



Article

Adsorção de Corantes Aniônicos em Hidróxido Duplo Lamelar de Mg/Fe: Uma Abordagem Ambientalmente Viável

Fernando Carlos Gonçalves Murga¹, Sérgio Botelho de Oliveira², Renato Rosseto³

¹ Doutorando em Química. Universidade Estadual de Goiás. ORCID: 0000-0003-4736-092X. Email: murgameteoro45@gmail.com

² Pós-Doutorado em Materiais e Catