indicados por se adequar as exigências citadas (PHAM et al., 2020).

Para maior entendimento do funcionamento dos processos de remoção de poluentes e garantia de eficiência no método, é necessário o conhecimento das etapas que compõem um processo adsorptivo, seus mecanismos e fatores de influência.

2.4.3 O processo de adsorção

Por definição, a adsorção é uma técnica físico-química de superfície, que envolve a transferência de massa de uma substância, também chamada de adsorbato, que pode estar na fase líquida ou gasosa, para uma interface sólida que é o material adsorvente. Isso ocorre como resultado de uma força de atração geral. Essa técnica pode ser classificada de duas maneiras principais: como sorção física (não covalente) ou sorção química (covalente) (DAS et al., 2017; YAGUB et al., 2014).

A adsorção química ou quimissorção envolve troca de elétrons entre sítios específicos da superfície do adsorvente com as moléculas do adsorbato. Como resultado, são formadas ligações químicas geralmente covalentes ou iônicas e por isso, possui caráter irreversível. Já na fisissorção ou adsorção física não há troca de elétrons e as atrações intermoleculares se estabelecem entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente por meio de forças de van der Waals, ligações de hidrogênio ou interação dipolo-dipolo. Pode ainda, por conta de suas interações mais fracas, ser reversível (KOUMANOVA; ALLEN, 2005).

Além disso, é importante ressaltar que em alguns sistemas de adsorção há a ocorrência das chamadas interações eletrostáticas ou trocas-iônicas, um método estequiométrico que mantém o sistema eletricamente neutro através de forças de atração de coulomb entre íons e grupos funcionais carregados (ZHENG et al., 2021).

A adsorção pode ocorrer em diferentes interfaces, porém, o foco deste trabalho são sistemas de adsorção líquido-sólido, aplicados ao tratamento de água. Nesse tipo de sistema, o mecanismo geral ocorre em quatro etapas principais:

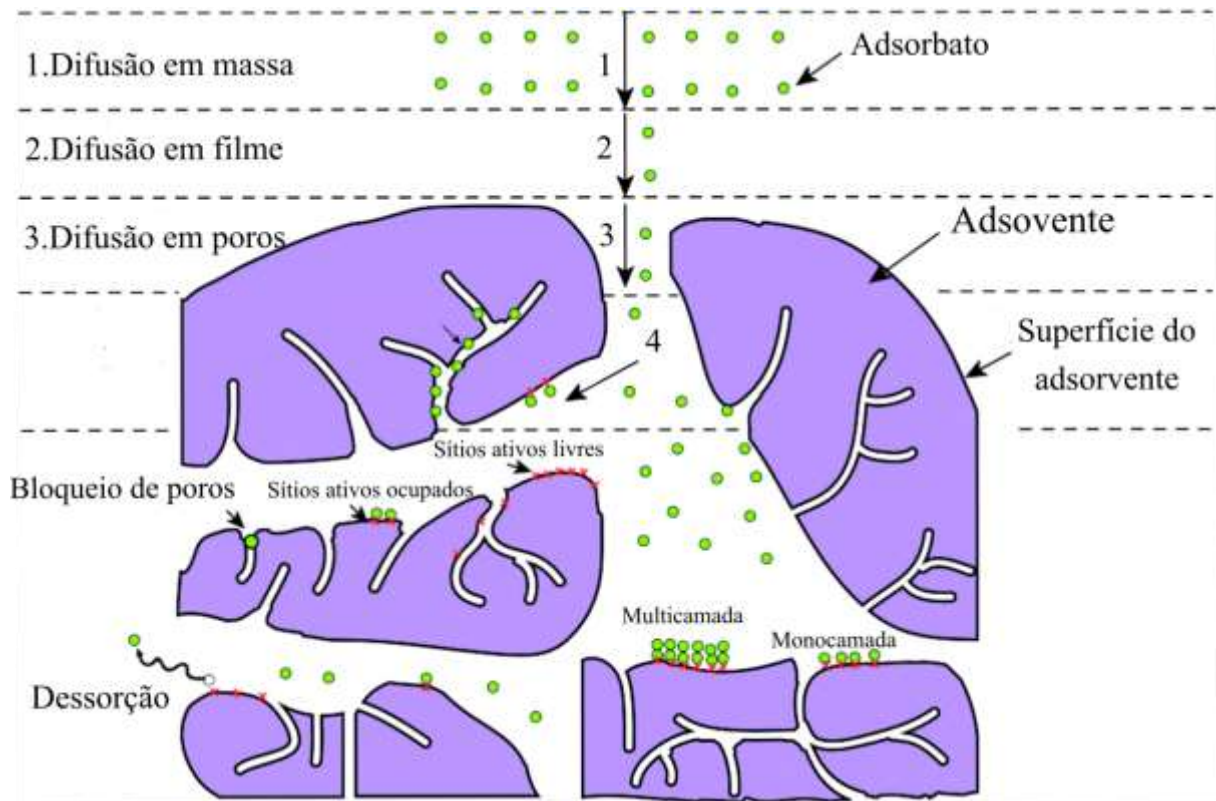
- 1) Transporte das moléculas de adsorbato da fase líquida para a camada limite circundante ao adsorvente, também chamada de difusão em massa, o qual é afetado pela concentração do adsorbato.
- 2) A próxima etapa é frequentemente chamada de difusão em filme e consiste no transporte do adsorbato da camada circundante até a superfície externa do adsorvente. Esta fase é dependente da natureza das moléculas do poluente.
- 3) Ocorrida a etapa de transporte até a camada exterior do adsorvente, acontece a difusão de poros, que é o transporte do adsorbato para o interior do adsorvente através dos poros do material.
- 4) Por fim, ocorre a interação física e/ou química nos sítios ativos entre o poluente e o material adsorvente.

O primeiro estágio descrito torna-se quase imperceptível quando a solução em estudo é submetida à agitação constante, uma vez que a resistência na transferência de massa é facilmente superada. A taxa de difusão das moléculas de adsorbato através dos poros é dependente de vários fatores como concentração da solução, área superficial externa, estrutura e distribuição dos poros do adsorvente, bem como do tamanho e estrutura das moléculas de adsorbato.

O processo de adsorção das moléculas do poluente na superfície do material de um adsorvente pode ocorrer em monocamadas ou em camadas múltiplas. Geralmente, nos processos de adsorção química, somente uma monocamada de moléculas de adsorbato é formada. Já na fisiossorção tem-se o empilhamento e constituição de multicamadas de moléculas devido às forças de interação (TRAN et al., 2017).

Do ponto de vista cinético, todos os estágios desta técnica constituem um processo dinâmico, pois íons ou moléculas são continuamente adsorvidos e dessorvidos na interface com o adsorvente, quando não há mudança estatística na quantidade dessas espécies no meio reacional, atinge-se o equilíbrio de adsorção (WANG et al., 2020a). Na **Figura 8** estão resumidos todos os fenômenos descritos nesta seção.

Figura 8. Esquema do processo de adsorção líquido-sólido.



Fonte: adaptado de WANG et al., 2020a.

2.5 Parâmetros que afetam o processo adsorativo

Fatores como pH, temperatura, tempo de contato e concentração, podem afetar os sistemas de interface sólido-líquido, portanto é importante considerar os efeitos desses parâmetros para a otimização dessas condições e consequentemente obter uma melhora nos resultados experimentais (YAGUB et al., 2014).

2.5.1 Efeito do pH

O pH é um dos fatores mais importantes para ser avaliado em um processo adsorativo. A variação deste parâmetro pode modificar a característica dos sítios ativos do material adsorvente, suas propriedades de superfície, grau de ionização das moléculas dos poluentes e podendo interferir também nas interações eletrostáticas entre as espécies (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009; TANHAEI et al., 2015; WANG et al., 2020a).

A capacidade de adsorção relacionada ao tipo de centros ativos podem ser indicadas pelo valor pH pzc (ponto carga zero) e normalmente este valor é correlacionado com as propriedades eletrocinéticas da superfície do material. Em diversos trabalhos anteriores é indicado que a adsorção de corantes catiônicos é favorecida quando o valor de $\text{pH} > \text{pH pzc}$,

enquanto que para corantes aniônicos, um valor de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ é mais favorável, pois a superfície torna-se carregada positivamente (YAGUB et al., 2014).

2.5.2 Efeito da temperatura

A temperatura é um indicador da natureza da adsorção em termos de reações exotérmicas ou endotérmicas. Se há um aumento na capacidade de adsorção em maiores temperaturas a adsorção nesse sistema é um processo endotérmico. O que é dado possivelmente pelo crescimento no grau de liberdade e movimentação das moléculas do contaminante. Por outro lado, se a capacidade adsorptiva aumenta com menores temperaturas, têm-se um processo exotérmico. Nesse caso, a diferença na temperatura pode indicar uma diminuição das forças adsorptivas entre material e adsorbato (SALLEH et al., 2011).

2.5.3 Efeito da concentração inicial do corante

A taxa de remoção do corante está intrinsicamente ligada à sua concentração inicial em solução e com a quantidade de locais disponíveis na superfície do material. Em termos gerais, a porcentagem de remoção do contaminante diminui com o aumento da concentração inicial do corante, muito provavelmente pela rápida saturação dos sítios ativos. Porém, em termos de capacidade adsorptiva, uma maior concentração inicial indicará valores maiores de capacidade que pode ser devido à alta força motriz de transferência de massa (BULUT; AYDIN, 2006).

Para o presente trabalho esse parâmetro é de suma importância uma vez que as águas residuais têxteis geralmente contêm alta concentração de corantes e é necessário traçar o perfil do material em estudo para melhor avaliação dos resultados (SALLEH et al., 2011).

2.5.4 Tempo de contato

É um fator essencial de avaliação de potencial do processo estudado, uma vez que quanto mais rápido o equilíbrio pode ser atingido, uma quantidade significativa de lotes de tratamento pode ser feita em menor período. Normalmente, a capacidade de adsorção cresce nos períodos iniciais de contato, devido à grande disponibilidade de sítios ativos do adsorvente. À medida que os locais disponíveis do material vão sendo ocupados por moléculas de contaminantes, a quantidade de adsorção tende a diminuir gradualmente até atingir o equilíbrio (WANG et al., 2020a).

2.6 Avaliação dos processos de adsorção

A adsorção é uma técnica frequentemente estudada como uma ferramenta potencial de purificação de água e efluentes industriais. Em geral, os trabalhos nesse campo relatam

resultados experimentais sobre capacidade de adsorção de solutos até o equilíbrio, isotermas e modelos cinéticos para o entendimento do perfil de adsorção (SIMONIN, 2016).

2.6.1 Capacidade adsortiva e porcentagem de remoção do contaminante

O desempenho de adsorção, ou capacidade adsortiva de um material, pode ser expresso como a quantidade de analito adsorvido até o equilíbrio (q_e) ou através da porcentagem de adsorbato removido (VOLESKY, 2007). Assim, a quantidade de corante Vermelho Congo adsorvida pelo material até o equilíbrio (q_e) é calculada em mg.g^{-1} por meio da equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que C_0 é a concentração inicial de Vermelho Congo na solução, C_e é a concentração do corante (mg.L^{-1}) no equilíbrio, V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g) utilizado em cada amostra. Já a porcentagem de remoção é determinada pela equação (TRAN et al., 2017):

$$\%r = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Para validação dos resultados e cálculo de erros existem alguns parâmetros para escolha do melhor ajuste de dados em relação aos resultados experimentais. A utilização da análise do coeficiente de correlação linear de regressão R^2 é amplamente utilizada na literatura. Além disso, para cálculos cinéticos, pode-se utilizar a análise SEQ(%) que é a verificação por meio da soma dos erros quadrados, para a correta análise de dados. A equação utilizada nesse caso se dá por:

$$\text{SEQ} (\%) = \frac{\sqrt{\sum (q_e \text{ exp} - q_e \text{ calc})^2}}{n} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde n é o número de pontos dados no experimento. Quanto maior o valor obtido de R^2 e menor o valor de SEQ (%) melhor será o ajuste (DONG et al., 2019; YAGUB et al., 2014).

2.6.2 Modelos cinéticos de interpretação de dados

A quantidade de Vermelho Congo adsorvida em função do tempo (q_t) pode ser calculada por meio da equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

Na qual, C_0 é a concentração inicial de Vermelho Congo em mg.L^{-1} na solução, C_t é a concentração de analito em mg.L^{-1} em função do tempo, V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g) (ZHENG et al., 2017).

Vários modelos cinéticos foram criados para explicar os fenômenos de adsorção em diferentes tipos de interfaces experimentais. Os mais comuns encontrados na literatura são os modelos de Pseudo-primeira ordem (PPO) e Pseudo-segunda ordem (PSO) (WANG; GUO, 2020). O modelo PPO foi proposto pela primeira vez por Lagergren em 1898. Esse modelo assume que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração da solução e ao número de sítios ativos do sólido. Assim, a cinética dos modelos de PPO é representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \text{ (Equação 5)}$$

Por meio da linearização da equação é possível obter uma relação linear de $\log(q_e - q_t)$ versus t e obter o valor de k_1 pelo coeficiente angular, e $\log q_e$ pela intersecção. Para isso, temos que:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \text{ (Equação 6)}$$

Nas quais q_e e q_t são em quantidades adsorvidas em mg.g^{-1} e k_1 (min^{-1}) representa a constante dos modelos de Pseudo-primeira ordem.

Para descrever a cinética de processos adsorptivos envolvendo forças de ligação foi desenvolvido o modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO). Nesse caso, a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvida na superfície do material e da quantidade de adsorbato captado até o equilíbrio. Assim temos:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \text{ (Equação 7)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{ (Equação 8)}$$

Modificando esta relação para sua forma linear como na equação acima é possível obter um gráfico de t/q_t versus t e onde os valores de k_2 e q_e podem ser calculados pela intersecção e inclinação da reta respectivamente.

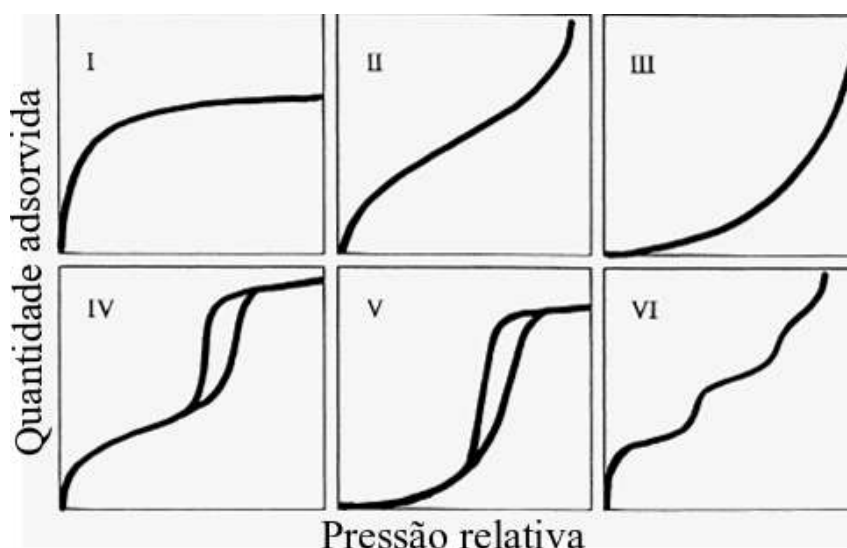
Nas quais q_e e q_t (mg.g^{-1}), k_1 (min^{-1}) representam a constante do modelo de pseudo-primeira ordem, e k_2 (min.g.mg^{-1}) representa a constante do modelo de Pseudo-segunda ordem (CARVALHO, 2010; CHENG et al., 2011; ZHENG et al., 2017).

2.6.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é um conceito fundamental nesse campo científico. Representa a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase líquida em temperatura constante. A correta interpretação dos dados obtidos das isotermas pode ser feita utilizando-se equações matemáticas derivadas das suposições e observações experimentais relativas ao modelo físico dos sistemas de adsorção (DĄBROWSKI, 2001).

A análise de um equilíbrio de adsorção parte da classificação da isoterma obtida. A classificação é importante, pois permite a melhor modelagem dos mecanismos que envolvem o processo adsorptivo. A versão do esquema de classificação IUPAC prevê seis tipos de isotermas que estão ilustradas na **Figura 9**.

Figura 9. Classificação de isotermas IUPAC.



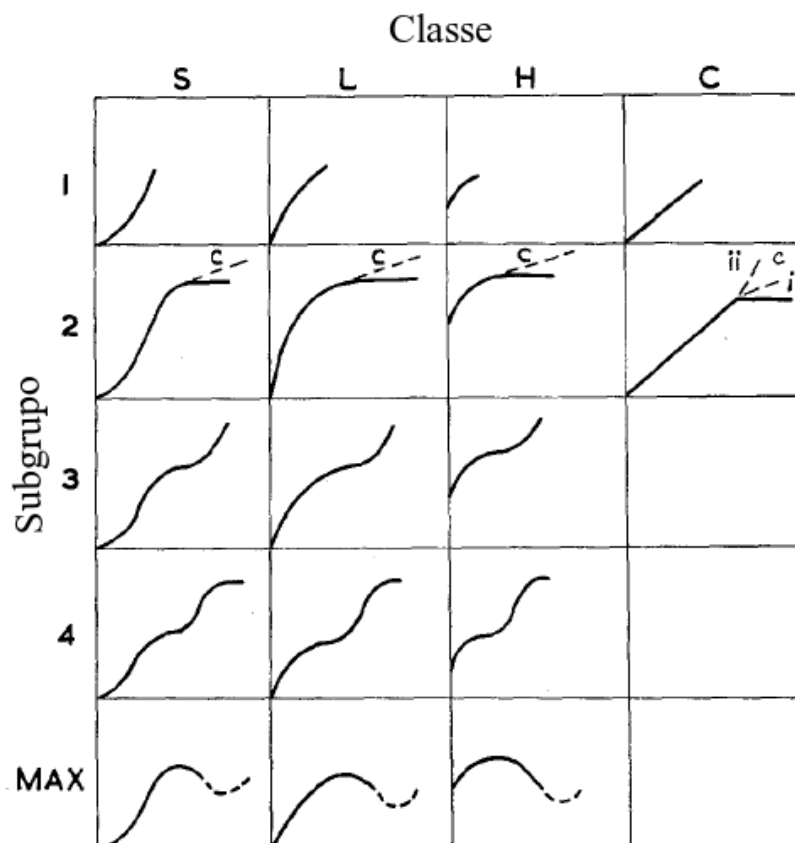
Fonte: Adaptado de DONOHUE; ARANOVICH, 1998.

Nessa classificação a isoterma do tipo I possui um valor limite e geralmente é utilizada para descrever a adsorção em materiais microporosos. Os tipos II e III descrevem a adsorção em adsorventes macroporosos. Tipos IV e V representam adsorção mono e multicamadas mais condensação capilar. O tipo VI, que não foi incluído na classificação de Brunauer, ilustra que as isotermas de adsorção podem ter uma ou mais etapas (DONOHUE; ARANOVICH, 1998).

Devido à inconsistência quando ocorre a transposição para um modelo líquido-sólido, utilizam-se outras classificações de isotermas conjuntamente. O modelo de Guiles, leva em

consideração as inclinações e curvaturas iniciais, como mostrado na **Figura 10**, ele possui quatro tipos de classificação com respectivos subgrupos.

Figura 10. Classificação de isothermas segundo Guiles.



Fonte: Adaptado de (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Em baixas concentrações, as isothermas do tipo S têm uma forma côncava. Ambas as isothermas H e L são convexas, mas, a primeira atinge valores altos e a segunda permanece constante, indicando que a sorção nas isothermas do tipo H aumenta em concentrações menores de solução. As isothermas do tipo C são descritas por uma sorção de forma constante.

Os subgrupos são definidos pelo comportamento de sorção em altas concentrações. O subgrupo 1 não mostra nenhum platô, que vai aparecer no subgrupo 2. O subgrupo 3 tem um ponto de inflexão devido à mudança de um platô para uma forma côncava. Dois platôs são característicos das isothermas do subgrupo 4. Por fim, o subgrupo max é definido pela existência de um máximo (GILES; SMITH; HUITSON, 1974; HINZ, 2001).

Para interpretação teórica e melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo adsorptivo, há na literatura diversos modelos que propõem diferentes interpretações de dados, sendo os mais comuns o modelo de Langmuir e o de Freundlich.

I) Isoterma de Langmuir

No modelo de isoterma de Langmuir é pressuposto que a superfície adsorvente do material é homogênea e possui um número fixo de locais para adsorção, ou seja, todos os sítios ativos de adsorção são idênticos para todas as moléculas de adsorbato. Esse modelo, também é conhecido como “modelo em monocamada” uma vez que considera que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e que somente uma molécula se ligaria em um sítio ativo específico e não havendo empilhamentos de moléculas de poluente (TRAN et al., 2017). A equação de Langmuir e sua respectiva forma linearizada são descritas pelas seguintes expressões:

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \text{ (Equação 10)}$$

Onde, q_e é a quantidade de corante adsorvida no tempo de equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do corante em solução (mg.L^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg.g^{-1}) e K_L (L.mg^{-1}) é a constante relacionada à afinidade entre as espécies de adsorvente e adsorbato. A partir do gráfico C_e/q_e versus C_e é possível obter o valor de q_m e o valor de K_L através da inclinação e intersecção dos valores do gráfico, respectivamente. Para um bom adsorvente é interessante um alto valor de ambos dos fatores, indicando alta capacidade adsorptiva (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008; TRAN et al., 2017).

Quando os dados experimentais se ajustam ao modelo de Langmuir, é essencial o cálculo do fator de separação (R_L) também chamado de parâmetro de equilíbrio definido por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \text{ (Equação 11)}$$

Onde K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir e C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato. Como uma constante adimensional, o parâmetro R_L , indica se o processo de adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L > 1$) (TRAN et al., 2017; ZHENG et al., 2017).

II) Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção multicamadas ou modelo de Freundlich descreve o processo de adsorção como não ideal, considerando que o material adsorvente possui superfície heterogênea e, portanto, os locais ativos não são idênticos energeticamente, além disso, pressupõe que na interação entre as moléculas de contaminante haveriam interações que

permitiriam o surgimento de várias camadas de adsorção (ZHENG et al., 2017). Assim temos a seguinte expressão:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \text{ (Equação 12)}$$

A forma linearizada de Freundlich pode ser expressa como:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \text{ (Equação 13)}$$

Onde q_e é a quantidade de metal adsorvido até o tempo de equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do corante em solução (mg.L^{-1}), $K_F ((\text{mg.g}^{-1}) / (\text{mg.L}^{-1})^n)$ é constante de Freundlich e n (adimensional) é o parâmetro de intensidade de Freundlich, que indica a magnitude da força motriz de adsorção e o fator de heterogeneidade de superfície. O gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ é utilizado para a determinação indiretamente de K_F e $1/n$ por meio da intersecção e inclinação da reta respectivamente. Assim como nos modelos cinéticos, o coeficiente de correlação de regressão linear R^2 permite uma indicação quanto a qual modelo o conjunto de dados melhor se ajusta (FOO; HAMEED, 2010; KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008; TRAN et al., 2017).

2.6.4 Termodinâmica da adsorção

O estudo da termodinâmica dos processos adsorptivos desempenha um papel importante na compreensão completa dos mecanismos envolvidos. Por meio dos dados obtidos por esse estudo é possível estabelecer, entre outras conclusões, qual é o mecanismo predominante de adsorção (químico ou físico). A partir da variação da capacidade adsorptiva em diferentes temperaturas de trabalho e após o equilíbrio do adsorptivo ser atingido, os parâmetros termodinâmicos de Gibbs (ΔG°), alteração da entalpia (ΔH°) e alteração da entropia (ΔS°) podem ser calculados. Assim, é possível identificar um processo endo ou exotérmico, sua espontaneidade e a relação com a temperatura (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). Os valores referentes aos parâmetros termodinâmicos podem ser calculados por meio das equações de Van't Hoff como se segue:

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \text{ (Equação 14)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \text{ (Equação 15)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (Equação 16)}$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T (K) é a temperatura utilizada e $K_d (\text{L.mol}^{-1})$ é o coeficiente de distribuição em diferentes níveis de temperatura. Para obtenção do K_d utiliza-se a capacidade adsorptiva na temperatura estudada (q_e) em mg.g^{-1} e a concentração de corante remanescente em solução após o equilíbrio (C_e) em mg.L^{-1} . A mudança de energia de Gibbs é um fator que determina a espontaneidade do processo de adsorção, quanto mais negativo e maior é o valor obtido de um valor negativo de ΔG° , mais favorável energeticamente é a reação.

Os parâmetros de variação de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) do processo adsorptivo podem ser calculados partir da relação descrita na **Equação 16**, onde T (K) representa a temperatura do sistema, $\Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ e $\Delta S^\circ (\text{J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ plotando-se um gráfico $\Delta G^\circ \times T$, os valores de ΔH° e ΔS° são dados pelo intercepto e inclinação do gráfico, respectivamente. O valor de ΔH° obtido reflete a natureza endotérmica ou exotérmica da interação adsorvente-adsorbato, e também pode conferir informações acerca da natureza química ou física predominante no processo adsorptivo. Por fim, magnitude e o sinal de ΔS° desempenham um papel contribuinte em refletir se a organização do adsorbato na interface sólido-solução durante o processo de adsorção se torna menos aleatória ($\Delta S^\circ < 0$) ou mais aleatória ($\Delta S^\circ > 0$) (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008; ZHANG et al., 2018).

2.6.5 Recuperação e reutilização do material adsorvente

A regeneração de um adsorvente e sua capacidade de dessorção também são fatores relevantes para avaliação de desempenho. Existem na literatura diversos métodos propostos para essa técnica, que variam conforme as características do material empregado e do adsorbato testado. Existem três tipos de métodos distintos citados na literatura que são regeneração térmica, química ou eletroquímica (WANG et al., 2020a).

A reciclagem de adsorventes à base de níquel que são utilizados para adsorção de Vermelho Congo é realizada principalmente pelo método térmico e químico (ou eluição), uma vez que o Vermelho Congo é um composto orgânico que se decompõe em altas temperaturas, o recozimento do material é muito efetivo para renovação dos adsorventes com alta estabilidade térmica. Sendo o Vermelho Congo uma espécie aniônica, os métodos de eluição também podem ser empregados utilizando-se soluções alcalinas como hidróxido de sódio ou solventes orgânicos como metanol, etanol e acetona para a dessorção (ZHENG et al., 2021).

2.7 Materiais adsorventes no tratamento de águas residuais

A eficiência dos métodos de adsorção para tratamento de água é afetada pela natureza e tipo do adsorvente. Durante as últimas décadas, materiais orgânicos e inorgânicos foram preparados e modificados para aplicação na remoção de corantes (VAKILI et al., 2014; ZHOU et al., 2019). Alguns deles comumente citados estão listados abaixo:

Argilas e zeólitas

São importantes materiais, como aluminossilicatos, que são estruturados em camadas, possuem estrutura microporosa e grande área superficial, podendo ser encontrados naturalmente ou sintetizados em laboratório. Seu mecanismo de adsorção advém dos íons de superfície que podem absorver cátions e ânions das moléculas dos contaminantes através de adsorção ou troca iônica, além disso, são materiais de baixo custo e com baixa toxicidade. Embora tenham diversas vantagens, esses materiais possuem algumas limitações como a necessidade de tratamentos ácidos e modificações com surfactantes para modificação dos íons de superfície.

Resíduos sólidos agrícolas

Essa é uma classe muito atraente para uso na remoção de compostos tóxicos, pois são muito abundantes e baratos. Em diversas pesquisas foram estudados materiais como: serragem, cascas e bagaços de diversos produtos. Geralmente essa classe é rica em celulose, hemicelulose e lignina, contendo vários grupos orgânicos ativos na superfície que podem fazer ligações de hidrogênio, complexar e trocar íons com os contaminantes (GUPTA; SUHAS, 2009; ZHOU et al., 2019).

Resíduos Industriais

Além da utilização de resíduos agrícolas, é possível o aproveitamento de descartes industriais para estudo desta técnica. Um bom exemplo é o uso das cinzas volantes, produzidas em grandes quantidades por usinas termelétricas que foi indicada como uma boa alternativa para remoção de corantes, no entanto, sua própria composição pode conter metais pesados o que necessita de controle rígido em suas aplicações alternativas. O mecanismo de adsorção está ligado à atração molecular devido sua porosidade e área superficial.

A lama vermelha, outro exemplo de subproduto industrial aplicável à remediação ambiental, contém hidróxidos de metal insolúveis e outros sais, podendo ser utilizada na adsorção de corantes por meio de troca iônica.

Nanomateriais

A aplicação da nanotecnologia vem abrangendo diversas áreas do conhecimento científico e tecnológico. Uma gama de materiais nanoestruturados foi sintetizada para

aplicação em remoção de substâncias de efluentes industriais, como nanotubos de carbono, grafeno, óxidos metálicos, bionanomateriais e estruturas orgânicas de metal (GUPTA; SUHAS, 2009; ZHOU et al., 2019).

2.8 Adsorventes em nanoescala para remoção de corantes

Com o advento da nanotecnologia, vários materiais foram sintetizados na escala nanométrica e testados para melhorar o desempenho das tecnologias convencionais de tratamento de resíduos. Devido às suas dimensões, os nanomateriais possuem propriedades interessantes como: alta área superficial, dissolução rápida, efeito de confinamento quântico, ressonância plasmônica e alta taxa de sorção, além disso, processos de remoção de contaminantes se tornam menos dependentes de um grande aparato instrumental (DAS et al., 2017; RAY; SHIPLEY, 2015).

Com a descoberta dos nanomateriais, originaram-se muitas propriedades físico-químicas de materiais que não eram possíveis na fase ‘bulk’, o que ampliou as vantagens para suas aplicações em muitos campos da ciência, especialmente na remoção de corantes e metais tóxicos. Diversos materiais como nanotubos e nanofibras de carbono, derivados de grafeno, nanopartículas de metal e óxido de metal e nanopolímeros exibem características dependentes do tamanho, que podem afetar sua reatividade química, bem como suas propriedades mecânicas e térmicas (CHENAB et al., 2020; DAS et al., 2017; RAY; SHIPLEY, 2015).

Os nanomateriais para adsorção comumente encontrados na literatura, podem ser agrupados segundo sua composição química e funcionalização de superfície. Segundo (CHANNEGOWDA, 2020) os nanoadsorventes podem ser categorizados como mostrado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Classificação de nanoadsorventes.

Tipo de Nanoadsorvente	Exemplos
Metálicos	Nanopartículas de ouro, prata, níquel, platina
De óxidos metálicos	ZnO, MgO, CaO, TiO ₂ , CuO, SnO, NiO, MnO ₂
Óxidos com propriedades magnéticas	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , (CoFe ₂ O ₄), (NiFe ₂ O ₄), (MnFe ₂ O ₄), zinco (ZnFe ₂ O ₄) e cobre (CuFe ₂ O ₄)
Carbonáceos	Nanotubos e nanopartículas de carbono, grafeno
De silício	Nanotubos, nanopartículas e nanofolhas

Fonte: Adaptado de CHANNEGOWDA, 2020.

2.8.1 Óxidos metálicos como nanoadsorventes

Os óxidos metálicos, essencialmente os nanoestruturados, atendem aos critérios de bons adsorventes em potencial. Ao modificar seus parâmetros de síntese é possível obter alta área de superfície, alta relação superfície-volume e grupos funcionais de interação, que conseguem captar moléculas e íons de metais pesados e corantes, possuindo alto potencial para tratamento de água (KUMAR et al., 2013).

2.8.2 Mecanismos de interação para adsorção de contaminantes em óxidos metálicos

Essa classe de materiais pode interagir com uma variedade de poluentes devido aos seus abundantes locais ativos na superfície. Dada a imensa gama de possíveis analitos, óxidos metálicos adsorventes e seus vários mecanismos de interação, é importante estabelecer um modelo geral de interações e mecanismos, para que haja otimização e maior viabilidade nos processos propostos (WANG et al., 2020a).

Os principais mecanismos físicos de interação dos poluentes com a classe de nanoadsorventes de óxidos são:

- a) Preenchimento de poros: também chamada de adsorção seletiva por tamanho, é o mecanismo de adsorção mais comum para os adsorventes porosos. Os macro e mesoporos ficam saturados durante o período inicial de interação com o adsorbato, e os microporos podem levar até semanas para serem totalmente preenchidos devido à maior resistência à difusão. Além disso, contaminantes podem ser mais facilmente removidos por adsorventes com forma de poros e espaçamento interno mais compatível com o tamanho de molécula a ser adsorvida (LOGANATHAN et al., 2014; SURESH KUMAR et al., 2019).
- b) Interação eletrostática: Ocorre através de cargas opostas entre poluentes e adsorventes, podendo ser chamada de forças de Coulomb. As superfícies dos óxidos metálicos estão cobertas de grupos hidroxila que podem ocasionar essas atrações de carga (MEHTA; MAZUMDAR; SINGH, 2015).
- c) Ligação de hidrogênio: Ocorre quando os materiais adsorventes possuem abundantes grupos funcionais na superfície como (OH⁻), (SH⁻), (-COOH), (-SO₃H), (-POH), (-NH₂) na sua constituição, promovendo ligações com o adsorbato mais forte do que nas interações de van der Waals (JIANG et al., 2015; WANG et al., 2020a).

Além dos fenômenos físicos de interação há uma série de possíveis interações químicas decorrentes no processo de adsorção com óxidos metálicos. São elas:

- a) Troca íon-ligante: Neste processo, os poluentes passam a substituir os ligantes de superfície do material através da formação de complexos. Esse processo tem sido relatado como uma via de remoção dominante na remoção de poluentes aniônicos (WANG et al., 2020a; ZHU et al., 2015).
- b) Interação ácido-base de Lewis: Em solução ácida, os sítios ativos dos óxidos metálicos são facilmente protonados, tornando-se ácidos fracos de Lewis, que podem atuar como aceptadores de elétrons. Em poluentes com íons fosfato e fluoreto, por exemplo, formam-se bases fracas de Lewis que podem doar elétrons. Assim, existem interações ácido-base entre sítios ativos e poluentes específicos (WANG et al., 2020a; ZHU; TAO; PAN, 2010).

2.8.3 Propriedades de estrutura essenciais de nanoadsorventes

Segundo CRINI, 2008, um adsorvente ideal para remoção de corantes sintéticos deve possuir as seguintes propriedades: alta área superficial específica, porosidade com adequação de tamanho e volume, boa relação custo benefício, opção de regenerabilidade, baixa toxicidade e alta seletividade. Evidenciando assim, grandes desafios para esse campo científico (CRINI; BADOT, 2008).

O requisito mais importante para um bom adsorvente é uma grande interface de adsorção, que está relacionada essencialmente com sua área total disponível. Como descrito anteriormente em outras sessões deste trabalho, partículas menores, principalmente em nanoescala, geralmente exibem cinética de adsorção mais rápida devido à menor resistência às etapas de difusão (GATOO et al., 2014; WU; ZHAO, 2011).

Embora tamanho e área sejam parâmetros frequentemente relacionados, as propriedades de poros são igualmente relevantes para produção de materiais de alta área disponível e capacidade adsorptiva pois, acredita-se que a acessibilidade do adsorbato às superfícies internas seja um fator essencial para melhoria de desempenho (SUN et al., 2016).

A morfologia dos nanoadsorventes também possui um desempenho muito significativo em suas propriedades, afetando principalmente o seu comportamento frente as aplicações ambientais e remoção de compostos. Diversas morfologias foram projetadas como resultado do controle rígido do equilíbrio entre a energia das cargas polares, área de superfície e deformação elástica, levando ao aumento de suas aplicações quando comparados aos convencionais (EL-SAYED, 2020).

2.9 Adequação dos processos de síntese para fabricação de nanoadsorventes de óxidos metálicos e parâmetro de estrutura

O controle morfológico de nanoestruturas para adequar suas propriedades físicas e químicas a uma determinada função, se tornou uma questão fundamental da nanociência. Diversos tipos de estratégias de síntese foram desenvolvidos para manipular as condições de estrutura dos materiais, corroborando para diversos avanços nesta área (POLSHETTIWAR; BARUWATI; VARMA, 2009)

O tamanho de partícula e da área superficial desempenham papéis fundamentais nas duas interações. Uma diminuição no tamanho dos materiais, porém, resulta em um aumento exponencial na energia de superfície na sua área em relação ao volume, tornando-a muito reativa consigo mesma e com os componentes de um sistema, resultando numa tendência à agregação das nanopartículas e, com a junção de partículas, sua eficiência de adsorção é reduzida (GATTO et al., 2014). Portanto, o ajuste dessas características de tamanho de estrutura é fundamental para a síntese de um adsorvente com bom desempenho (WANG et al., 2020a).

Por meio do refinamento de técnicas como microscopia, espectroscopia e modelagem computacional, aplicadas ao sistema de superfície, alcançou-se o controle sobre a síntese de novos materiais, controle de suas morfologias e estudo de suas estruturas até o nível atômico o que é essencial para remoção de contaminantes com alta eficiência (BARCARO; FORTUNELLI, 2019; WANG et al., 2020a).

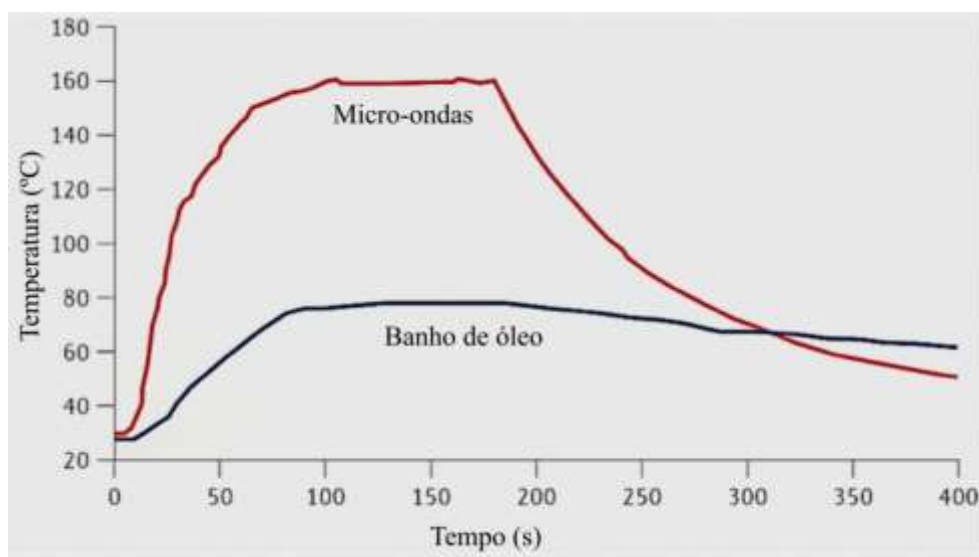
2.9.1 Síntese assistida por micro-ondas

No contexto de preparação de óxidos metálicos nanométricos, vários métodos químicos e físicos podem ser utilizados como: deposição química de vapor, deposição por laser pulsado, método hidrotérmico, sol-gel, micro-emulsão e outros. As abordagens de síntese de processos úmidos são mais interessantes pois geralmente possuem menos etapas e menores temperaturas, entretanto, é necessário um longo tempo de síntese para obtenção de produtos.

O processamento auxiliado por micro-ondas atraiu muita atenção nesse sentido, por promover maior taxa de síntese, maior aquecimento em relação aos métodos úmidos tradicionais e conseqüentemente menor tempo, uma vez que há a penetração das micro-ondas no recipiente reacional, ocorrendo o fornecimento de energia e geração de calor resultando em um aquecimento volumétrico. A capacidade de elevar a temperatura de uma reação bem acima do ponto de ebulição do solvente aumenta a sua velocidade em quase 100 vezes,

concluindo-as em poucos minutos e até mesmo, segundos (MIRZAEI; NERI, 2016). Na **Figura 11** é possível evidenciar a diferença entre o perfil de temperatura de uma reação sob aquecimento de micro-ondas e aquecimento convencional em óleo.

Figura 11. Comparação entre a temperatura alcançada nos processos de síntese por método convencional e micro-ondas.



Fonte: adaptado de MIRZAEI; NERI, 2016.

Isso acontece, porque a radiação de micro-ondas é uma forma eletromagnética de energia com faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz com comprimentos de onda entre 1mm e 1m. Assim os materiais absorvem a energia eletromagnética volumetricamente e ocorre a transformação em calor. Nos métodos convencionais, entretanto, o calor é transferido entre objetos pelos mecanismos de condução, radiação e convecção, onde a parte externa do material é aquecida e o calor move-se para o interior. No aquecimento de micro-ondas, o calor é gerado pela vibração molecular do material que aquece consequentemente todo o volume. Além das vantagens já citadas com esse método é possível ter: processos aprimorados de difusão, consumo reduzido de energia e propriedades físicas e mecânicas aprimoradas, simplicidade e menores riscos ambientais (OGHBAEI; MIRZAEI, 2010).

Em termos de avaliação de produtos, os rendimentos costumam ser mais altos e podem levar à síntese de materiais em menor escala de tamanho com estreita distribuição e alta pureza (MIRZAEI; NERI, 2016). Além disso, a química de micro-ondas tem sido amplamente aplicada na síntese de nanomateriais de alta qualidade e com alto potencial por meio da síntese verde (POLSHETTIWAR; BARUWATI; VARMA, 2009).

No contexto de adequação de morfologia, materiais 2D (ultrafinos) como nanoplacas e nanofolhas têm atraído amplo interesse na remoção de poluentes por possuírem muitos locais ativos, dada sua área superficial aumentada, canais de transferência de difusão de massa e estrutura robusta e estável, porém, a síntese de materiais 2D ultrafinos ainda é um desafio em grande escala. O aquecimento auxiliado por micro-ondas, nesse caso, atua como uma abordagem ambientalmente amigável para a síntese desses materiais, diminuindo custos e gastos de energia no processo tornando-se uma abordagem promissora para preparação de nanofolhas de óxidos de metais de transição e outros (HU et al., 2016; YAN et al., 2019a).

2.9.2 Materiais de morfologia 2D

Até a síntese do grafeno, a existência de materiais bidimensionais (2D) era desconsiderada na ciência, pois não se acreditava na possibilidade de síntese e isolamento dessas estruturas devido instabilidades termodinâmicas. No entanto, a pouco mais de 10 anos Novoselov e Geim demonstraram a possibilidade de exfoliação de materiais, obtendo camadas únicas e estáveis de grafeno (DERVIN; DIONYSIOU; PILLAI, 2016).

Desde então, uma crescente atenção tem sido dada à síntese de novos materiais 2D (ultrafinos) e suas aplicações em diversos sistemas. Suas características como espessura de apenas alguns átomos, alta porcentagem de espécies na superfície, propriedades eletrônicas ópticas e mecânicas únicas e sítios ativos altamente eficientes, abriram espaço para muitas aplicações, incluindo as áreas de controle e remediação de problemas ambientais (DI et al., 2018; ZHU et al., 2014).

Reduzindo a espessura dos materiais, suas estruturas atômicas sofrem distorções no número de coordenação, ângulo e comprimento de ligação, grau de desordem nos átomos de superfície e formação de defeitos. Como consequência, os materiais 2D podem exibir propriedades distintas dos seus precursores 3D (DI et al., 2018).

Trazendo esses conhecimentos para a aplicação em sistemas de adsorção, temos que a maioria dos corantes orgânicos é resistente ao calor, degradação química e fotodegradação, portanto numerosos trabalhos foram realizados para estudar o potencial de remoção destes compostos utilizando-se de nanofolhas ultrafinas. Os mecanismos de adsorção obtidos foram diversos, como preenchimento de poros, ligações de hidrogênio com os poluentes, interações π - π e interações eletrostáticas, obtendo porcentagens máximas de remoção em diversos estudos de caso (ZHAO et al., 2019a).

2.9.3 Temperatura de calcinação

Por fim, a temperatura de calcinação é um fator determinante durante a síntese dos materiais, afetando a cristalinidade, tamanho de partícula, porosidade, morfologia e a composição de superfície dos óxidos metálicos e estruturas nanométricas. Além disso, conforme a temperatura utilizada é maior, o tamanho e distribuição dos poros podem ser alterados, prejudicando ou auxiliando o processo adsorptivo. Em um estudo realizado sobre impacto de temperatura de calcinação de aluminas mesoporosas a amostra de temperatura mais baixa apresentou maior capacidade de adsorção devido à maior área de superfície e menor tamanho de poro (WANG et al., 2020a).

Um dos propósitos da calcinação nos processos de síntese é a eliminação de componentes indesejados no material, como: orgânicos, ligantes, ânions e cátions voláteis. Uma temperatura elevada geralmente é necessária para aumentar a resistência do material final, porém, sem seu controle rígido, altas temperaturas podem reduzir a sua atividade colapsando a estrutura inicial e agregando partículas, causando limitações na difusão de poros (CHEN; LIN; SHIUE, 1988).

No trabalho de OH et al., 2007 a temperatura de calcinação de alguns óxidos foram estudadas e observou-se grandes diferenças no produto final obtido, incluindo morfologia, tamanho de cristalito e propriedades eletroquímicas aplicadas. A partir da análise de DRX verificou-se o aumento linear do tamanho de cristalito até obter um produto constante. Assim, foi possível identificar ótimas temperaturas de trabalho para cada resultado desejado, evidenciando a importância do rígido controle e conhecimento deste parâmetro nos processos de síntese, de modo a otimizar a estrutura do material estudado.

2.10 Materiais à base de níquel

Materiais à base de níquel têm sido intensamente investigados e avaliados para diversas aplicações. Sua gama possibilidades está relacionada à sua estabilidade térmica e química em vários eletrólitos, protocolos simples de fabricação, baixo custo e baixa toxicidade ambiental de seus óxidos e hidróxidos.

Como um importante elemento de metal de transição, o níquel exibe propriedades físico-químicas interessantes, como ferromagnetismo à temperatura ambiente e boa resistência a corrosão, permitindo seu uso em uma ampla gama de aplicações, incluindo armazenamento de energia, sensores ambientais, catálise e adsorção (CHENG et al., 2011; ZHANG et al., 2019; ZHENG et al., 2021).

2.10.1 Hidróxido de níquel (II)

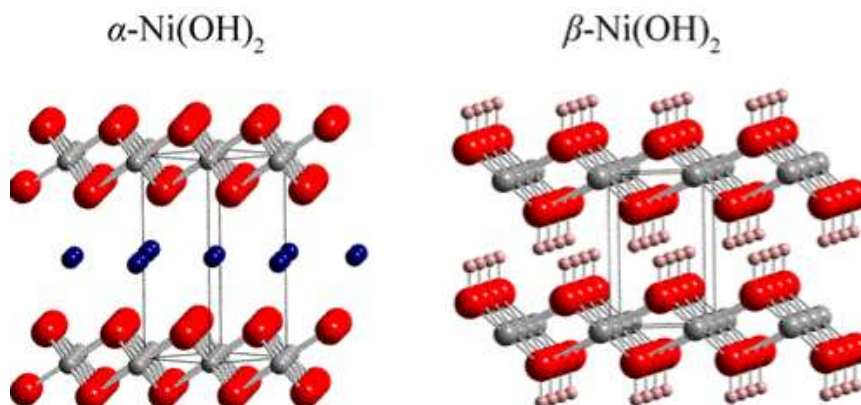
Desde o século XX que o hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) tem sido explorado para tecnologias de eletrodos de baterias recarregáveis e supercapacitores devido suas características eletroquímicas. Atualmente, materiais feitos com Ni(OH)_2 estão sendo explorados para uma diversidade de aplicações práticas, como fotocatalise (CAI et al., 2014), eletrocatalise (YAN et al., 2019a) e adsorção (CHENG et al., 2011) e recentemente, nanofolhas hexagonais ultrafinas de hidróxido de níquel foram sintetizadas por esfoliação em camadas ou reação eletroquímica simples (MOTAHARI et al., 2014).

O hidróxido de níquel possui dois polimorfos que são: $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Como uma fase deficiente em hidroxila, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ geralmente apresenta uma estrutura semelhante à hidrotalcita na qual ânions e/ou moléculas de água intercalam-se nas camadas intermediárias para neutralizar as camadas carregadas positivamente. O grau de hidratação do polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, varia na faixa de $0,41 \leq x \leq 0,7$. As moléculas de água intersticiais não ocupam lugares fixos e tem liberdade para movimentação dentro do plano, atuando também como uma “cola amorfa” que mantem as camadas de Ni(OH)_2 unidas (HALL et al., 2015b).

$\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é uma fase mais estável do que $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, exibindo assim uma estrutura em camadas semelhante à brucita de empacotamento hexagonal fechado (HALL et al., 2015a; ZHENG et al., 2021). Devido às características estruturais o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ exibe um espaço interlamelar maior ($d = \sim 7,0 \text{ \AA}$) e melhor sintonia estrutural do que $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ($d = \sim 4,6 \text{ \AA}$). Além disso, os ânions intercamadas em $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ podem influenciar muito sua microestrutura, espaço interlamelar e comportamento eletroquímico como materiais eletroativos para baterias recarregáveis à base de níquel alcalino e supercapacitores (YAO et al., 2021).

Em termos de adsorção de corantes aniônicos, o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é mais favorável do que $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ devido à sua estrutura em camadas com carga positiva. Além disso, o Ni(OH)_2 geralmente apresenta uma morfologia em flocos ou folha devido à estrutura em camadas de seus polimorfos. As estruturas dos cristais polimorfos estão apresentadas na **Figura 12** a seguir (ZHENG et al., 2021).

Figura 12. Comparação estrutural dos cristais polimorfos alfa e beta do hidróxido de níquel.



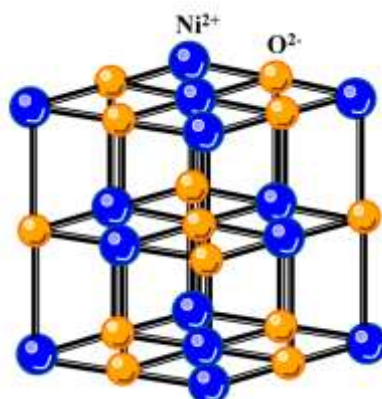
Legenda: na representação esquemática da fase α -Ni(OH)₂, as pequenas esferas em cinza representam os íons Ni²⁺, as grandes esferas vermelhas grupos OH⁻ e em azul a representação das moléculas de H₂O. Na estrutura ao lado, as esferas cinzas representam os íons Ni²⁺, as grandes esferas vermelhas O₂²⁻ e as pequenas esferas em rosa íons H⁺.

Fonte: adaptado de E et al., 2016.

2.10.2 Óxido de níquel (II)

O NiO tem uma estrutura cúbica (**Figura 13**), com um parâmetro de rede de 4,17Å, semelhante aos cristais de NaCl, com ocupação octaédrica de Ni²⁺ e O²⁻. O NiO estequiométrico é isolante elétrico, porém em seu formato sintetizado ganha um caráter semicondutor do tipo p (possui vacâncias em sua estrutura que propiciam a movimentação de elétrons) com largo “gap” de banda (3.6 – 3.8 eV). É um óxido de metal de transição que possui notável estabilidade eletroquímica, bem como propriedades óticas, elétricas e magnéticas interessantes(YI et al., 2020). Métodos hidrotérmicos também têm sido usados na preparação de seu hidróxido precursor, oferecendo vantagens como alta pureza, simplicidade, variação de nanoestruturas, partículas menores e mais coerentes (MOTAHARI et al., 2014).

Figura 13. Modelo estrutural cúbico do cristal de NiO.



Fonte: DIAO et al., 2020.

Nanoestruturas de NiO com tamanhos controlados e boa dispersão têm várias aplicações no campo científico, como produção de filmes, materiais magnéticos, cerâmica, catalisadores heterogêneos, baterias alcalinas e oxidação e adsorção de compostos orgânicos (DARWISH; RASHAD; AL-AOH, 2019).

2.10.3 Materiais de hidróxido e óxido de níquel para adsorção

Os óxidos e hidróxidos de metal insolúveis são uma classe importante de compostos que realizam trocas-iônicas de íons. Em uma solução aquosa, a superfície desses compostos se torna hidroxilada, e esses grupos hidroxilas promovem o desenvolvimento de cargas elétricas superficiais. O ponto carga zero (pH pzc) é o pH da suspensão onde a carga líquida na superfície do óxido ou hidróxido insolúvel é igual a zero. No campo da ciência ambiental, o ‘pzc’ determina a facilidade com que um substrato pode adsorver íons potencialmente prejudiciais. Dados da literatura mostram que uma amostra particular de um material não possui um valor fixo de pzc, mas uma tendência. Tanto óxido como hidróxido de níquel possuem pH PZC acima de 8, o que significa que em ambiente circunneutro (pH entre 6 e 8) as partículas adquirem carga superficial positiva o que é uma característica essencial para remoção de compostos aniônicos (MAHMOOD et al., 2011; ZHENG et al., 2021).

Materiais a base de níquel como óxidos e hidróxidos já foram aplicados em estudos de adsorção em diversos trabalhos para remoção de metais pesados e corantes. Mostrando alta capacidade de remoção de cromo (WANG et al., 2020b), azul de metileno (RONG et al., 2015), alaranjado de metila (DARWISH; RASHAD; AL-AOH, 2019) e Vermelho Congo (CHENG et al., 2011).

O desempenho da técnica de adsorção para adsorção do corante Vermelho Congo está relacionado a fatores de estrutura, morfologia, área e carga superficial e afinidade intrínseca dos materiais. Considerando que as moléculas deste corante são carregadas negativamente em soluções aquosas, os materiais adsorventes com cargas positivas são vantajosos para a sua adsorção. Em diversos estudos as nanofolhas de hidróxido de óxido de níquel exibiram uma capacidade de adsorção elevada quando comparadas com outras morfologias (ZHENG et al., 2021).

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar como a capacidade de adsorção do NiO bidimensional é afetada com a alteração na temperatura de calcinação de seu hidróxido precursor (α -Ni(OH)₂) frente ao corante aniônico Vermelho Congo. Para isto, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Síntese dos adsorventes via método solvotérmico assistindo por micro-ondas.
- Determinação do material com maior capacidade adsortiva e maior porcentagem de remoção em relação ao corante proposto.
- Determinação das condições ideais de adsorção para o sistema variando-se os parâmetros de pH, temperatura, tempo e concentração.
- Análise de dados a partir de modelos matemáticos para a compreensão de parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de isoterma, para proposição de um mecanismo de adsorção.

4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes

- Nitrato de níquel (II) hexaidratado ($\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) $\geq 98,5\%$ - Sigma- Aldrich;
- Uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 99,0 – 100,5% - Sigma Aldrich;
- Etilenoglicol ($\text{CH}_4(\text{OH})_2$) $> 99\%$ - Sigma Aldrich;
- Álcool Etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 93,8 INPM - Synth;
- Água Deionizada Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega^{-1}$ Millipore);
- Corante Vermelho Congo (C.I. 22120);

4.2 Equipamentos

- .Aparato assistido por micro-ondas para síntese hidrotérmica, patente nº PI0815393 operado à frequência de 2,45 GHz e 800W de potência - Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMatSus), UNESP – São José do Rio Preto.
- Espectrofotômetro UV-Vis da marca Biochrom, modelo Libra S60 – Laboratório Didático de Química Analítica, Físico-Química e Orgânica, UNESP - São José do Rio Preto.
- Incubadora (shaker) com agitação orbital da marca Marconi - Laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia (LBN), UNESP – São José do Rio Preto.
- Estufa a vácuo, da marca Marconi, modelo MA 030/12, na temperatura de 50°C e -600 mmHg de pressão - Laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia (LBN), UNESP – São José do Rio Preto.
- Difratorômetro de raios X (DRX) da marca Rigaku, modelo Mini Flex 300– Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA), UNESP – São José do Rio Preto.
- Analisador térmico da marca TA Instruments, modelo SDT 2960 - Laboratório de Análise Térmica – UNESP –Araraquara.
- Espectrofotômetro de Infravermelho com refletância total atenuada da marca Perkin Elmer - UNESP – São José do Rio Preto.
- Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) da marca - CCPDPN – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), UNESP – Araraquara.
- Microscópio eletrônico de transmissão (MET) da marca FEI Tecnai, modelo G2 F20 - Laboratório de Caracterização Estrutural(LCE), UFSCar – São Carlos.

- As áreas de superfície específicas dos materiais foram medidas por meio do equipamento Micromeritics, modelo ASAP-2020, Embrapa Instrumentação – São Carlos.
- Analisador de potencial zeta Malvern, Modelo Zeta Sizer nano-ZS, Embrapa Instrumentação – São Carlos.

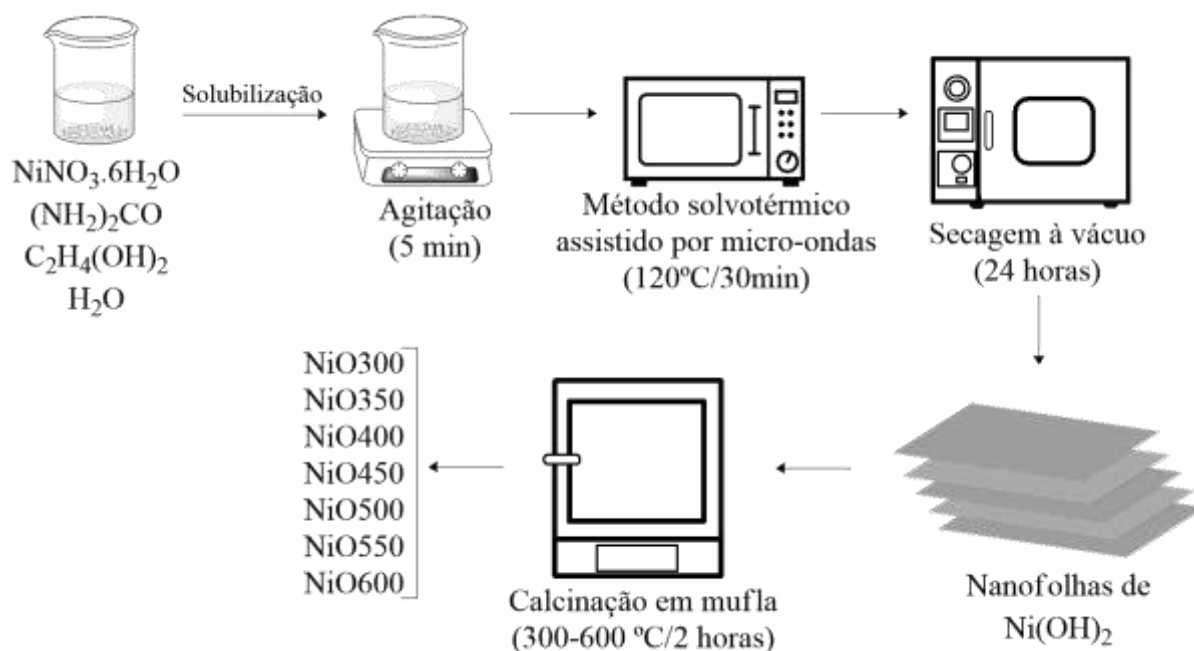
4.3 Síntese das nanofolhas de hidróxido de níquel

A síntese das nanofolhas de hidróxido de níquel foi adaptada do trabalho de ZHU et al., 2014 e está esquematizada na **Figura 14**. 1,543 g de $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e 1,273 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ na razão molar de 1:4 foram pesados e adicionados em uma solução contendo 70 mL de etilenoglicol e 10 mL de água deionizada. A mistura foi homogeneizada por agitação magnética durante 5 minutos e em seguida, foi transferida para um reator de politetrafluoretileno com tampa de aço inoxidável acoplado a um aparato de micro-ondas adaptado. Ajustou-se o tempo e a temperatura de reação e a solução foi aquecida à 120 °C por 30 minutos. Após o tempo de reação, aguardou-se o resfriamento até 50 °C para a abertura do reator e coleta do material sólido. O produto foi centrifugado por 7 minutos à 7500 RPM e lavado 4 vezes com água deionizada e álcool etílico intercalados. Por fim, o material obtido foi levado para secagem em estufa a vácuo na temperatura de 50°C por 24 horas. Antes do armazenamento, utilizando um almofariz e pistilo, desaglomerou-se o pó verde-claro obtido para homogeneizar sua granulometria.

4.4 Obtenção do óxido de níquel em diferentes temperaturas de calcinação

Como indicado conjuntamente pela **Figura 14**, o hidróxido de níquel previamente sintetizado por método solvotérmico foi pesado e separado para calcinação em mufla, para obtenção de NiO. O tempo de calcinação foi ajustado em 2 horas para todos os produtos, e a rampa de aquecimento fixada em 10°C/min. Ajustou-se a massa em 0,079 g e as temperaturas variaram de 300 até 600°C com intervalo de 50°C, de modo a se obter 8 materiais para análise, que foram definidos como NiO300, NiO350, NiO400, NiO450, NiO500, NiO550, NiO600.

Figura 14. Esquema de síntese do método solvotérmico utilizado na fabricação dos nanoadsorventes de Ni(OH)_2 e NiO .



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

4.5 Caracterização dos materiais

4.5.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Para confirmação de fase das estruturas desejadas, utilizou-se a técnica de DRX, com um difratômetro de raios X operando em 30 kV e 10 mA, com fonte de radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54059$), intervalo de 10 a 80° em 2θ , velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$ e incremento (step) em $0,1^\circ$.

4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho empregando-se um espectrômetro de infravermelho com reflectância total atenuada, na região de 4000 a 400cm^{-1} , para identificação dos grupos funcionais e verificação da presença do material adsorvido na estrutura do adsorvente.

4.5.3 Análise Termogravimétrica (TG-DTG)

O comportamento térmico das amostras foi determinado por meio da técnica de termogravimetria (TG/DTG), monitorando a variação de massa de $4,8060$ mg de hidróxido de níquel da temperatura ambiente até 800°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar.

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG)

Para verificar a formação das nanofolhas, a morfologia de cada material foi investigada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Também foi possível realizar a investigação qualitativa dos elementos químicos presentes através da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas operando o microscópio em uma tensão de aceleração de 200 kV. Também foram realizadas microscopia eletrônica de alta resolução (MET-AR) e difração de elétrons de área selecionada (SAED).

4.5.6 Análise de área superficial

A superfície específica do material e volume de poros foram medidas por adsorção de nitrogênio a 77 K e calculado pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). As amostras foram tratadas previamente (desgaseificação) por aquecimento a 353 K sob vácuo até atingir um valor inferior a 10 μmHg pressão de desgaseificação antes das análises. Por meio da mesma técnica, foi calculada a distribuição de tamanho de poro pelo método Barrett, Joyner, and Halenda (BJH).

4.5.7 Medida de potencial zeta

Para potencial zeta as amostras foram desaglomeradas e 20 mg do material foi pesado e suspenso em água deionizada e utilizando um analisador de potencial zeta, as cargas superficiais foram analisadas nos valores de pH de 4-12 em Temperatura = 25 °C.

4.6 Experimentos de adsorção

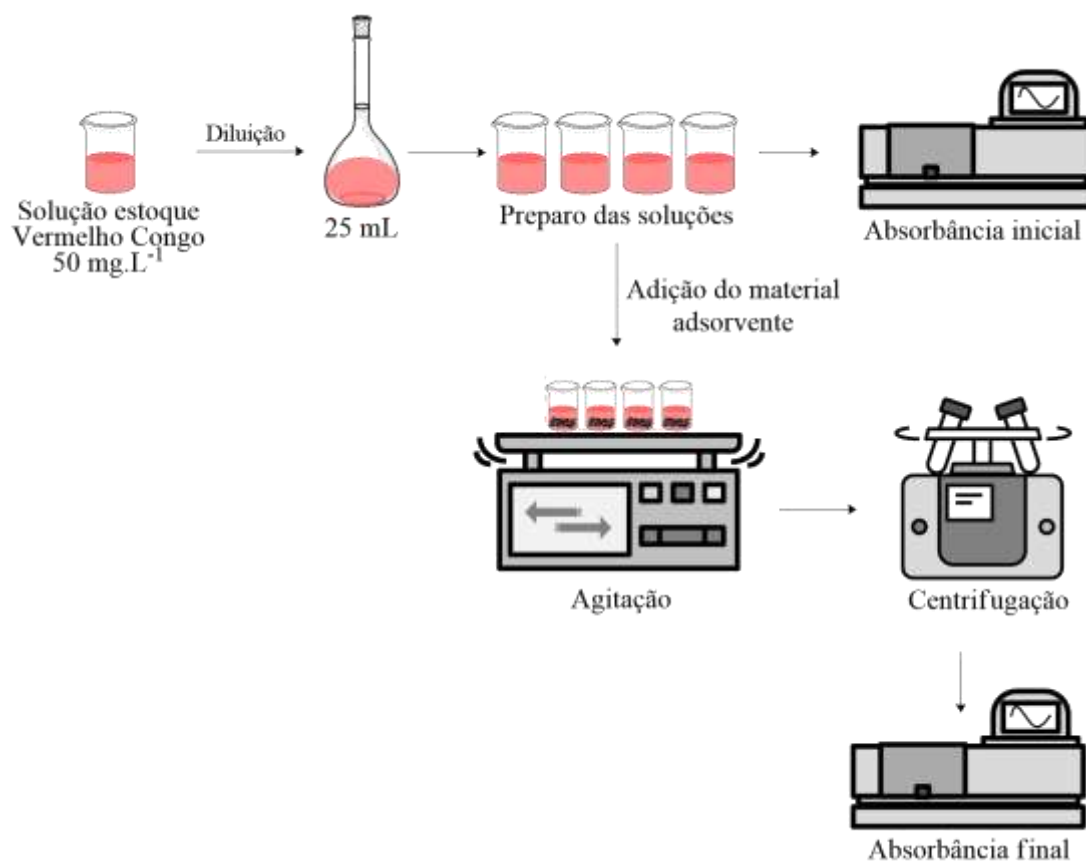
4.6.1 Parâmetros gerais

Com o intuito de padronização dos experimentos e diminuição das possibilidades de erros determinaram-se algumas condições para os testes. Fixou-se o volume das soluções de corante Vermelho Congo em 25 mL e a massa do adsorvente em 0,004 g. Os ensaios foram realizados sempre em duplicata e com soluções-controle, nas quais as mesmas condições foram aplicadas, porém sem a adição do material adsorvente, de modo a avaliar a estabilidade do corante e garantir a efetividade do material empregado.

Todos os frascos preparados (testes, duplicatas e controles) foram agitados em um shaker com rotação de 200 rpm. Para avaliação da capacidade de adsorção das soluções, mediu-se as absorbâncias iniciais e, após o tempo de reação concluído, as soluções foram centrifugadas a 8000 rpm por 9 minutos e as absorbâncias finais foram medidas.

A técnica empregada para análise dos resultados obtidos foi a espectrofotometria na região Uv-Vis. Todos os resultados de absorbância foram medidos em cubeta de quartzo com $\lambda_{\text{máx}}$ em 498 nm. As concentrações reais foram calculadas por meio da regressão linear da curva de calibração do corante e a correlação linear (R^2) foi calculada por software gráfico. A **Figura 15** ilustra o esquema de medidas para todos os testes realizados neste trabalho.

Figura 15. Esquema utilizado para realização dos testes de adsorção de Vermelho Congo com material adsorvente.



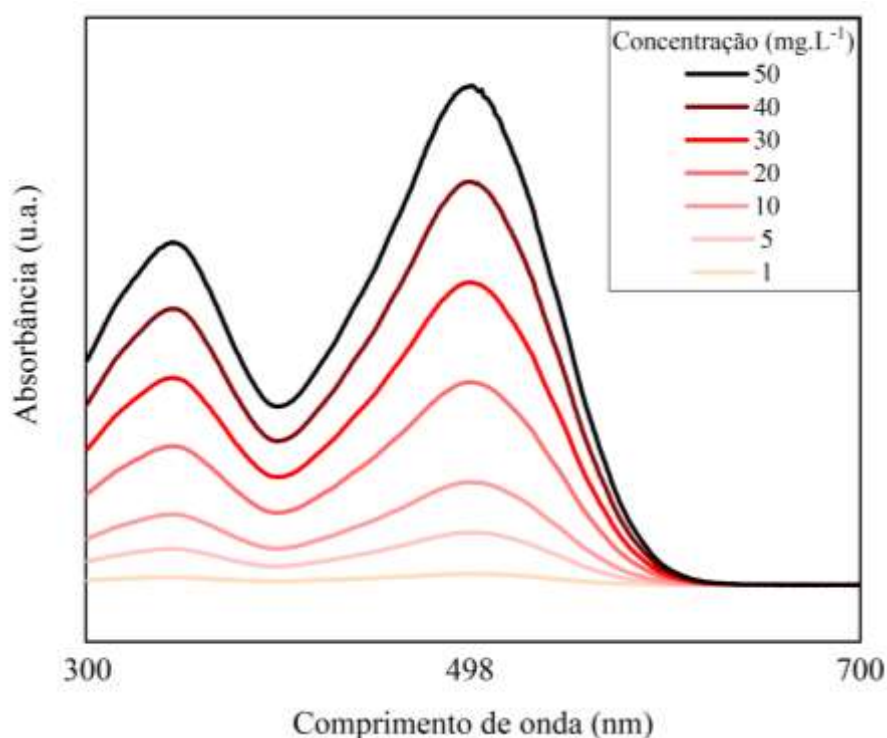
Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

4.6.2 Preparo de solução estoque e curva de calibração

A técnica de Espectrofotometria Uv-Vis permite o cálculo da concentração das soluções a partir de uma curva de calibração, previamente planejada e construída no comprimento de onda de absorbância máxima do corante. Para o cálculo das concentrações e

otimização do método empregado, planejou-se uma curva de calibração do corante Vermelho Congo de concentração 1-50 mg.L⁻¹ a partir da diluição de uma solução estoque de 50 mg.L⁻¹ de concentração. O espectro do corante Vermelho Congo foi estudado do comprimento de onda de 300 até 700 nm e apresentou seu pico máximo em 498 nm como mostrado na **Figura 16**, que foi utilizado como referência para todas as medidas posteriores.

Figura 16. Espectros de absorvância do corante Vermelho Congo nas concentrações de 1-50 mg.L⁻¹.



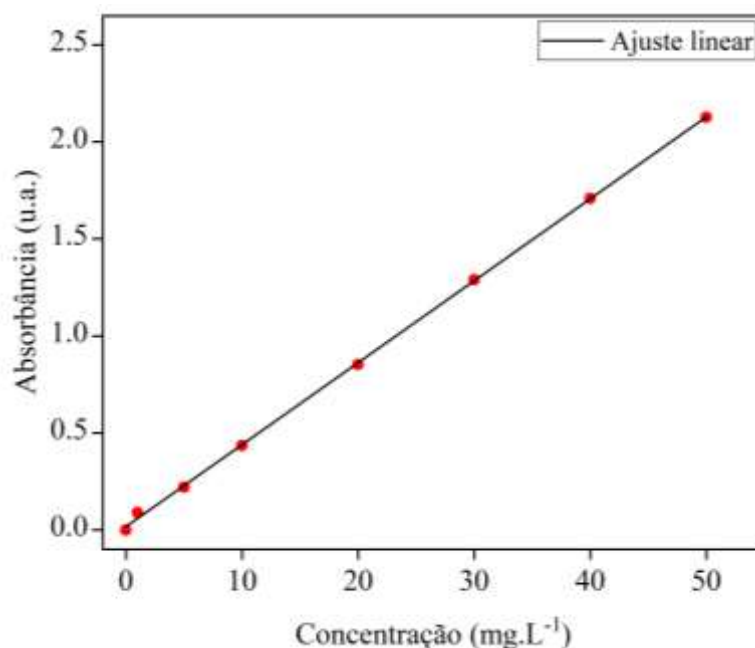
Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A partir do ajuste linear (**Figura 17**), obteve-se o coeficiente de correlação linear em 0,9998, que determina o nível de relação linear entre duas variáveis, quanto mais próximo de 1, mais positiva e maior é a correlação. Obteve-se a partir do programa do equipamento utilizado, a equação da reta, que permitiu o cálculo das concentrações reais:

$$C = \frac{Abs}{0,042} \text{ (Equação 17)}$$

Sendo, Abs a absorvância medida de cada solução e C a concentração real, em mg.L⁻¹ de solução.

Figura 17. Curva de calibração do corante Vermelho Congo.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

4.6.3 Capacidade máxima de adsorção dos materiais sintetizados e obtidos em diferentes temperaturas de calcinação

Para os testes comparativos de adsorção foram determinadas cinco concentrações do corante, sendo elas: 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹. Mediram-se as concentrações iniciais e fixou-se o tempo de contato em 240 minutos, o teste foi realizado sem ajuste de pH e em temperatura ambiente (25 °C). Após o tempo concluído, as soluções foram centrifugadas e suas absorbâncias finais foram medidas. Obtendo-se assim, a concentração máxima de adsorção para cada material sintetizado e a comparação entre eles, sendo possível elencar a melhor estrutura.

4.6.4 Influência do pH da solução

Para analisar o comportamento da adsorção e sua variação com o pH do meio, preparou-se 6 soluções na concentração de 30 mg.L⁻¹ com valores de pH de 4; 6 (pH natural); 8; 10 e 12. O pH de cada solução foi ajustado com ácido clorídrico 0,1 M (HCl) e/ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M. O teste foi realizado em temperatura ambiente (25 °C) e o tempo fixado em 240 minutos, como no procedimento anterior, e as amostras foram centrifugadas e suas absorbâncias foram medidas após a conclusão do teste.

4.6.5 Capacidade adsortiva em função da temperatura de análise e estudos termodinâmicos

Para avaliação das condições termodinâmicas favoráveis ao processo adsorptivo, preparou-se 6 soluções na concentração de 40 mg.L^{-1} que foram submetidas aos testes nas seguintes temperaturas: 20, 25, 30, 35 e 40°C . O tempo de análise foi fixado em 240 minutos, o teste foi realizado sem ajuste de pH do meio. As soluções finais foram centrifugadas e suas absorbâncias finais foram medidas.

4.6.6 Capacidade adsortiva em função do tempo de contato e estudos cinéticos

Para os ensaios de análise de capacidade adsorptiva em função do tempo e cinética, o tempo total foi ajustado em 4h30 min e concentração de corante fixada em 25 mg.L^{-1} , o teste foi realizado sem ajuste de pH a temperatura foi ajustada em 35°C . Foram realizadas 13 medições, sendo em 2,5; 5; 10; 15; 30; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 e 270 minutos, para que se pudesse verificar o tempo de saturação dos sítios ativos na superfície dos adsorventes, avaliar o tempo para alcance do equilíbrio em solução e por fim traçar o perfil cinético da reação de acordo com os ajustes de Pseudo-primeira ordem (PPO) e Pseudo-segunda ordem (PSO) por meio das **Equações 6 e 8** respectivamente.

4.6.7 Capacidade adsortiva em função da concentração inicial de corante e isoterma de adsorção

A taxa de variação da capacidade adsorptiva das nanofolhas de níquel em função da concentração de corante, foi estudada preparando-se 11 amostras com as seguintes concentrações iniciais de Vermelho Congo: 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 e 50 mg.L^{-1} , que foram agitadas por 240 minutos, o teste foi realizado sem ajuste de pH a temperatura foi ajustada em 35°C . Os valores obtidos foram ajustados segundo os modelos de Langmuir (**Equação 9 e 10**) e Freundlich (**Equação 12 e 13**).

4.6.8 Ensaios de dessorção e recuperação do material

A capacidade de regeneração do adsorvente foi avaliada em 4 ciclos de recuperação. Cada ciclo se constituiu de um ensaio de adsorção, utilizando-se 25 mL de solução de corante na concentração de 30 mg.L^{-1} , método de dessorção e secagem. Empregou-se o método de eluição em 30 mL de etanol combinado com sonicação em 60°C pelo tempo total de 1h30 minutos. A cada 30 minutos, a solução foi centrifugada e o corante remanescente era retirado do frasco para ser substituído por etanol. Após a dessorção, o material foi levado para secagem em estufa à 50°C e armazenado para reutilização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

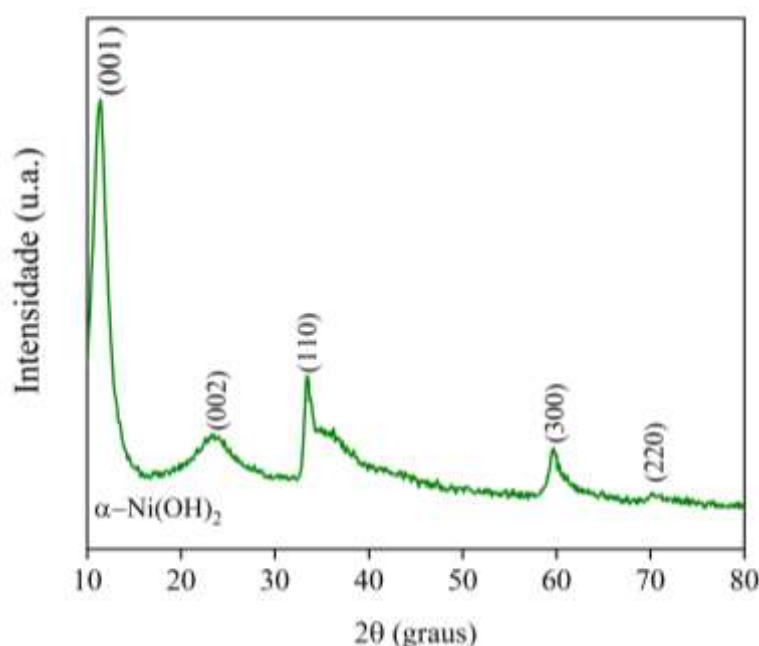
5.1 Caracterizações

As nanofolhas de Ni(OH)_2 foram sintetizadas conforme a descrição do item 4.3 da parte experimental. A obtenção do óxido de níquel em diferentes temperaturas de calcinação foi descrito no item 4.4 e assim obtiveram-se 8 materiais para análise, que foram definidos como NiO300, NiO350, NiO400, NiO450, NiO500, NiO550, NiO600. Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para determinar a estrutura dos materiais sintetizados, suas morfologias, composição e perfil de estabilidade térmica que estão descritos a seguir.

5.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

A primeira caracterização realizada nos materiais obtidos foi a difratometria de raios X para identificação e confirmação da fase cristalina dos materiais obtidos. O resultado referente à amostra de Ni(OH)_2 indicou a fase cristalina “ α ” para o composto. Como exibido na **Figura 18**, obteve-se uma fase cristalina única, sem impurezas detectáveis. A figura mostra ainda, que todos os picos de difração (001), (002), (110), (300), (220) das nanopartículas de Ni(OH)_2 são consistentes com uma estrutura hexagonal em camadas e estequiometria $3 \text{ Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS22-444. A distância interlamelar (d) é de 7,5 Å que está de acordo com os dados literatura referentes à fase alfa (HALL et al., 2015a; YAO et al., 2021).

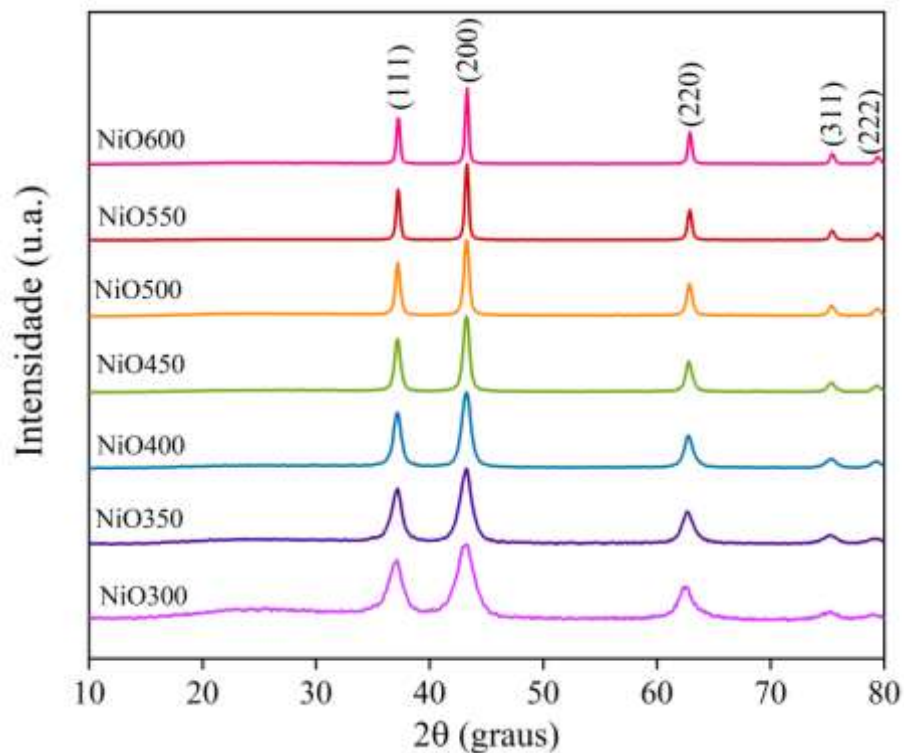
Figura 18. Difratogramas de raios X das nanofolhas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A **Figura 19** mostra os padrões de DRX das nanofolhas de NiO após a calcinação em várias temperaturas. A existência dos picos de difração correspondentes aos índices de Miller (111), (200), (220), (311) e (222) indicam a formação de NiO puro com estrutura cúbica de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS47-1049.

Figura 19. Difratoograma de raios-X das amostras de NiO calcinados de 300 °C - 600°C com intervalos de 100 °C.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A partir dos padrões de DRX é possível verificar que nas menores temperaturas, os picos se mostram muito mais alargados e menores e essa diferença está relacionada com a forma do cristalito, defeitos, tamanho e cristalinidade do material (EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013). Os materiais de temperatura mais elevada apresentam picos mais finos e mais intensos, como é o caso do NiO obtido à 600°C. Para quantificar as diferenças relacionadas à temperatura, o tamanho de cristalito foi calculado por meio da equação de Scherrer (RAMESH et al., 2018):

$$D = \frac{k\lambda}{\phi \cos \theta} \text{ (Equação 19)}$$

Na qual D é o diâmetro médio das partículas, k é a constante associada à geometria (0,94), λ é o comprimento da radiação incidente, ϕ é a largura a meia altura do pico de

difração e θ é ângulo de difração. Para o cálculo de grau de cristalinidade (%) utilizou-se a seguinte equação (DIAO et al., 2020):

$$GC = \frac{A}{A_t} \times 100 \text{ (Equação 20)}$$

Onde A é somatória das áreas correspondentes a cada pico e A_t a área total ocupada pelo gráfico. A **Tabela 7** mostra o aumento do tamanho de cristalito e do grau de cristalinidade conforme a temperatura utilizada.

Tabela 7. Tamanho de cristalito e grau de cristalinidade das amostras de α -Ni(OH)₂ e NiO calcinado em diferentes temperaturas.

Material	Tamanho de cristalito (nm)	Grau de cristalinidade (%)
α -Ni(OH) ₂	5,4	54
NiO300	5,4	54
NiO350	7,7	63
NiO400	10,5	67
NiO450	14,7	68
NiO500	18,0	68
NiO550	25,2	78
NiO600	28,2	78

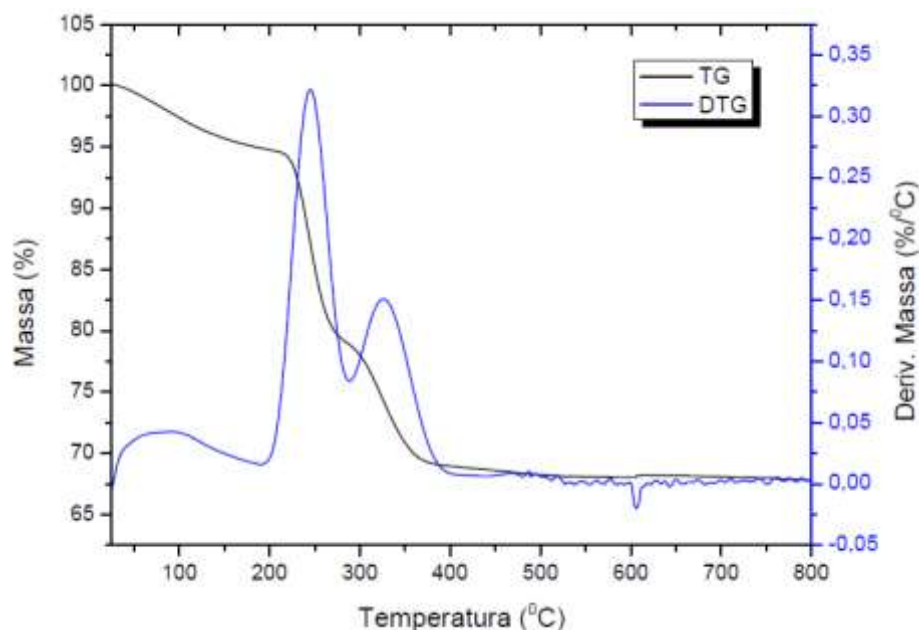
Fonte: Autora deste trabalho, 2020.

Confirmando as suposições das diferenças no alargamento e intensidade de picos é possível concluir que a temperatura de calcinação altera as condições de cristalinidade, uma vez que há um aumento progressivo conforme a progressão na temperatura. Do material calcinado em 300°C para 600°C há um aumento progressivo de 24% na cristalinidade e o tamanho de cristalito tem um aumento de 80%.

5.1.2 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A **Figura 20** apresenta os dados obtidos por meio da análise termogravimétrica TG-DTG do α -Ni(OH)₂, contendo suas respectivas etapas de perda de massa, perfil de estabilidade térmica e temperatura de conversão em NiO.

Figura 20. Curva TG-DTG para a amostra de α -Ni(OH)₂ em atmosfera de ar.



Fonte: Autora deste trabalho, 2020.

Os resultados obtidos mostram que o α -Ni(OH)₂ sofre três etapas distintas de perda de massa. A etapa inicial corresponde à perda de 5% em massa iniciando-se em 24°C e terminando em 196°C, e está relacionada inicialmente com a perda de água adsorvida na superfície do hidróxido e a partir de aproximadamente 110 °C, simultaneamente, ocorre o início da decomposição dos orgânicos residuais do processo de síntese, como o etilenoglicol (LI et al., 2008; TAUFIK et al., 2020)

A segunda etapa de perda de massa inicia-se em 196°C e finaliza-se em 291°C, nessa etapa, ocorre a perda de 17% de massa e a decomposição total de resíduos de etilenoglicol até aproximadamente 280 °C. Em 248°C é observado um grande pico de perda de massa, evidenciado pela curva DTG que está relacionado à perda de água intersticial da estrutura do α -Ni(OH)₂ e que pode ocorrer conjuntamente com o início da decomposição em NiO devido à perda de grupos hidroxila (HALL et al., 2015a).

A conversão substancial de α -Ni(OH)₂ em NiO ocorre a partir de 248°C até 300°C (KHALEED et al., 2017; LIU; WANG; YAN, 2015). A terceira etapa ocorre na faixa de temperatura de 291°C até 523°C e corresponde a perda final dos grupos hidroxila. Nessa etapa ocorre a perda de 10% de massa do material, não ocorrendo mais nenhum evento de perda, apesar do aumento constante de temperatura até 800°C. Por fim, a perda de massa total está em torno de 32% e está de acordo com os dados encontrados na literatura (JEEVANANDAM; KOLTYPIN; GEDANKEN, 2001).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

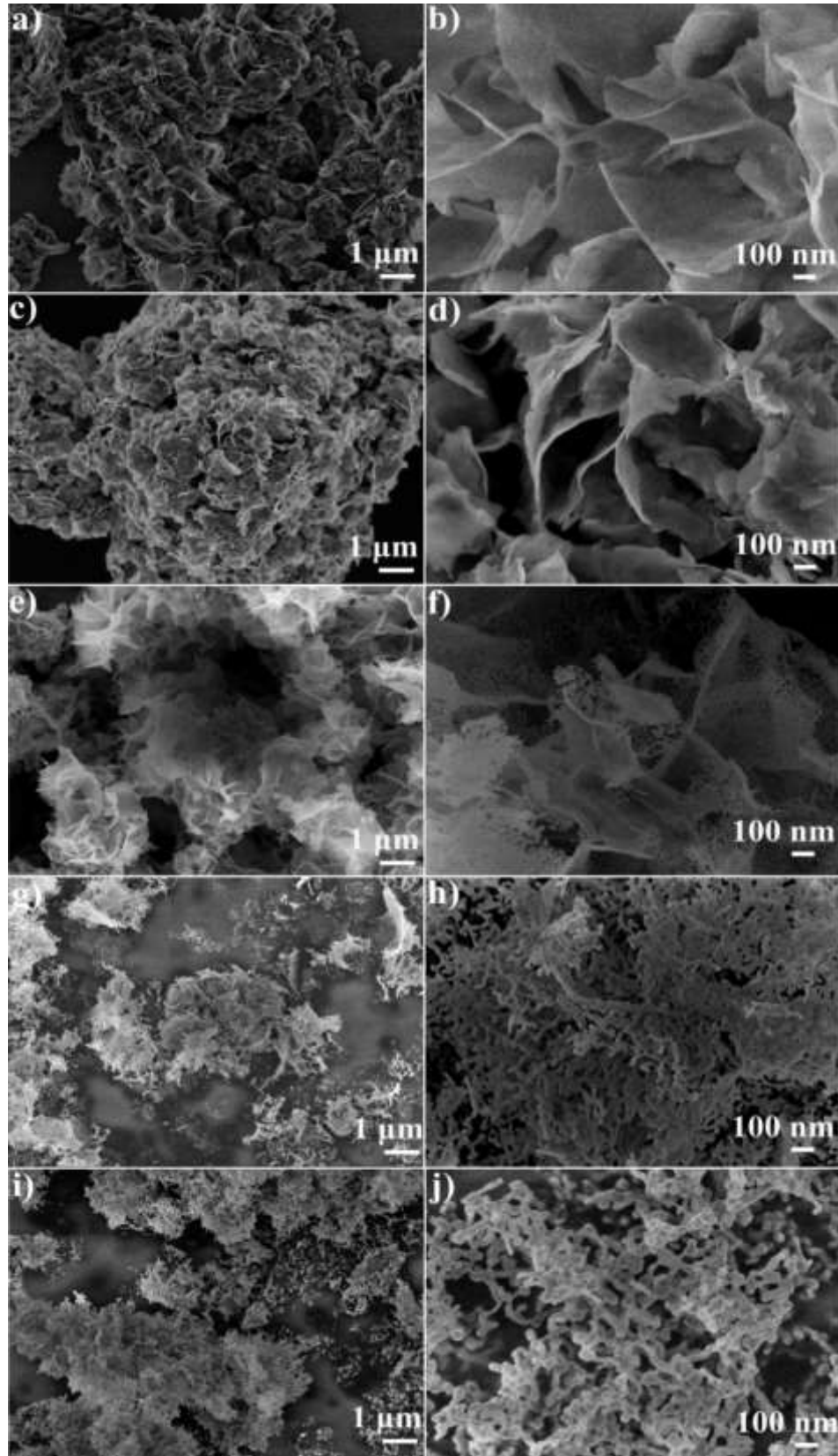
As imagens de MEV obtidas para α -Ni(OH)₂ e NiO calcinado em diferentes temperaturas estão apresentadas na **Figura 21**. Na **Figura 21a**, referente ao α -Ni(OH)₂, verifica-se a formação de estruturas ultrafinas folheares de acordo com o proposto pelo método de síntese, com dimensões de aproximadamente 500 nm por nanofolha, verificada por meio da magnificação da **Figura 21b**. A tendência da formação de nanofolhas está presente em toda a amostra, demonstrando que o material é nanoestruturado. Para verificar o comportamento morfológico do material após a formação dos óxidos em diferentes temperaturas, as análises de microscopia também foram realizadas para as amostras NiO300 (**Figura 21b,c**) NiO400 (**Figura 21c,d**), NiO 500 (**Figura 21e,f**) e NiO600 (**figura 21g,h**).

É notável que a morfologia semelhante à folhas ultrafinas permanece estável até a temperatura de 400°C, observando-se contudo, o alargamento dos poros da estrutura. A partir de 500°C ocorre o colapso das estruturas folheares e consequente aglomeração, tornando-as mais densas, perdendo as características iniciais em função da temperatura.

A formação de nanofolhas ultrafinas por método solvotérmico assistido por micro-ondas é dependente de dois fatores: natureza estrutural do composto e hidrofobicidade. O rápido aquecimento por micro-ondas pode facilitar a supersaturação de espécies reagentes, levando à formação instantânea de nanoestruturas ultrafinas por meio da automontagem espontânea ou fixação orientada por força motriz intrínseca do composto, nesse caso, o hidróxido de níquel possui característica lamelar para o crescimento anisotrópico 2D. Além disso, formação das nanofolhas depende fortemente da presença de água na reação, uma vez que a atração hidrofóbica direcional desempenha um papel fundamental para a formação da morfologia desejada. Um equilíbrio entre a atração hidrofóbica anisotrópica e interação eletrostática é favorável para a organização dos nanocristais em nanofolhas e a interação resultante pode impedir o encolhimento e agregação das estruturas (ZHU et al., 2014).

A ureia presente no meio reacional gera a alcalinização da solução, por meio da irradiação micro-ondas. O etilenoglicol, presente em maior quantidade na solução de síntese desempenha um papel importante no direcionamento do modo de crescimento (automontagem) do cristal ao longo de direções específicas, e pode controlar as taxas de crescimento, homogeneidade e tamanho das partículas (GHAFARIAN-ZAHMATKESH; JAVANBAKHT; GHAEMI, 2015; ZHU et al., 2014).

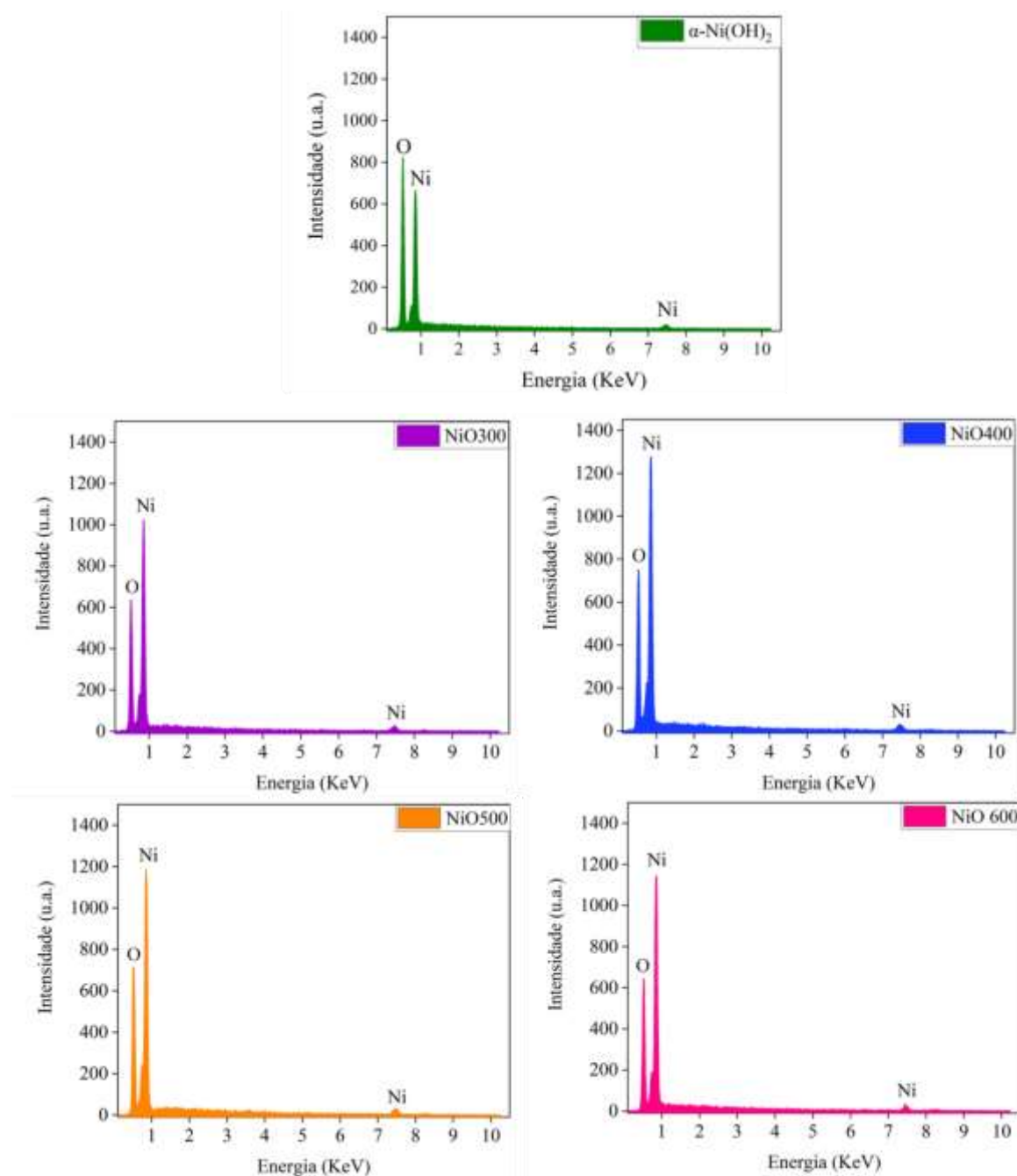
Figura 21. Imagens de MEV-FEG em duas magnificações das amostras de α -Ni(OH)₂ (a,b) e NiO300 (c,d), NiO400 (e,f), NiO500 (g,h) e NiO600 (i,j).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) permitiu a caracterização química dos materiais, conforme a **Figura 22**. Assim, os elementos Ni e O foram identificados nas amostras de NiO e α -Ni(OH)₂. Nota-se que o pico de níquel se torna maior com o aumento de temperatura de calcinação e o pico de oxigênio decai, possivelmente pela perda de grupos OH da superfície em temperaturas maiores de queima.

Figura 22. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia das amostras de α -Ni(OH)₂ e NiO nas diferentes temperaturas de calcinação.

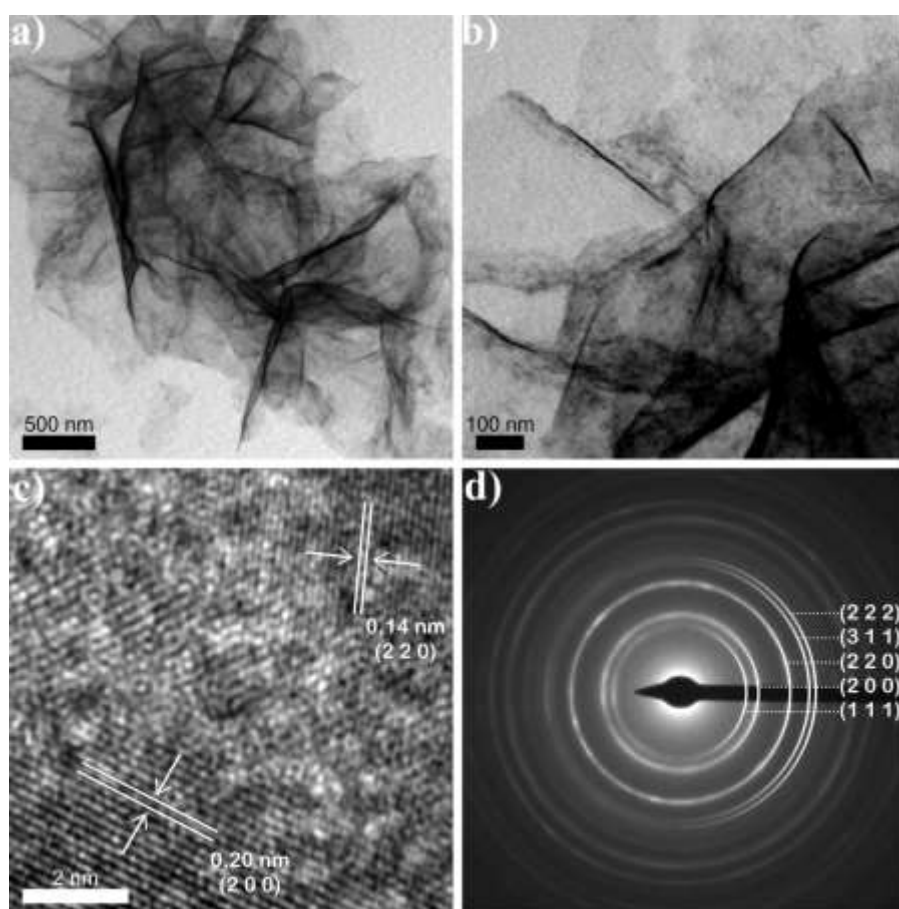


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por meio da análise de MET permitiram uma melhor visualização da morfologia do NiO300 sintetizado, constituído de nanofolhas ultrafinas que estão apresentadas na **Figura 23a,b**. O resultado é consistente com a morfologia descrita nas imagens de MEV-FEG. As nanofolhas se apresentam estendidas e rugosas com bordas de contornos claros e transparentes que sugerem a característica ultrafina fundamental para este tipo de nanoestrutura (ZHU et al., 2014).

Figura 23. Imagens de MET da amostra NiO300 (a) e (b) em diferentes magnificações. Imagens de MET-AR (c) e padrão SAED (d).



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A imagem de MET-AR do NiO300 está apresentada na **Figura 23c**, onde foi possível indexar as distâncias interplanares da coluna atômica de 0,14 nm correspondente ao plano (220) do NiO300 e distância 0,20 nm correspondente ao plano (200) do material (ficha cristalográfica 47-1049). O padrão SAED das nanofolhas estão apresentados na **Figura 23d** evidenciando a natureza policristalina da estrutura. Os anéis de difração correspondem aos

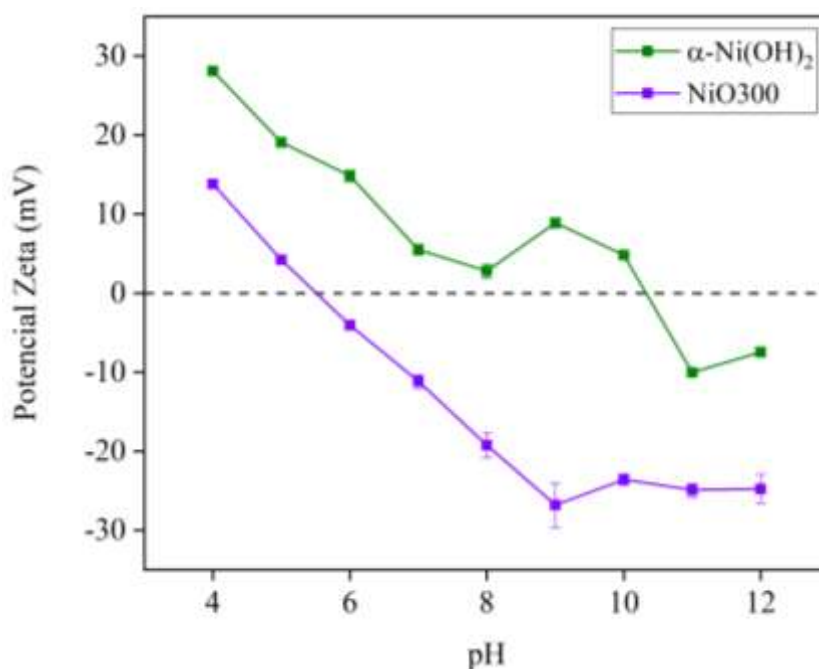
planos (111), (200), (220), (311) e (222) que são consistentes com a fase cúbica do NiO como mostrado pela análise de DRX.

5.1.5 Análise de potencial zeta

A medição de potencial zeta permite a análise de cargas superficiais dos materiais em solução aquosa e condições específicas de pH. Com isso, é possível determinar o valor do chamado pH pzc (ponto carga zero) e encontrar valores de pH ideais para a adsorção em determinado sistema. Quando o valor de pH de uma solução é superior ao valor de pH pzc, temos que a superfície tem carga negativa predominante, em contrapartida, quando temos $\text{pH} < \text{pH pzc}$ a superfície possui uma carga líquida positiva. Para a adsorção de espécies aniônicas, como é o caso do Vermelho Congo, é desejável que o pH de trabalho esteja abaixo do pH pzc, favorecendo as interações eletrostáticas entre adsorbato e adsorvente (LEI et al., 2016a). Além disso, o pH pzc pode indicar a incidência de troca iônica além de interação eletrostática (RAGHAV; KUMAR, 2018; ZHENG et al., 2017).

Dessa maneira, análise de potencial zeta permitiu uma investigação das cargas superficiais dos materiais NiO300 e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ em solução aquosa e os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 24**.

Figura 24. Medida de potencial zeta das amostras de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e NiO300 em pH de 4-12 e $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Conforme indicado pelo gráfico, o pH pzc das amostras se deu em pH 5,5 para o NiO300 e pH 10,5 para o α -Ni(OH)₂, demonstrando que abaixo deste valor há uma maior disponibilidade de grupos hidroxila na superfície que podem protonar e desprotonar (ZHENG et al., 2017). É visto também que o material α -Ni(OH)₂ possui uma maior carga positiva líquida numa maior faixa de pH em relação ao NiO300. Na literatura é previsto que a distribuição e quantidade de carga podem variar com a calcinação de um material dada a perda de grupos de superfície (JIANG et al., 2012). Os impactos causados pelas diferenças de potencial zeta também foram discutidos nos testes de capacidade adsortiva e efeito do pH do meio.

5.1.6 Área superficial e porosidade

A avaliação dos fatores estruturais de área de superfície e porosidade desempenha um papel significativo para entendimento do mecanismo e processo de adsorção (WANG et al., 2020b). Dessa maneira, foram avaliados o hidróxido precursor (α -Ni(OH)₂) e os óxidos com diferença de 100 °C de temperatura de calcinação (NiO300, NiO400, NiO500, NiO600) pela técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio e os dados foram calculados pelo método matemático BET. A relação de área e volume de poros para cada material estão expostos na **Tabela 8**.

Tabela 8. Área de superfície e volume de poros dos materiais α -Ni(OH)₂, NiO300, NiO400, NiO500, NiO600.

Material	Área Superficial (m²/g)	Volume de poros (cm³/m)
α -Ni(OH) ₂	96,17	0,18
NiO300	121,21	0,23
NiO400	57,49	0,17
NiO500	28,39	0,08
NiO600	14,82	0,041

Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Por meio dos dados apresentados é possível inferir as diferenças de área causadas pelo aumento da temperatura de calcinação. Primeiramente, nota-se que os materiais α -Ni(OH)₂ e NiO300 apresentaram uma alta relação de área/superfície, o que é desejável para bons

adsorventes (WU; ZHAO, 2011). Conjuntamente verificou-se que a calcinação do α -Ni(OH)₂ em 300 °C provocou um aumento considerável de área e volume de poros. Em contrapartida, assim como previsto pelas imagens de MEV, os materiais que foram calcinados em temperaturas mais elevadas sofreram uma progressiva perda de área superficial e também de volume de poros, gerada pela aglomeração e densificação das nanofolhas. O hidróxido precursor dos materiais possui moléculas de água e hidroxilas intercaladas em suas camadas, quando há um aumento na temperatura e consequente desidratação, ocorre uma difusão atômica induzida termicamente, onde os nanoporos se agrupam dando origem à poros maiores e diminuindo a área de superfície (HUANG; SHIH; CHANG, 2011; WANG et al., 2020b) como ocorrido com os materiais calcinados a partir de 400 °C.

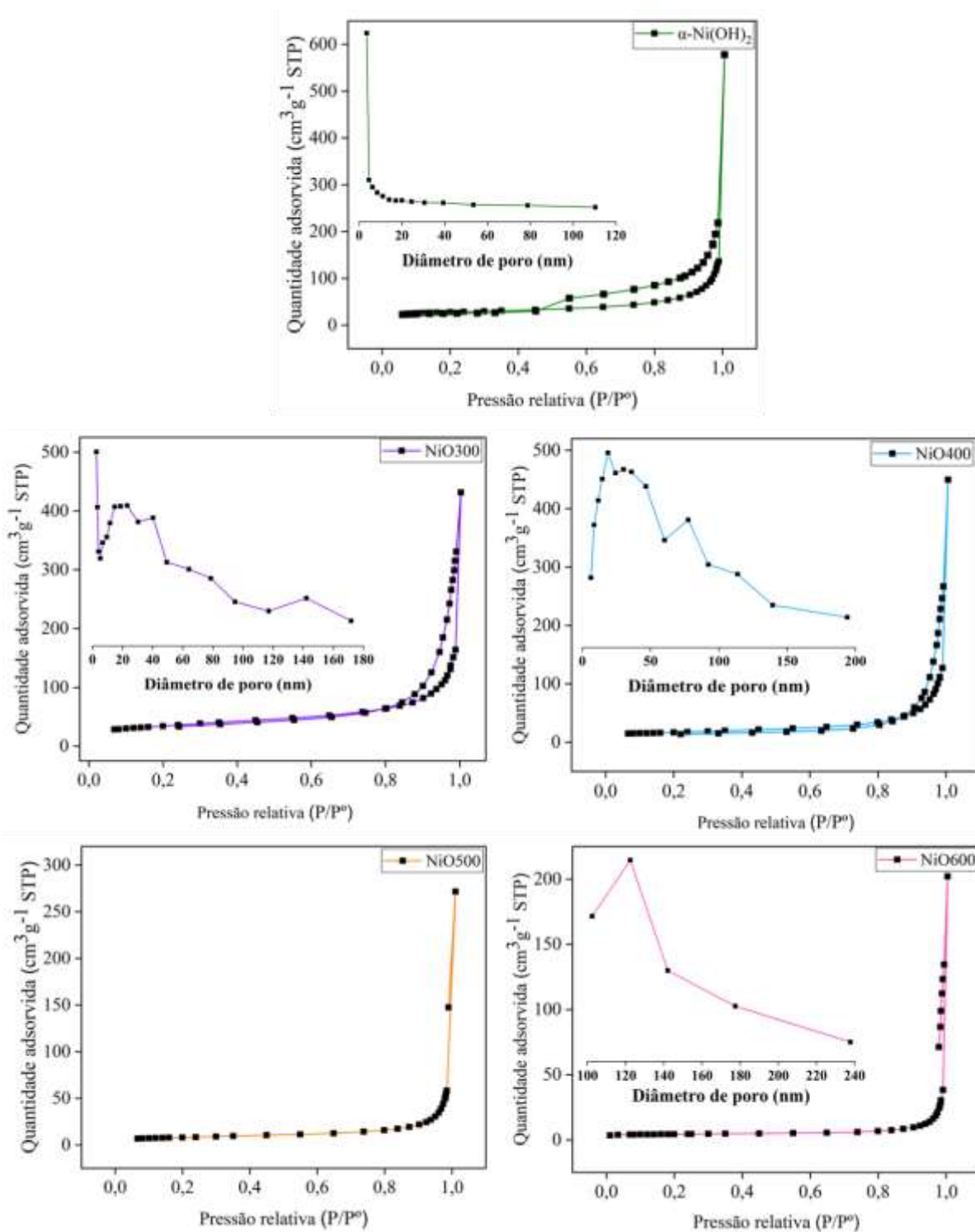
As isotermas de adsorção-dessorção e os gráficos de distribuição do tamanho de poro calculado pelo método BJH, estão presentes na **Figura 25**. As isotermas dos materiais até 400 °C podem ser classificadas como do tipo IV, indicando a presença de mesoporos na amostra. Os loops de histerese na faixa de 0,9-1,0 são do tipo H3, que indicam a presença de poros estreitos em forma de fenda que se formam entre as nanofolhas (CHEN; YU; XIAO, 2013; ZHENG et al., 2017). As amostras NiO500 e NiO600 apresentam o mesmo padrão de isoterma, porém com menor pontos de dessorção se apresentando de maneira incompleta.

Por meio da faixa de distribuição de diâmetro de poros, obtidos a partir dos dados de dessorção, os adsorventes podem ser classificados em quatro tipos: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm), macroporosos (>50 nm) e materiais hierarquicamente porosos que combinam dois ou três das faixas de tamanho listados (WU; ZHAO, 2011).

Com o aumento da temperatura de calcinação, nota-se um deslocamento dos picos em direção à diâmetros de poros maiores, mostrando que temperaturas elevadas ampliam o tamanho dos poros nas nanofolhas, de acordo com o observado por meio das imagens de MEV. É notável que da amostra α -Ni(OH)₂ para a amostra NiO300 ocorre uma grande ampliação na distribuição de diâmetro dos poros. A amostra NiO300 mostrou a presença de poros em quase toda a faixa de tamanho, podendo ser classificado como material hierarquicamente poroso. Além disso, a maior concentração dos poros se encontra na faixa dos mesoporos. Verifica-se que com o aumento de temperatura na amostra NiO400 ocorre um deslocamento dos picos, indicando o alargamento desses poros causado pela temperatura, que também é reforçado pela análise BJH da amostra NiO600, onde os macroporos são predominantes. A amostra NiO500 não teve sua distribuição avaliada por apresentar menos de dois pontos de dessorção. Apresentando maior área superficial, maior volume e ampla

distribuição de tamanho de poro, espera-se que o NiO300 forneça mais locais de adsorção e maior capacidade de adsorção mais alta que as demais.

Figura 25. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poro dos materiais α -Ni(OH)₂, NiO300, NiO400, NiO500, NiO600.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

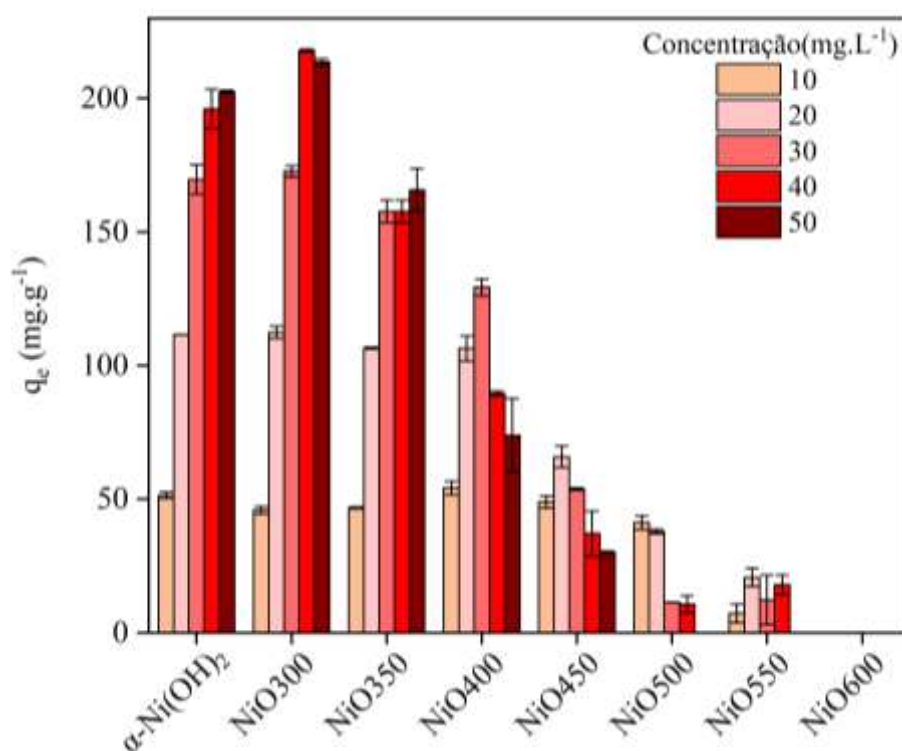
5.2 Experimentos de adsorção com os materiais sintetizados frente ao corante Vermelho Congo

Os experimentos de adsorção iniciais foram realizados para definir o material com maior capacidade de adsorção do corante. Posteriormente, os parâmetros de pH e temperatura mais favoráveis ao sistema foram estudados e por fim, o tempo de equilíbrio, isotermas de adsorção e reciclabilidade foram investigados de modo a detalhar os mecanismos de interação entre o adsorvente e adsorbato.

5.2.1 Capacidade máxima de adsorção dos materiais sintetizados e obtidos em diferentes temperaturas de calcinação

A capacidade adsortiva do corante Vermelho Congo foi testada para todos os materiais sintetizados e calcinados nas diferentes temperaturas, para que se pudesse selecionar a amostra com maior capacidade de adsorção e remoção do analito, os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 °C), sem ajuste de pH do meio (pH 6), com tempo de análise de 240 minutos e conforme os parâmetros padronizados descritos no **Tópico 4.6.1**. Os resultados das capacidades adsortivas (q_e em mg.g^{-1}) de cada material para as concentrações testadas foram calculados por meio da **Equação 1** e estão sintetizados na **Figura 26**.

Figura 26. Capacidade de adsorção de Vermelho Congo para todos os materiais sintetizados nas concentrações de 10-50 mg.L^{-1} ($T = 25\text{ °C}$; pH 6).

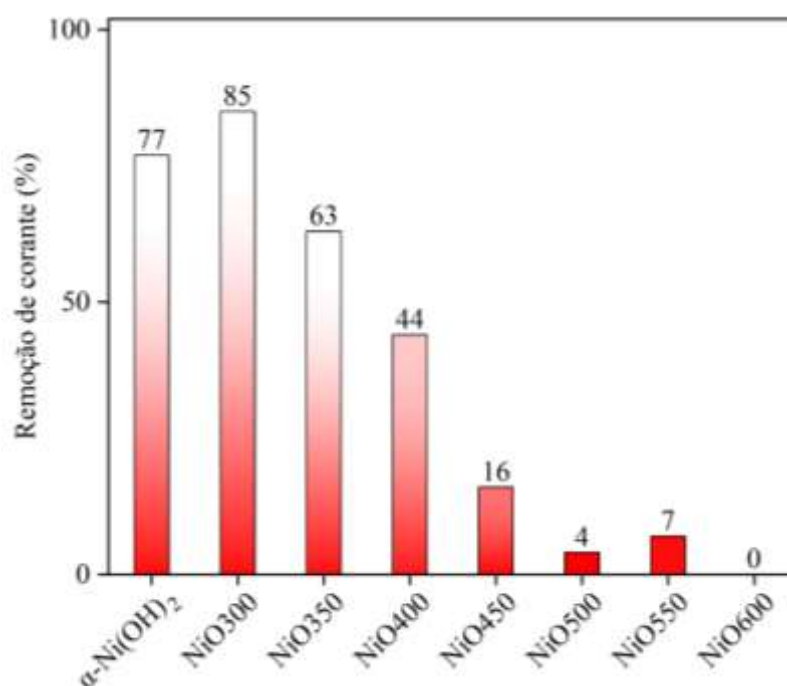


Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Nesse gráfico verifica-se o impacto causado pela diferença na temperatura de calcinação frente à adsorção do corante Vermelho Congo. O maior potencial de adsorção do corante ocorreu por meio nanofolhas de NiO calcinadas na menor temperatura testada (300°C), uma vez que seu valor de capacidade foi superior aos outros materiais testados principalmente para altas concentrações. A cada 50°C no aumento da temperatura de queima percebe-se uma diminuição gradual na adsorção. Em 400°C a capacidade adsortiva diminui 50% e partir desta temperatura até os testes em 550°C ocorre a perda de 90% da capacidade adsortiva. Por fim, em 600°C não há mais resposta do material frente à exposição ao corante.

Para escolha do melhor adsorvente, comparou-se o desempenho dos materiais sintetizados em termos de porcentagem de remoção do adsorbato calculados por meio da **Equação 2**. Para isso, selecionou-se a concentração de 40 mg.L⁻¹, que foi a concentração em que a maioria dos materiais apresentaram capacidade de adsorção. Os resultados estão apresentados no gráfico da **Figura 27**.

Figura 27. Capacidade de remoção do corante Vermelho Congo para todos os materiais sintetizados na concentração de 40 mg.L⁻¹ (T = 25 °C; pH 6).



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Na calcinação do α -Ni(OH)₂ na temperatura de 300°C, tem-se o aumento de 8% na porcentagem de remoção do contaminante testado. Por conseguinte, nota-se que a cada 50°C de diferença na temperatura há uma perda progressiva da capacidade de remoção até a completa inatividade.

À luz dos resultados obtidos por meio das análises de MEV e análise de área superficial é possível inferir que a diferença entre as capacidades adsorptivas se dá pela alteração morfológica dos materiais com o aumento da temperatura e consequente perda de área superficial e porosidade, uma vez que o material NiO300, possui os maiores valores destes dois parâmetros e apresentou uma maior capacidade de adsorção e maior porcentagem de remoção do corante. Além disso, verifica-se que uma melhor eficácia adsorptiva também está correlacionada a um menor tamanho de partícula e menor cristalinidade (ÖZACAR; ŞENGİL, 2003)

Como discutido, parâmetros de cristalinidade e área são muito importantes para um processo de adsorção eficaz (SUN et al., 2015), o que sugere uma justificativa para a proximidade entre os resultados obtidos pela amostra de NiO300 e α -Ni(OH)₂, uma vez que o hidróxido também possui alta área superficial e cristalinidade semelhante. Apesar dos resultados da medição de potencial zeta indicarem que o α -Ni(OH)₂ possui uma carga líquida positiva maior, os fatores de área e porosidade foram mais decisivos, resultando em um melhor resultado de adsorção com o material NiO300.

Um resultado semelhante em relação aos óxidos foi obtido no trabalho de HUANG; SHIH; CHANG, 2011, onde a calcinação do material em temperatura mais baixa provocou um aumento de área e quantidade de poros, tornando o processo de adsorção mais eficaz. No mesmo trabalho também foi verificada uma perda de funcionalidade dos materiais, com o aumento da temperatura de calcinação.

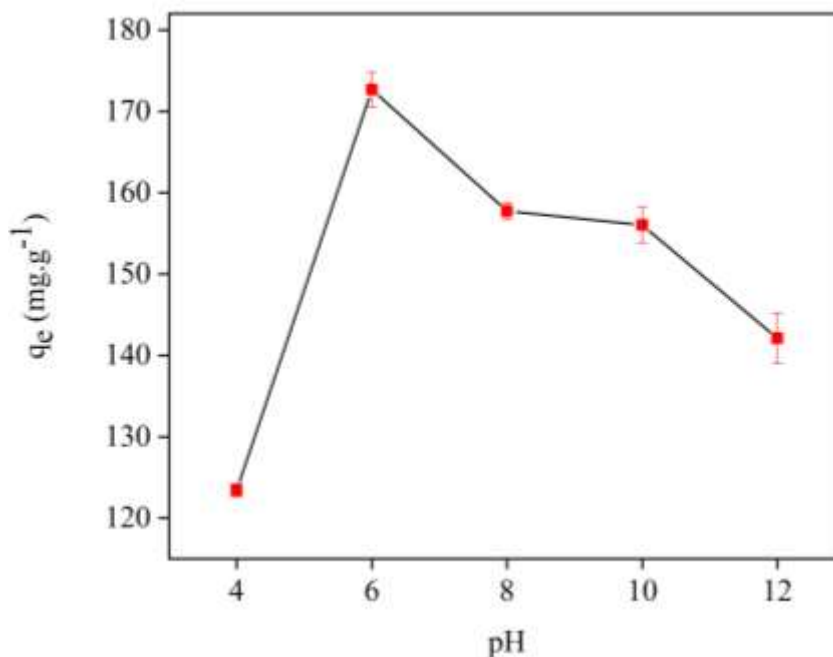
Portanto, esta primeira análise demonstra a dependência de um controle e ajuste nos processos de síntese e calcinação na fabricação de um material adsorvente de modo a garantir uma maior eficácia no processo de remoção do contaminante. Dada a capacidade aumentada de adsorção e maior potencial de remoção do corante Vermelho Congo pelo NiO calcinado à 300°C, foram realizados testes de pH, cinética e isotermas com esse material para melhor entendimento do mecanismo de adsorção e de capacidade adsorptiva máxima.

5.2.2 Efeito do pH na adsorção do corante Vermelho Congo

A variação do pH da solução pode modificar a carga superficial do adsorvente e da estrutura dos corantes, impactando nas interações eletrostáticas do sistema e consequentemente na capacidade de adsorção (q_e) (ZHENG et al., 2021). Portanto, as modificações na q_e obtidas pela **Equação 1** em função do pH do meio foram investigadas e os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 28**. Ressalta-se que apesar do pH ácido

poder modificar estruturalmente as moléculas do corante o $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção não sofreu alteração e a análise em espectrofotômetro também foi realizada em 498 nm.

Figura 28. Efeito da alteração de pH na capacidade adsortiva do NiO300 (T = 25 °C)



Fonte: Autora deste trabalho, 2021

Os resultados indicam que o pH 6 (pH natural da solução de corante) foi o mais favorável para a adsorção. Observa-se uma queda de capacidade de adsorção progressiva com o aumento do pH de 6 para 12. Segundo os dados de potencial zeta, essa diminuição em pH alcalino se dá pelo aumento progressivo da carga líquida negativa formada na superfície em pHs acima de 5,5, onde a interação com os grupos SO_3^- é prejudicada por repulsão de cargas.

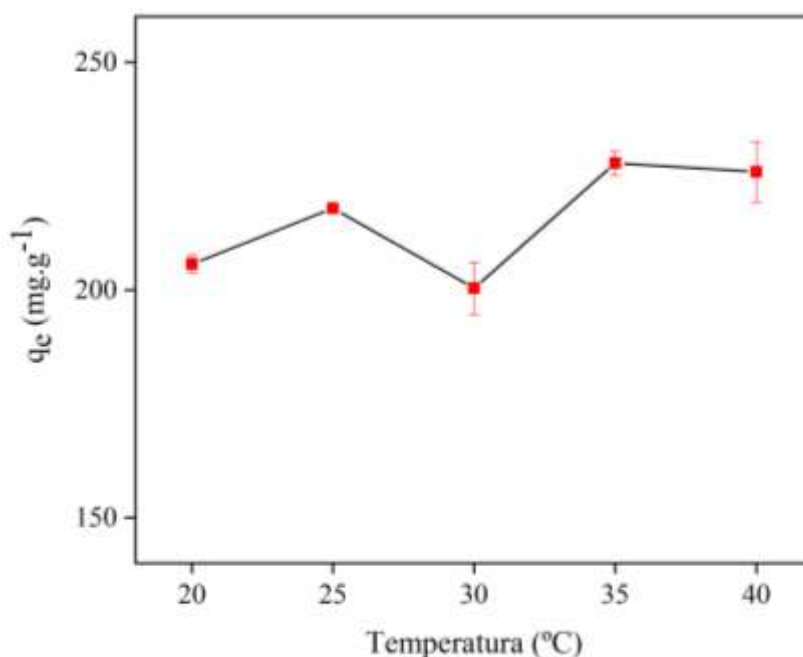
Apesar de um pH ácido promover uma maior carga positiva de superfície, nota-se também um decréscimo na capacidade adsorptiva, que pode estar relacionada com uma combinação de fatores. Primeiramente pode ocorrer uma dissolução parcial das nanofolhas em meio ácido, resultado semelhante foi obtido no trabalho de BAO et al., 2019. Além disso, a faixa de viragem do corante Vermelho Congo ocorre no pH entre 3,0 e 5,0, portanto em pH 4 as moléculas de Vermelho Congo podem estar presentes em sua forma catiônica e aniônica (ZHENG et al., 2021), bem como com a protonação dos grupos amina ($-\text{NH}_2$) (OMIDI; KAKANEJADIFARD, 2018) que podem prejudicar as interações eletrostáticas. Por fim, em meio ácido também podem ocorrer interações entre os anéis aromáticos do corante, contribuindo para a formação de sistemas agregados que podem prejudicar sua adsorção (ALTHABAITI et al., 2016; SPÓLNIK et al., 2007).

Portanto, os estudos posteriores foram conduzidos em pH 6, uma vez que o meio sem alteração do pH apresentou os melhores resultados de adsorção.

5.2.3 Efeito da temperatura na capacidade de adsorção

Outro fator determinante para os processos adsorptivos é a temperatura de reação que impacta principalmente na capacidade adsorptiva do material. Seu estudo possibilita o entendimento dos parâmetros determinantes como espontaneidade e natureza endotérmica ou exotérmica da interação adsorvente-adsorbato (ZHOU et al., 2019). O gráfico exposto na **Figura 29** demonstra o comportamento do material adsorvente, em termos de capacidade adsorptiva (q_e) calculada por meio da **Equação 1**, frente adsorção de Vermelho Congo na concentração de 40 mg.L^{-1} para as temperaturas de 20°C a 40°C .

Figura 29. Efeito da temperatura no processo na adsorção de Vermelho Congo pelo NiO300 (pH 6).



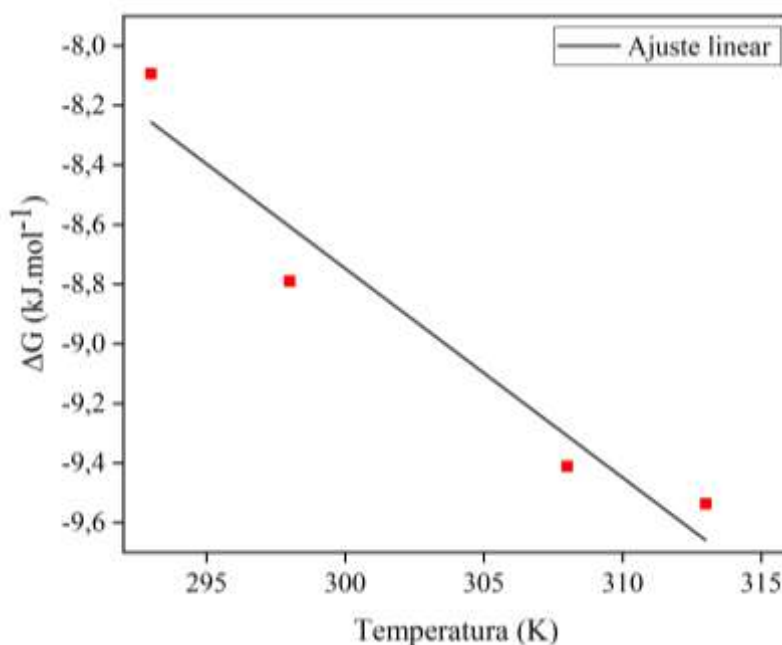
Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Por meio dos dados apresentados, nota-se que o impacto causado pelo aumento da temperatura foi relevante para uma maior capacidade de adsorção do material. Da temperatura ambiente (25°C) para a temperatura de 35°C , o valor de q_e aumentou de $217,93 \text{ mg.g}^{-1}$ para $227,82 \text{ mg.g}^{-1}$ demonstrando um comportamento favorável ao aumento de temperatura em 10°C . Com a elevação na temperatura, aumenta-se a energia cinética (mobilidade) das moléculas, tornando maiores as taxas de interação e difusão do adsorbato na superfície do adsorvente, contribuindo para a eficácia do processo. Embora as moléculas possam chegar

rapidamente à superfície do adsorvente, uma maior temperatura pode contribuir para uma aglomeração sutil de partículas, bem como certa instabilidade em solução, limitando a exposição dos sítios de adsorção do material e ocasionando uma queda de capacidade adsortiva (ENENEBAKU et al., 2017; XU et al., 2019) como ocorrido na temperatura de 30 °C e com a diminuição sutil em 40°C. Por fim, nota-se que o sistema de adsorção estudado apresenta uma temperatura ótima de trabalho em 35 °C.

Para avaliação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção estudado, utilizaram-se as **Equações 14, 15 e 16** para obtenção dos valores de energia livre de Gibbs e entalpia e entropia por meio dos valores obtidos do gráfico exposto na **Figura 30**.

Figura 30. Gráfico da temperatura (K) *versus*. Energia livre de Gibbs do processo de adsorção de Vermelho Congo com o material NiO300.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A partir dos valores de K_d , foi possível calcular os valores de ΔG° para todas as temperaturas, e com a linearização do gráfico, obteve-se os valores de ΔH° e ΔS° , por meio do intercepto e inclinação da reta, respectivamente. Os dados obtidos estão compilados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Dados termodinâmicos obtidos da linearização do gráfico ΔG° versus. T.

Temperatura (°C)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J. Mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	-8,09	12,30	70,15
25	-8,79		
30	-7,88		
35	-9,41		
40	-9,54		

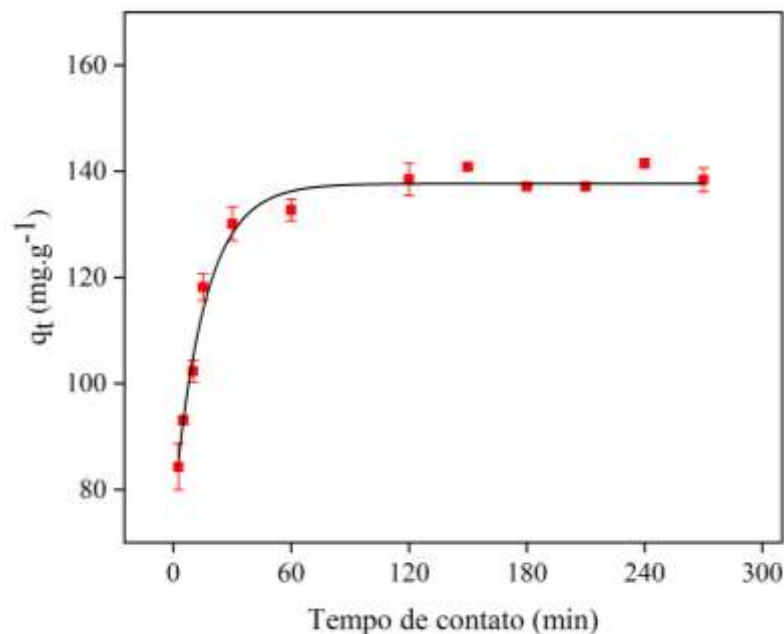
Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Os valores de ΔG^0 foram todos negativos para a faixa de temperatura testada, indicando que o processo de adsorção em estudo é viável e tem natureza espontânea, nota-se também que nas temperaturas mais elevadas a magnitude da energia livre de Gibbs aumenta, confirmando um aumento de afinidade adsorbato-adsorvente em maiores temperaturas. O valor positivo de entalpia de adsorção ($\Delta H^\circ = 12,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) confirma que o processo estudado tem natureza endotérmica. Valores de ΔH° inferiores à 40 kJ.mol^{-1} e ΔG° inferiores à -20 kJ.mol^{-1} indicam processos de adsorção física no sistema (JIANG et al., 2015) (ZHAO et al., 2019b). Por fim um valor positivo para ΔS° reflete a afinidade entre as espécies de adsorbato e adsorvente e indica que a aleatoriedade sólido-solução aumenta (FAKHRI, 2017).

5.2.4 Efeito do tempo de contato adsorbato-adsorvente e estudos cinéticos

O estudo do tempo de contato foi realizado para conhecer o perfil cinético da interação entre NiO300 e o corante Vermelho Congo, analisar o tempo de resposta do adsorvente em solução e encontrar o período necessário para o equilíbrio adsorção/dessorção ser atingido, indicando a capacidade máxima de remoção do corante para aquela concentração. Os dados foram calculados a partir da **Equação 4** para obtenção dos valores de capacidade adsortiva em cada tempo (q_t), e os resultados estão reunidos no gráfico da **Figura 31**.

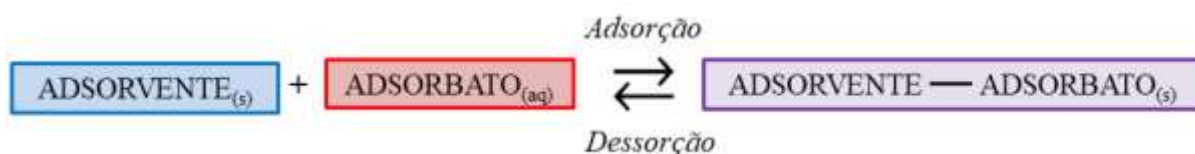
Figura 31. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do NiO300 frente ao corante Vermelho Congo (T = 35 °C; pH 6).



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

A quantidade de corante adsorvido no óxido aumenta com o tempo até atingir um valor constante onde não é mais removido da solução, nesse ponto, o processo está em estado de equilíbrio dinâmico com o mecanismo de dessorção do material (LIMA et al., 2019; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003). A equação de equilíbrio do processo pode ser ilustrada como na **Figura 32**.

Figura 32. Modelo de equação geral de equilíbrio adsorção-dessorção.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

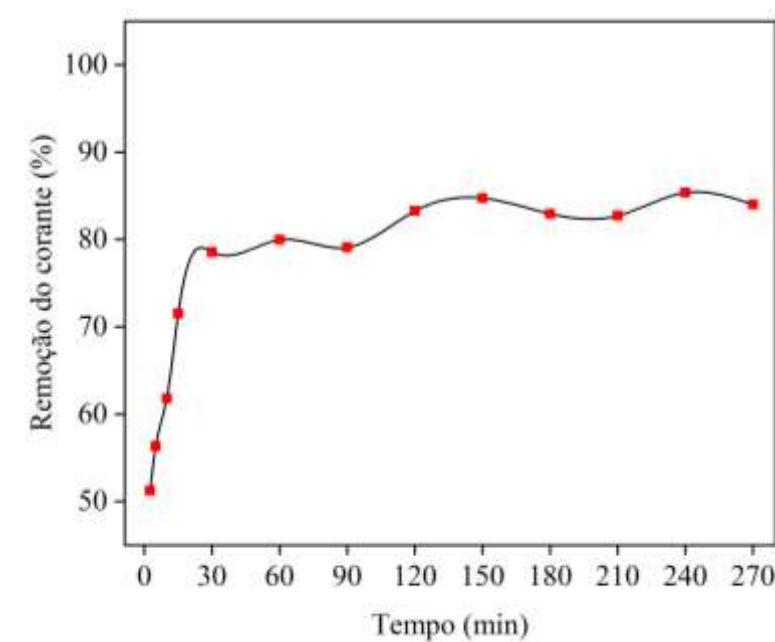
O tempo necessário para atingir este estado é denominado tempo de equilíbrio e a quantidade de corante adsorvida nesse tempo reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais aplicadas (ÖZACAR; ŞENGİL, 2003). Isso ocorre porque na medida em que o número de locais de adsorção vazios diminui com o aumento do tempo de contato, as interações entre o adsorbato e os locais de adsorção encontram uma resistência muito maior de interação até atingir o patamar de equilíbrio (WANG et al., 2020a). A curva obtida da capacidade adsorptiva pelo tempo, demonstrou que a captação de corante

nos primeiros 30 minutos foi bastante rápida com $q_e = 130,13 \text{ mg.g}^{-1}$ e se torna mais lenta até o valor constante de $q_e = 138,91 \text{ mg.g}^{-1}$ a partir dos 120 minutos, indicando que a partir desse estágio, a reação encontra-se em equilíbrio adsorção-dessorção.

A rápida adsorção do corante indica alta afinidade entre as espécies. Nota-se que sua capacidade está relacionada ao pequeno tamanho de cristalito e a uma maior área superficial específica e sítios ativos abundantes. O equilíbrio é rapidamente alcançado, sugerindo uma vantagem para sistemas de tratamento de efluentes (CHENG et al., 2011).

Para evidenciar a diferença entre as taxas de remoção do corante, comparou-se as porcentagens de remoção em cada tempo calculados por meio da **Equação 2** que estão apresentadas na **Figura 33**.

Figura 33. Taxa de remoção do corante Vermelho Congo em diferentes tempos de exposição ao adsorvente NiO300 (T = 35 °C; pH 6).



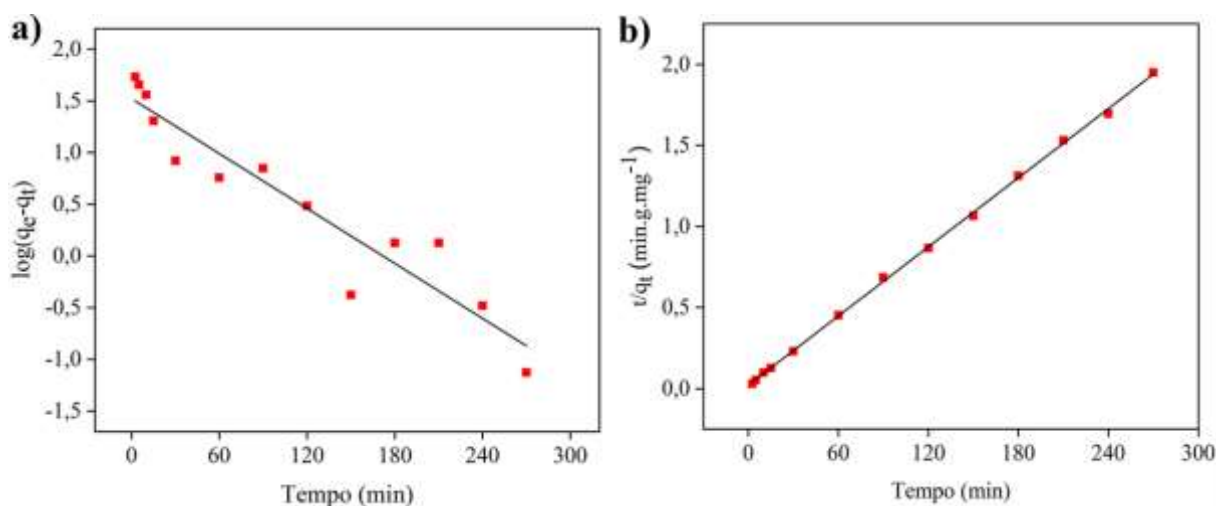
Fonte: Autora desse trabalho, 2020.

O processo adsorptivo mostrou-se muito eficaz, uma vez que 50% do corante foi removido nos primeiros 2,5 minutos de contato. Até os primeiros 30 minutos, 78% do total do corante haviam sido removidos da solução e a porcentagem manteve-se próxima aos 85% a partir dos 120 até 270 minutos de contato, indicando patamar de equilíbrio e saturação do adsorvente.

Para uma investigação cinética mais aprofundada os dados foram ajustados nos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (PPO) e Pseudo-segunda ordem (PSO) a partir

das **Equações 6 e 8**, respectivamente. As análises gráficas de correlação de ambos os modelos estão exibidas na **Figura 34a** para PPO e **34b** para PSO. Se o modelo de Pseudo-primeira ordem se ajusta bem os dados, um gráfico $\log(q_e - q_t) \times t$ deve fornecer uma reta com coeficiente angular $-k_1$ e coeficiente linear $\log q_e$. Já no modelo de Pseudo-segunda ordem, k_2 é a constante da taxa de adsorção e pode ser obtido por meio do coeficiente linear do gráfico $t/q_t \times t$, e o coeficiente linear $1/q_e$ permite o cálculo da capacidade de adsorção no equilíbrio. Além disso, a aplicabilidade dos modelos cinéticos é medida pela análise gráfica, avaliação dos dados e análise do coeficiente de correlação da reta (R^2) cujo valor deve ficar próximo a 1 para que o ajuste do modelo cinético com os dados experimentais seja satisfatório (ÖZACAR; ŞENGİL, 2003).

Figura 34. Ajuste linear cinético nos modelos Pseudo-primeira ordem (a) e Pseudo-segunda ordem (b).



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Os parâmetros k_1 e k_2 , a correlação linear R^2 , cálculo do q_e pelos dois ajustes e análise da soma dos erros quadrados estão listados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Comparação de parâmetros obtidos nos modelos cinéticos teóricos PPO e PSO.

Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
q_e (cal) (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	SEQ (%)	R^2	q_e (cal) (mg.g ⁻¹)	k_2 (g. mg ⁻¹ .min ⁻¹)	SEQ (%)	R^2
33,26	0,00886	29	0,90021	140,64	0,02114	0,6	0,99949

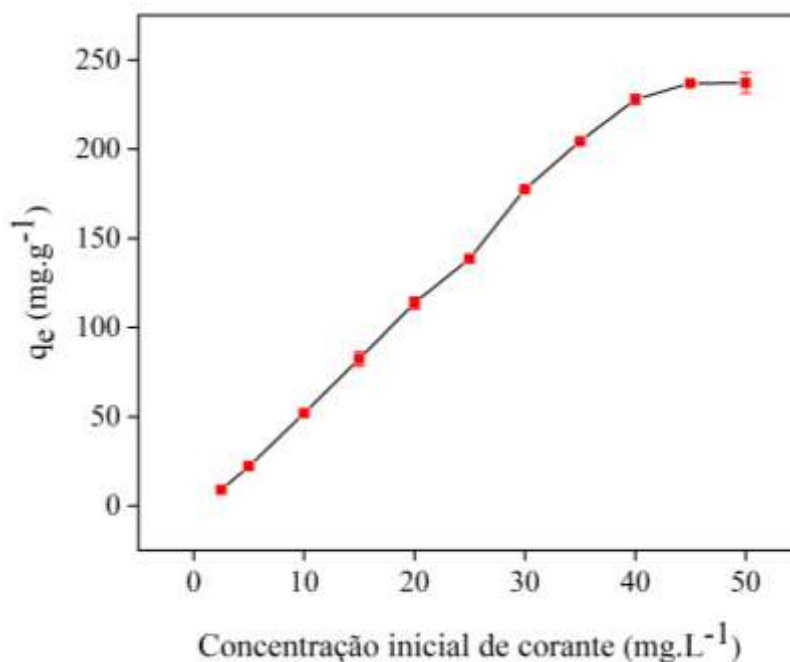
Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Por meio dos gráficos apresentados nota-se que os dados experimentais se desviam da linha ajustada para o modelo PPO, enquanto a maioria dos dados melhor se ajusta ao modelo linear de PSO. Embora ambos os modelos apresentem correlação linear acima de 0,9, o valor experimental ($q_e = 138,91 \text{ mg.g}^{-1}$) é muito diferente do calculado pelo modelo PPO, enquanto o valor de q_e calculado para o modelo PSO é muito semelhante ao obtido nos dados experimentais. Possuindo o maior coeficiente de correlação R^2 , maior similaridade entre o q_e de equilíbrio experimental e calculado e menor porcentagem de erro no método de soma dos erros quadrados, o modelo PSO é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

5.2.5 Efeito da concentração inicial do corante

Em uma superfície adsorvente, geralmente a relação entre a concentração inicial do corante e os locais que estão disponíveis no material é responsável pela eficácia do processo (ZHOU et al., 2019). Portanto, para verificar o comportamento do adsorvente para diferentes concentrações do adsorbato, mediu-se a capacidade adsortiva (q_e) calculada por meio da **Equação 1** para valores de solução de 2,5 até 50 mg.L⁻¹. Os resultados estão contidos na **Figura 35**.

Figura 35. Capacidade de adsorção do NiO300 *versus*. concentração inicial do corante Vermelho Congo (T = 35 °C; pH 6).



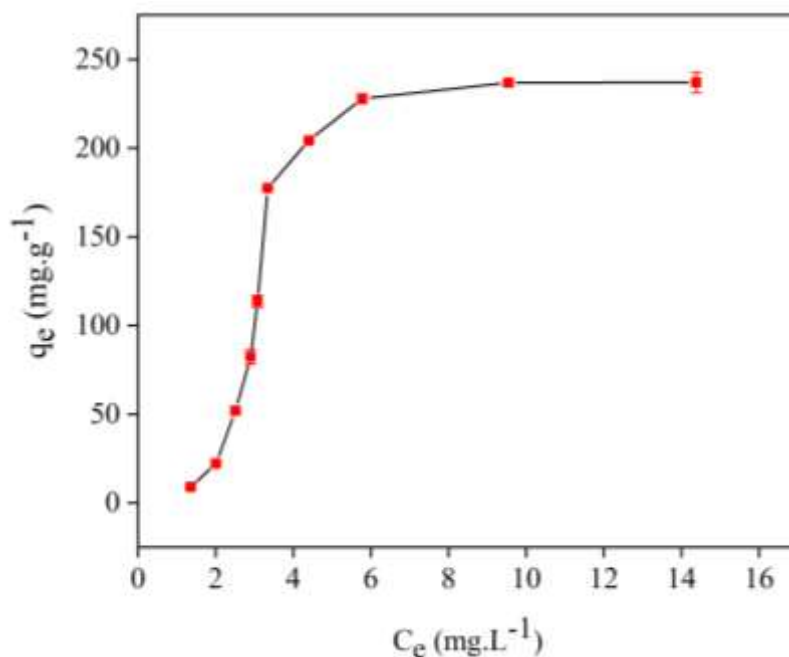
Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Geralmente, maiores concentrações indicam uma maior capacidade do material de adsorver o contaminante em solução, pois podem aumentar a força motriz de transferência de massa. Nesse sistema, o comportamento adsorptivo do NiO300 aumentou progressivamente com o aumento da concentração inicial, até a diminuição da variação a partir de 40mg.L^{-1} .

Apesar disso, em sistemas altamente concentrados os poros do adsorvente podem ser ocupados muito rapidamente, prejudicando sua performance. Com isso, a porcentagem de remoção do contaminante também diminui (ZHENG et al., 2021; ZHOU et al., 2019). Observou-se que a capacidade de remoção foi de 90% de Vermelho Congo para concentrações até 40mg.L^{-1} e a taxa de remoção caiu para 70% em 50mg.L^{-1} .

A avaliação da capacidade de adsorção não está somente ligada ao teor de remoção de um contaminante e sim à concentração remanescente de corante após o processo em temperatura constante. Quando não há variação de temperatura, a relação entre a capacidade de adsorção e a concentração na fase líquida é chamada de isoterma de adsorção (WANG et al., 2020a). As isotermas podem descrever como ocorre a interação com os materiais adsorventes, sendo um ponto crítico para a otimização das vias do mecanismo e expressão das propriedades de superfície (FOO; HAMEED, 2010). A isoterma de equilíbrio plotada a partir da capacidade adsorptiva (q_e) e concentração de corante remanescente em solução (C_e) está apresentada na **Figura 36**.

Figura 36. Isoterma de equilíbrio da adsorção de Vermelho Congo em NiO300 (T = 35 °C; pH 6).



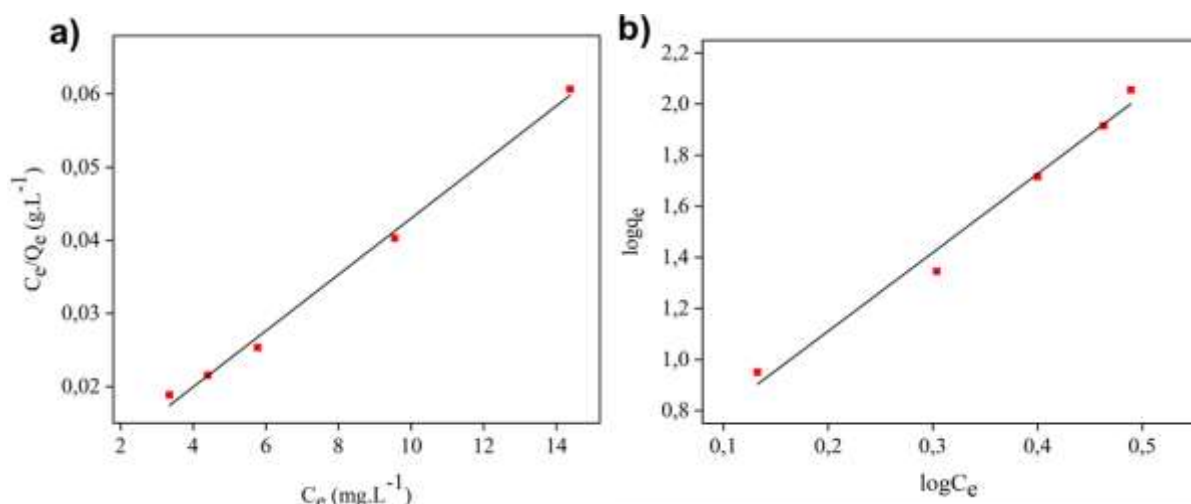
Fonte: Autora deste trabalho, 2021

A isoterma obtida mostra uma crescente na capacidade de adsorção e indica um patamar de saturação do adsorvente. Segundo a classificação IUPAC, a isoterma apresentada é do tipo V, conhecida por sua curva em ‘S’. Este tipo de isoterma é característico de uma baixa adsorção inicial atribuída à adsorção na superfície de poros apolares ou fracamente polares, seguido de um aumento abrupto devido à natureza hidrofílica do adsorvente, que permite o preenchimento de microporos, na sequência, a adsorção diminui após o alcance de um valor máximo (MUTTAKIN et al., 2018). Por meio da classificação de Giles (1960), a curva obtida é pertencente à classe S (Sigmoidal) do subgrupo 2 indica algumas condições de adsorção como atração intermolecular moderada e forte competição por sítios ativos, apresentando uma forma côncava e um platô. As isotermas dessa classe geralmente possuem duas causas, onde as forças de atração soluto-soluto podem causar adsorção cooperativa (moléculas adsorvidas de adsorbato têm efeito na adsorção de novas moléculas) e também onde a sorção pode ser inibida por reação competitiva em as moléculas da solução, e o ponto de inflexão ocorre quando os efeitos negativos são superados (GILES; SMITH; HUITSON, 1974; HINZ, 2001; INGLEZAKIS; POULOPOULOS; KAZEMIAN, 2018; LIU, 2015).

Para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo adsorptivo, há na literatura diversos modelos teóricos que propõem diferentes interpretações de dados para as isotermas sendo os mais comuns o modelo de Langmuir e o de Freundlich. O ajuste dos

dados experimentais segundo as **Equações 10 e 13** dos modelos matemáticos estudados estão apresentados na **Figura 37a** para o modelo de Langmuir e **Figura 37b** para o modelo de Freundlich.

Figura 37. Ajuste linear pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente e descreve bem processos de adsorção em monocamada. Já no modelo de Freundlich a abordagem empírica prevê que a superfície dos adsorventes possui sítios ativos energeticamente diferentes e adsorção em multicamadas (YAGUB et al., 2014). Os dados da **Tabela 11** mostram a comparação entre os parâmetros matemáticos obtidos por meio da regressão linear dos dois modelos estudados.

Tabela 11. Tabela de comparação de parâmetros obtidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
R^2	K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	n
0,9953	0,8480	259,74	0,9845	3,1274	0,3247

Fonte: Autora deste trabalho, 2021

Por meio dos resultados, observa-se que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Langmuir com valor de coeficiente de correlação linear (R^2) = 0,9953. Assim, é pressuposto que a adsorção do corante Vermelho Congo ocorra em monocamadas na superfície do adsorvente e que os sítios ativos são energeticamente homogêneos para a

interação (AI; ZENG, 2013; AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Investigou-se o valor de R_L , por meio da **Equação 11**, que é o fator de adimensional de separação que deve ser discutido para os sistemas líquido-sólido (TRAN et al., 2017). Esse fator indica o tipo de adsorção do sistema sendo que quando o valor de R_L encontra-se entre 0-1, a adsorção é favorável (YAGUB et al., 2014). O valor encontrado foi de $R_L = 0,02863$, condizente com os dados termodinâmicos, o processo estudado é favorável para adsorção de Vermelho Congo.

As nanofolhas de NiO300 demonstraram alta capacidade de adsorção para Vermelho Congo com $q_e = 259,74 \text{ mg.g}^{-1}$ calculado pelo modelo teórico de Langmuir. Os dados listados na **Tabela 12** mostram a comparação de capacidade adsorptiva (q_e) para as nanofolhas de NiO300 sintetizadas neste trabalho e materiais de níquel de diferentes morfologias para adsorção do mesmo corante, indicando que as nanofolhas de NiO300 possuem um q_e superior aos dados apresentados da literatura para materiais de mesma morfologia.

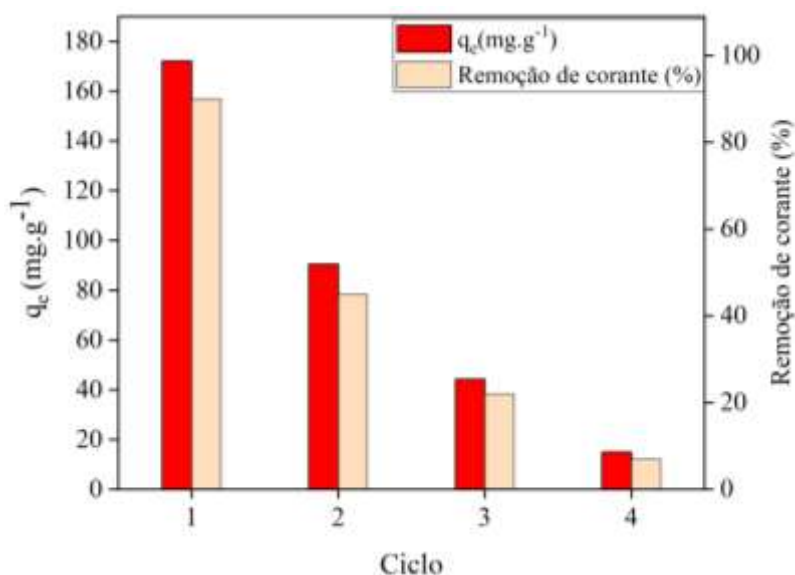
Tabela 12. Comparação de capacidade máxima de adsorção de Vermelho Congo de materiais à base de níquel com diferentes morfologias.

Material Adsorvente	BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	Tempo Eq. (min)	Referências
Nanofolhas de NiO	121,21	259,74	120	(Este trabalho)
Nanofolhas de NiO	201	151,7	300	(CHENG et al., 2011)
Nanofolhas de NiO	170,1	167,73	240	(ZHAO et al., 2015)
Nanofolhas hexagonais de Ni(OH) ₂	-	161,29	-	(YAN et al., 2020)
Microesferas ocas de NiO-SiO ₂ hierárquico	191,1	204,1	180	(LEI et al., 2016b)
Ni(OH) ₂ hierárquico poroso	190,5	206,2	-	(YANG et al., 2017)
Arquiteturas hierárquicas de NiO	58,3	223,8	120	(AI; ZENG, 2013)
Nanofolhas de NiFe ₂ O ₄ dopados com manganês	42,96	231,74	-	(LUO et al., 2018)
Nanocompósito hierárquico de NiO – Al ₂ O ₃	157	357	150	(Lei, Zhu, Le, et al., 2016)
Microesferas hierárquicas de óxido de níquel semelhantes a flores	107	534,8	120	(ZHENG et al., 2017)
Nanofolhas de NiCo ₂ O ₄	47,3	961,5	150	(Bao et al., 2019)

5.2.6 Dessorção e recuperação do material adsorvente NiO300

A regeneração e reciclabilidade do material são questões muito relevantes para os materiais adsorventes principalmente em termos de viabilidade econômica do processo(WANG et al., 2020a). Neste ensaio, foram combinadas duas técnicas de dessorção, eluição com etanol e banho de ultrassom a 60 °C por 1h30. Os resultados de 4 ciclos de testagem foram avaliados em termos de capacidade adsortiva q_e e porcentagem de remoção do corante Vermelho Congo calculadas por meio das **Equações 1 e 2** respectivamente, os dados estão reunidos no gráfico da **Figura 38**.

Figura 38. Capacidade adsortiva do NiO300 e porcentagem de remoção de Vermelho Congo para cada ciclo de dessorção-recuperação (T = 25°C; pH 6).



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

Por meio dos resultados apresentados verifica-se que a capacidade de adsorção do material não se manteve ao longo dos ciclos dessorção-recuperação. No ciclo 1 a capacidade adsortiva foi de 172,17 mg.g⁻¹ com 90% de remoção do corante. No ciclo 2 a porcentagem de remoção cai pela metade, com 45% de remoção do corante da solução, assim como a capacidade adsortiva que acompanhou a mesma tendência. No ciclo 3 foi observada a perda de 70% da capacidade adsortiva em relação ao ciclo 1. A baixa capacidade de adsorção ao longo dos ciclos pode ser causada por um processo de dessorção incompleto devido a moléculas de corante mais fortemente ligadas ao material adsorvente. Resultado semelhante foi observado no trabalho de ZHANG; ZHAO, 2013.

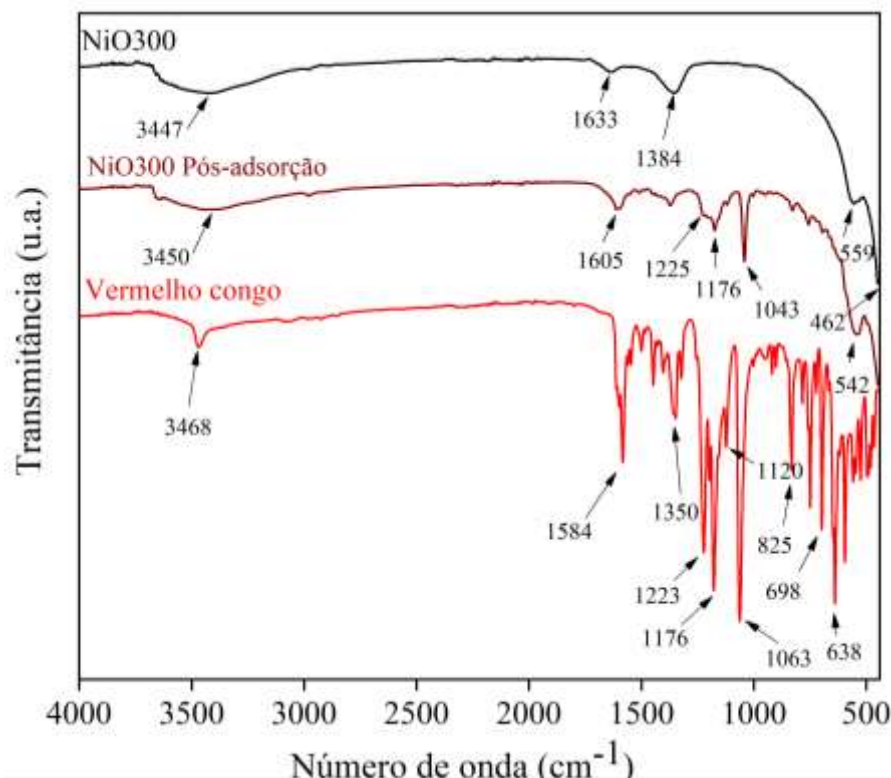
Para a dessorção de Vermelho Congo, o método de calcinação é amplamente utilizado na literatura, uma vez que o corante orgânico costuma ser completamente removido dos

materiais em calcinação com temperaturas acima de 350 °C (ZHENG et al., 2021). A utilização deste método também foi testada na perspectiva de maior manutenção da capacidade adsortiva do NiO300 ao longo dos ciclos. Porém, a morfologia do material sintetizado neste trabalho é altamente dependente da temperatura de calcinação, como mostrado por meio das análises de MEV, e por isso foi necessário testar o método em menor temperatura em relação à utilizada na síntese. No caso de recuperação em menores temperaturas, a literatura recomenda o uso de maiores tempos de queima (CHEN et al., 2018; LEI et al., 2017). Assim, experimento foi realizado em 250 °C por 4 h. Embora a temperatura tenha disso reduzida, o produto não demonstrou nenhuma capacidade adsortiva nos testes posteriores e concluiu-se que esse procedimento prejudicou em 100% a capacidade de adsorção do material, provavelmente pela perda de suas características morfológicas, área e porosidade.

5.2.7 Espectro na região do infravermelho do corante Vermelho Congo e do material NiO300 pré e pós adsorção.

A análise dos espectros de ATR-FTIR das amostras de NiO300 pré e pós adsorção e do corante Vermelho Congo, permitiram identificar as mudanças ocorridas na superfície do material após a interação com o adsorbato e contribuiu para as propostas de mecanismo de interação. Os resultados obtidos estão contidos na **Figura 39**.

Figura 39. Espectros ATR-FTIR das amostras de Vermelho Congo, NiO300 puro e NiO300 pós-adsorção.



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

O espectro referente ao corante Vermelho Congo mostra diversos estiramentos de ligação na molécula, dada sua extensão. O pico de absorção em 3468 cm^{-1} corresponde ao alongamento O-H de água adsorvida no material. O pico em 1584 cm^{-1} está relacionado ao estiramento das ligações azo ($\text{N}=\text{N}$) características da cromosfera do Vermelho Congo. O estiramento em 1350 cm^{-1} por sua vez pode ser atribuído à vibração da flexão C-N. Os estiramentos de ligação identificados em 1220, 1223, 1176, e 1063 cm^{-1} correspondem aos alongamentos dos oxigênios do grupo sulfonato (SO_3^-). Por fim, os picos marcados em 825, 698 e 638 cm^{-1} correspondem às vibrações na posição 'para' das substituições no anel aromático, ao alongamento C-H do composto aromático di-substituído e às ligações C-C respectivamente (AI; ZENG, 2013; JIA et al., 2015; ZHENG et al., 2017).

No espectro das amostras de NiO300 antes e depois da adsorção do corante, atribui-se inicialmente, que a banda gerada próximo de 3450 cm^{-1} ocorre a partir dos estiramentos da ligação O-H de água adsorvida na superfície do material, assim como os picos presentes em $1600\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ que se referem as bandas de vibração H-O-H. O estiramento de ligação em 1384 cm^{-1} faz referência à banda de alongamento característica de NO_3 (ANANDHA BABU

et al., 2014). A banda referente à ligação metal- oxigênio (Ni-O) muda após a adsorção para um número de onda menor de 559 para 542 cm^{-1} , que pode sugerir uma forte ligação entre o as moléculas de Vermelho Congo e o adsorvente (BAO et al., 2019), além disso, observa-se uma diminuição da banda atribuída ao grupo O-H (aproximadamente 3450 cm^{-1}) pós-adsorção, indicando que essas espécies podem participar do mecanismo de troca iônica (ZHAO et al., 2019b). Após a adsorção surgem três novos picos nas nanofolhas de NiO300 (1225, 1043 e 1176 cm^{-1}) que podem ser associados à bandas de absorção características do corante, referentes às ligações do grupo sulfonato (SO_3^-) sugerindo que as moléculas foram ancoradas na superfície do material adsorvente (ZHENG et al., 2017).

5.2.8 Proposta de mecanismo de interação entre Vermelho Congo e NiO300

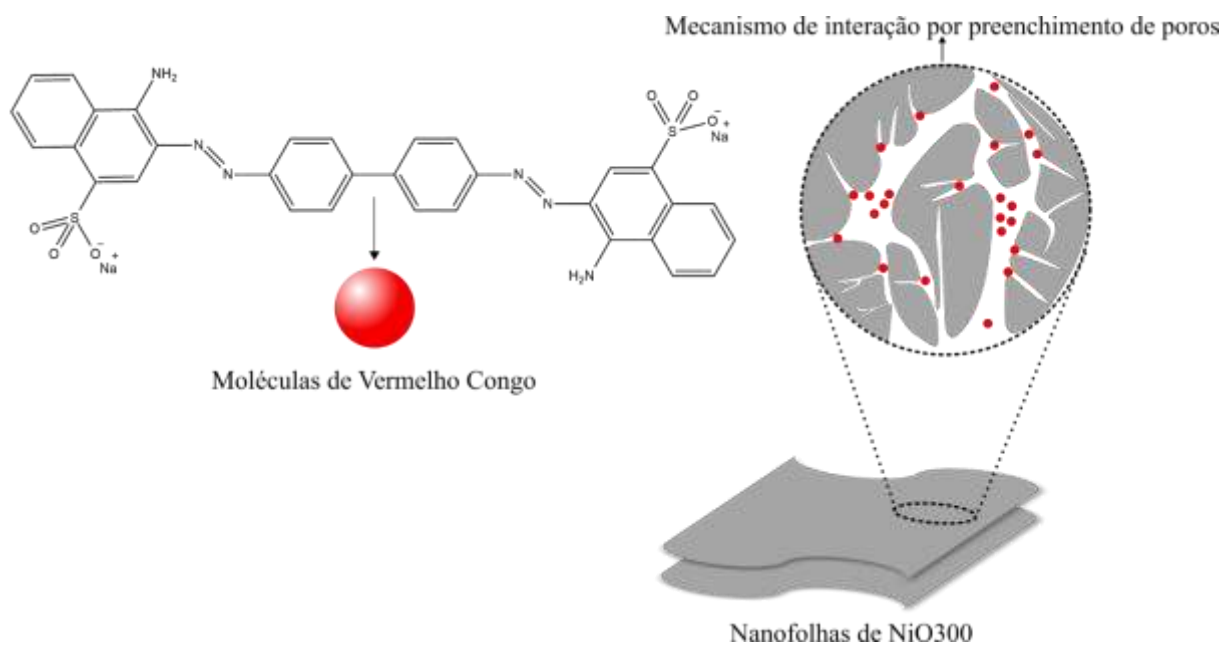
Interações físicas e químicas entre adsorvente e adsorbato podem contribuir conjuntamente para adsorção de corantes orgânicos, como interação eletrostática, troca iônica, e preenchimento de poros (CHOWDHURY et al., 2019; ZHENG et al., 2021). Nesse estudo, os dados termodinâmicos, de isoterma e fator R_L , apontam para uma reação de caráter espontâneo. O processo adsorptivo é endotérmico com baixo valor de entalpia, indicando que há ocorrência de adsorção física.

Sabendo que o NiO300 possui maior área superficial maior volume e distribuição de poros e que seu resultado foi superior à dos outros materiais testados, pode-se dizer que este processo adsorptivo é altamente dependente da área e que o mecanismo de interação física de preenchimento de poros é predominante para a adsorção das moléculas do corante e pode ser ilustrado como mostrado pela **Figura 40**.

Devido à dependência do pH 6, pode-se dizer que as interações eletrostáticas também ocorrem, porém em escala reduzida. Dado o pH pzc em torno de 5,5 o pH 6 poderia oferecer ainda alguns locais positivos de interação na superfície do NiO que atraem os grupos sulfato-aniônicos do corante (SO_3^-) (ZHENG et al., 2017, 2021), como também mostrado pela mudança de espectro FTIR na amostra de NiO300 pós-adsorção.

Considerando outras evidências mostradas pelo espectro de FTIR pode-se dizer que há outros mecanismos de interação envolvidos como a troca iônica, uma vez que foram observadas modificações nas bandas de O-H e Ni-O e também que o pH ideal é circundante ao pH pzc, favorecendo esse tipo de interação (RAGHAV; KUMAR, 2018). Além disso, o ajuste de isoterma pelo modelo de Langmuir aponta para ocorrência de adsorção química, bem como o ajuste matemático em pseudo-segunda ordem e a dessorção incompleta do material.

Figura 40. Mecanismo de preenchimento dos poros do NiO300 por moléculas de Vermelho Congo



Fonte: Autora deste trabalho, 2021.

6. CONCLUSÃO

A metodologia de síntese solvotérmica assistida por micro-ondas foi efetiva na produção de nanofolhas de α -Ni(OH)₂ e o método de calcinação em mufla foi eficaz na produção de nanoadsorventes de NiO com características de tamanho, grau de cristalinidade, porosidade e área superficial distintos, comprovados por meio dos dados de DRX, e análise adsorção-dessorção de nitrogênio. A confirmação de fase do α -Ni(OH)₂ e NiO foi realizada por meio da técnica de DRX e a partir da análise térmica TG verificou-se o perfil de estabilidade térmica do α -Ni(OH)₂ e conversão em NiO nas temperaturas propostas. A morfologia dos materiais foi analisada por meio das técnicas de MEV e MET que indicaram a morfologia de nanofolhas ultrafinas para as amostras de α -Ni(OH)₂ e NiO300 bem como a alteração das estruturas ocorridas com a modificação da temperatura de calcinação, apresentando um engrossamento das folhas e alargamento de poros.

Os resultados iniciais dos testes de adsorção indicaram que a amostra NiO300 apresentou maior capacidade de adsorção e remoção de Vermelho Congo. Posteriormente, os testes de pH e temperatura com o material escolhido (NiO300), mostraram que o pH 6 e temperatura em 35 °C eram mais favoráveis ao processo adsorptivo e as condições foram aplicadas nos testes posteriores. A análise termodinâmica dos dados mostrou que a interação entre NiO300 e o corante Vermelho Congo era favorável e com predominância de fisissorção. A análise da cinética de adsorção mostrou uma alta afinidade entre as espécies e alta taxa de remoção com cerca de 80% do corante removido nos primeiros 30 minutos de contato e 120 minutos para alcance do equilíbrio. Os dados melhor se ajustaram ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.

A isoterma de adsorção do NiO300 foi classificada como isoterma do tipo V e os dados se ajustaram melhor ao modelo matemático de Langmuir, indicando um processo em monocamadas de adsorção, com capacidade adsorptiva máxima de 259,74 mg.g⁻¹. Além disso, a porcentagem máxima de remoção do corante foi de 90% para concentrações de 40 mg.L⁻¹. Os testes de recuperação do material adsorvente indicaram uma dessorção parcial do corante.

Por fim, foi proposto que alguns mecanismos de adsorção podem ocorrer simultaneamente na interação entre as nanofolhas de NiO300 e o Vermelho Congo e que a interação física de preenchimento de poros ocorreu em maior proporção, uma vez que a área superficial e porosidade foram determinantes para os resultados de capacidade adsorptiva.

Conclui-se que a temperatura de calcinação impactou fortemente nos resultados de adsorção e que seu controle e adequação são de suma importância para um processo de síntese eficaz. A alta capacidade de adsorção para Vermelho Congo mostrou que o material

sintetizado NiO300 é um potencial adsorvente para a espécie aniônica testada, contribuindo para os estudos de novos adsorventes para remoção de contaminantes ambientais e colaborando com os avanços de tecnologias sustentáveis e de proteção dos recursos hídricos.

REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; ROSE-NOËLLE, V. Adsorption of Congo red azo dye on nanosized SnO₂ derived from sol-gel method. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 53–70, 2016.
- ABUKHADRA, M. R. et al. Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 577, p. 583–593, 2019.
- AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1, p. 398–403, 2010.
- AI, L.; ZENG, Y. Hierarchical porous NiO architectures as highly recyclable adsorbents for effective removal of organic dye from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 269–278, 2013.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- AL-THABAITI, S. A. et al. Aggregation of Congo red with surfactants and Ag-nanoparticles in an aqueous solution. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 156, p. 28–35, 2016.
- ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, n. 1, p. 251–273, 2010.
- ANANDHA BABU, G. et al. An investigation of flower shaped NiO nanostructures by microwave and hydrothermal route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 12, p. 5231–5240, 2014.
- ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 1, p. 1–9, 2012.
- APARECIDA, A.; CUSTODIO, C. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Ciências Farmacêuticas Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2014.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1, p. 219–243, 2003.
- BAO, Y. et al. Facile fabrication of porous NiCo₂O₄ nanosheets with high adsorption performance toward Congo red. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 124, p. 289–295, 2019.

BARCARO, G.; FORTUNELLI, A. 2D oxides on metal materials: concepts, status, and perspectives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 22, p. 11510–11536, 2019.

BAYRAMOGLU, G.; ALTINTAS, B.; ARICA, M. Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2, p. 339–346, 2009.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1, p. 259–267, 2006.

CAI, X. et al. Photocatalytic degradation properties of Ni(OH)₂ nanosheets/ZnO nanorods composites for azo dyes under visible-light irradiation. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, Part A, p. 57–65, 2014.

CARVALHO, T. E. M. DE. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. p. 107, 2010.

CHANNEGOWDA, M. Recent advances in environmentally benign hierarchical inorganic nano-adsorbents for the removal of poisonous metal ions in water: a review with mechanistic insight into toxicity and adsorption. **Nanoscale Advances**, 2020.

CHAPPUIS, P. Ueber die Wärmeerzeugung bei der Absorption der Gase durch feste Körper und Flüssigkeiten. **Annalen der Physik**, v. 255, n. 5, p. 21–38, 1883.

CHATTERJEE, S. et al. Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2803–2809, 2009.

CHEN, H. et al. Chestnut husk-like nickel cobaltite hollow microspheres for the adsorption of Congo red. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 1041–1051, 2018.

CHEN, I.; LIN, S. Y.; SHIUE, D. W. Calcination of nickel/alumina catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 6, p. 926–929, 1 jun. 1988.

CHEN, M. et al. Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO₂ Gas Sensor, and Proposed Mechanism of Gas Sensing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 26, p. 12763–12773, 7 jul. 2011.

CHEN, R.; YU, J.; XIAO, W. Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11682–11690, 2013.

CHENAB, K. K. et al. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100262, 2020.

CHENG, B. et al. Synthesis of hierarchical Ni(OH)₂ and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 889–897, 2011.

CHOWDHURY, A. et al. Superadsorbent Ni–Co–S/SDS Nanocomposites for Ultrahigh Removal of Cationic, Anionic Organic Dyes and Toxic Metal Ions: Kinetics, Isotherm and Adsorption Mechanism. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 4, p. 4165–4176, 18 fev. 2019.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DĄBROWSKI, A. DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, n. 1, p. 135–224, 2001. orption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1, p. 135–224, 2001.

DARWISH, A. A. A.; RASHAD, M.; AL-AOH, H. A. Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 563–571, 2019.

DAS, R. et al. Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 22, p. 6946–7020, 2017.

DECELLES, C. The story of dyes and dyeing. **Journal of Chemical Education**, v. 26, n. 11, p. 583, 1 nov. 1949.

DERVIN, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond. **Nanoscale**, v. 8, n. 33, p. 15115–15131, 2016.

DI, J. et al. Ultrathin 2D Photocatalysts: Electronic-Structure Tailoring, Hybridization, and Applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 1, p. 1704548, 1 jan. 2018.

DIAO, C. C. et al. Morphological, optical, and electrical properties of p-type nickel oxide thin films by nonvacuum deposition. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 15, 2020.

DONG, B. et al. A general strategy for facile synthesis of ultrathin transition metal hydroxide nanosheets. **Nanoscale**, v. 11, n. 12, p. 5141–5144, 2019.

DONG, Q. et al. Single-crystalline porous NiO nanosheets prepared from β -Ni(OH)₂ nanosheets: Magnetic property and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 741–747, 2014.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 137–152, 1998.

E, S. P. et al. Electrodeposition of Nickel Hydroxide Nanoparticles on Carbon Nanotube Electrodes: Correlation of Particle Crystallography with Electrocatalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 29, p. 16059–16068, 28 jul. 2016.

EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 1747–1752, 2013.

EL-SAYED, M. E. A. Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. **Science of The Total Environment**, v. 739, p. 139903, 2020.

ENENEBAKU, C. et al. Adsorption of Methylene Blue Dye onto Bush Cane Bark Powder. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v. 76, p. 12–26, 1 out. 2017.

FAKHRI, A. Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. S52–S57, 2017.

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

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

GATOO, M. A. et al. Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 498420, 2014.

GHAFAIRIAN-ZAHMATKESH, H.; JAVANBAKHT, M.; GHAEMI, M. Ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis and characterization of bow-tie-like lithium iron phosphate nanocrystals for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 339–348, 2015.

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

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HAIDER, A. J. et al. Photocatalytic Activity of Nickel Oxide. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2802–2808, 2019.

HALL, D. S. et al. Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 471, n. 2174, 2015a.

HALL, D. S. et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proceedings. Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 471, n. 2174, p. 20140792, 8 fev. 2015b.

HAO, J. et al. Rapid, efficient and economic removal of organic dyes and heavy metals from wastewater by zinc-induced in-situ reduction and precipitation of graphene oxide. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 88, p. 137–145, 2018.

HASSAN, M. M.; CARR, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201–219, 2018.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, n. 3, p. 225–243, 2001.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HU, H. et al. Green microwave-assisted synthesis of hierarchical NiO architectures displaying a fast and high adsorption behavior for Congo red. **Materials Letters**, v. 170, p. 139–141, 2016.

HUANG, Y.-H.; SHIH, Y.-J.; CHANG, C.-C. Adsorption of fluoride by waste iron oxide: The effects of solution pH, major coexisting anions, and adsorbent calcination temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2, p. 1355–1359, 2011.

HYNES, N. R. J. et al. Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 122636, 2020.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G.; KAZEMIAN, H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 166–176, 2018.

JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. Synthesis of Nanosized α -Nickel Hydroxide by a Sonochemical Method. **Nano Letters**, v. 1, n. 5, p. 263–266, 1 maio 2001.

JIA, X.-J. et al. Bouquet-like calcium sulfate dihydrate: a highly efficient adsorbent for Congo red dye. **RSC Advances**, v. 5, n. 88, p. 72321–72330, 2015.

JIANG, F. et al. Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 18, p. 7188–7194, 2012.

JIANG, T. et al. Activated carbon/NiFe₂O₄ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1740–1751, 2015.

KHALEED, A. A. et al. Solvothermal synthesis of surfactant free spherical nickel hydroxide/graphene oxide composite for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 80–91, 2017.

KOUMANOVA, B.; ALLEN, S. J. Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, n. 3, p. 175–192, 2005.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2, p. 794–804, 2008.

KUMAR, K. Y. et al. Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution. **Powder Technology**, v. 246, p. 125–136, 2013.

LANG, W. et al. Characterization of a new oxygen-insensitive azoreductase from *Brevibacillus laterosporus* TISTR1911: Toward dye decolorization using a packed-bed metal affinity reactor. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 298–306, 2013.

LEE, J.-W. et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 196–203, 2006.

LEI, C. et al. Hierarchically porous NiO–Al₂O₃ nanocomposite with enhanced Congo red adsorption in water. **RSC Advances**, v. 6, n. 13, p. 10272–10279, 2016a.

LEI, C. et al. Hierarchical NiO–SiO₂ composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 238–246, 2016b.

LEI, C. et al. Synthesis of hierarchical porous zinc oxide (ZnO) microspheres with highly efficient adsorption of Congo red. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 242–251, 2017.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.

LI, Y. et al. Synthesis of α -Ni(OH)₂ with hydrotalcite-like structure: Precursor for the formation of NiO and Ni nanomaterials with fibrous shapes. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2, p. 398–408, 2008.

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

LIU, S. Cooperative adsorption on solid surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 224–238, 2015.

LIU, Y.; WANG, R.; YAN, X. Synergistic Effect between Ultra-Small Nickel Hydroxide Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide sheets for the Application in High-Performance Asymmetric Supercapacitor. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 11095, 2015.

LOGANATHAN, P. et al. Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847–907, 18 abr. 2014.

LUO, T. et al. The influence of manganese ions doping on nanosheet assembly NiFe₂O₄ for the removal of Congo red. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 763, p. 771–780, 2018.

MA, R.; SASAKI, T. Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites. **Advanced Materials**, v. 22, n. 45, p. 5082–5104, 1 dez. 2010.

MAHDIZADEH, A.; FARHADI, S.; ZABARDASTI, A. Microwave-assisted rapid synthesis of graphene-analogue hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets and their application for the ultrafast and selective adsorption of cationic dyes from aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 7, n. 85, p. 53984–53995, 2017.

MAHMOOD, T. et al. Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017–10023, 7 set. 2011.

MAHMOUD, K. A. et al. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. **Desalination**, v. 356, p. 208–225, 2015.

MEHTA, D.; MAZUMDAR, S.; SINGH, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 244–265, 2015.

MIANDAD, R. et al. Untapped conversion of plastic waste char into carbon-metal LDOs for the adsorption of Congo red. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 511, p. 402–410, 2018.

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 749–775, 2016.

MOTAHARI, F. et al. NiO nanostructures: synthesis, characterization and photocatalyst application in dye wastewater treatment. **RSC Advances**, v. 4, n. 53, p. 27654–27660, 2014.

MUTTAKIN, M. et al. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 122, p. 795–805, 2018.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3, p. 583–590, 2009.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1, p. 175–189, 2010.

OH, S. W. et al. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 502–509, 2007.

OMIDI, S.; KAKANEJADIFARD, A. Eco-friendly synthesis of graphene–chitosan composite hydrogel as efficient adsorbent for Congo red. **RSC Advances**, v. 8, n. 22, p. 12179–12189, 2018.

ORTS, F. et al. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 387–394, 2018.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1, p. 211–224, 2003.

PHAM, T. D. et al. Adsorption characteristics of anionic surfactant onto laterite soil with differently charged surfaces and application for cationic dye removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, p. 112456, 2020.

PHASUK, A. et al. Facile synthesis of magnetic hydroxyapatite-supported nickel oxide nanocomposite and its dye adsorption characteristics. **Adsorption**, v. 24, n. 2, p. 157–167, 2018.

POLSHETTIWAR, V.; BARUWATI, B.; VARMA, R. S. Self-Assembly of Metal Oxides into Three-Dimensional Nanostructures: Synthesis and Application in Catalysis. **ACS Nano**, v. 3, n. 3, p. 728–736, 24 mar. 2009.

RAGHAV, S.; KUMAR, D. Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Fluoride Adsorbed by Tetrametallic Oxide Adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 63, n. 5, p. 1682–1697, 10 maio 2018.

RAMESH, M. et al. Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 5, p. 601–610, 2018.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, n. 1, p. 13–27, 2011.

RAVAL, N. P.; SHAH, P. U.; SHAH, N. K. Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 15, p. 14810–14853, 2016.

RAY, P. Z.; SHIPLEY, H. J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 38, p. 29885–29907, 2015.

REHMAN, K. et al. Effect of Reactive Black 5 azo dye on soil processes related to C and N cycling. **PeerJ**, v. 6, p. e4802, 2018.

ROBENS, E. Some intriguing items in the history of adsorption. In: ROUQUEROL, J. et al. (Eds.). **Characterization of Porous Solids III**. [s.l.] Elsevier, 1994. v. 87p. 109–118.

RONG, X. et al. Adsorption–photodegradation synergetic removal of methylene blue from aqueous solution by NiO/graphene oxide nanocomposite. **Powder Technology**, v. 275, p. 322–328, 2015.

SABOURI, Z. et al. Tragacanth-mediate synthesis of NiO nanosheets for cytotoxicity and photocatalytic degradation of organic dyes. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 43, n. 7, p. 1209–1218, 2020.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 1–13, 2011.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138–157, 2011.

SATHEESH, R. et al. Removal of congo red from water using quercetin modified α -Fe₂O₃ nanoparticles as effective nanoadsorbent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 53–65, 2016.

SELVARAJ, V. et al. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, p. 129195, 2021.

SEN, S. K. et al. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, v. 30, n. 3, p. 112–133, 2016.

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

SOLÍS, M. et al. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012.

SPÓLNIK, P. et al. Research Article: The Use of Rigid, Fibrillar Congo Red Nanostructures for Scaffolding Protein Assemblies and Inducing the Formation of Amyloid-like Arrangement of Molecules. **Chemical Biology & Drug Design**, v. 70, n. 6, p. 491–501, 1 dez. 2007.

SUN, M.-H. et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3479–3563, 2016.

SUN, Q. et al. Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. **Powder Technology**, v. 274, p. 88–97, 2015.

SURESH KUMAR, P. et al. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 160–169, 2019.

TANHAEI, B. et al. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 1–10, 2015.

TAUFIK, A. et al. 1T/2H-MoS₂ engineered by in-situ ethylene glycol intercalation for improved toluene sensing response at room temperature. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 5, p. 1868–1878, 2020.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

- UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; ROY, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 3823–3851, 2014.
- VAKILI, M. et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115–130, 2014.
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289–302, 1 ago. 1998.
- VARJANI, S. et al. Microbial degradation of dyes: An overview. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123728, 2020.
- VIKRANT, K. et al. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. **Bioresource Technology**, v. 253, p. 355–367, 2018.
- VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017–4029, 2007.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020.
- WANG, L. et al. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. **Nanoscale**, v. 12, n. 8, p. 4790–4815, 2020a.
- WANG, S. et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 129–138, 2005.
- WANG, Z. et al. Annealing temperature effect on 3D hierarchically porous NiO/Ni for removal of trace hexavalent chromium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122140, 2020b.
- WU, Z.; ZHAO, D. Ordered mesoporous materials as adsorbents. **Chemical Communications**, v. 47, n. 12, p. 3332–3338, 2011.
- XIAO, H. et al. NiO nanosheet assembles for supercapacitor electrode materials. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 26, n. 3, p. 271–275, 2016.
- XU, H. et al. Highly Efficient Adsorption of Phenylethanoid Glycosides on Mesoporous Carbon. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. November, p. 1–11, 2019.
- YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.
- YAKUPOVA, E. I. et al. Congo Red and amyloids: history and relationship. **Bioscience reports**, v. 39, n. 1, p. BSR20181415, 15 jan. 2019.
- YAN, B. et al. Hexagonal Ni(OH)₂ nanosheets for stabilizing Pickering emulsion and Congo red adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 598, p. 124828, 2020.

YAN, J. et al. Single atom tungsten doped ultrathin α -Ni(OH)₂ for enhanced electrocatalytic water oxidation. **Nature communications**, v. 10, n. 1, p. 2149, 14 maio 2019a.

YAN, K. et al. Microwave Synthesis of Ultrathin Nickel Hydroxide Nanosheets with Iron Incorporation for Electrocatalytic Water Oxidation. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 3, p. 1961–1968, 25 mar. 2019b.

YANG, M. et al. Methanol promoted synthesis of porous hierarchical α -Ni(OH)₂ for the removal of Congo red. **Powder Technology**, v. 320, p. 377–385, 2017.

YAO, J. et al. Lithium storage performance of α -Ni(OH)₂ regulated by partial interlayer anion exchange. **Ionics**, v. 27, n. 3, p. 1125–1135, 2021.

YAO, M. et al. Template synthesis and characterization of nanostructured hierarchical mesoporous ribbon-like NiO as high performance electrode material for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 158, p. 96–104, 2015.

YI, T. F. et al. Approaching High-Performance Supercapacitors via Enhancing Pseudocapacitive Nickel Oxide-Based Materials. **Advanced Sustainable Systems**, v. 4, n. 3, p. 1900137, 1 mar. 2020.

ZAFAR, M. N. et al. Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 713–725, 2019.

ZARE, K. et al. Enhanced removal of toxic Congo red dye using multi walled carbon nanotubes: Kinetic, equilibrium studies and its comparison with other adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 266–271, 2015.

ZHANG, G.; ZHAO, L. Synthesis of nickel hierarchical structures and evaluation on their magnetic properties and Congo red removal ability. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 10, p. 3660–3666, 2013.

ZHANG, L. et al. Nickel-based materials for supercapacitors. **Materials Today**, v. 25, p. 35–65, 2019.

ZHANG, Y. et al. Malic acid-enhanced chitosan hydrogel beads (mCHBs) for the removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 225–236, 2018.

ZHAO, J. et al. A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment. **Applied Surface Science**, v. 337, p. 111–117, 2015.

ZHAO, P. et al. A new paradigm of ultrathin 2D nanomaterial adsorbents in aqueous media: graphene and GO, MoS₂, MXenes, and 2D MOFs. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 28, p. 16598–16621, 2019a.

ZHAO, S. et al. Facile synthesis of iron-based oxide from natural ilmenite with morphology controlled adsorption performance for Congo red. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 522–530, 2019b.

ZHAO, Y. et al. Synergistic oxidation - filtration process analysis of catalytic CuFe_2O_4 - Tailored ceramic membrane filtration via peroxymonosulfate activation for humic acid treatment. **Water Research**, v. 171, p. 115387, 2020.

ZHENG, Y. et al. Hierarchical flower-like nickel(II) oxide microspheres with high adsorption capacity of Congo red in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 504, p. 688–696, 2017.

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

ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352–365, 2019.

ZHU, J. et al. Fluoride removal from aqueous solution by Al(III)-Zr(IV) binary oxide adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 91–100, 2015.

ZHU, Q.; TAO, F.; PAN, Q. Fast and Selective Removal of Oils from Water Surface via Highly Hydrophobic Core–Shell $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ Nanoparticles under Magnetic Field. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 11, p. 3141–3146, 24 nov. 2010.

ZHU, T.; CHEN, J. S.; LOU, X. W. (DAVID). Highly Efficient Removal of Organic Dyes from Waste Water Using Hierarchical NiO Spheres with High Surface Area. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 12, p. 6873–6878, 29 mar. 2012.

ZHU, Y. et al. Ultrathin nickel hydroxide and oxide nanosheets: synthesis, characterizations and excellent supercapacitor performances. **Scientific reports**, v. 4, p. 5787, 29 ago. 2014.

ZITO, C. A. et al. Effective reduced graphene oxide sheets/hierarchical flower-like NiO composites for methanol sensing under high humidity. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 8638–8645, 2018.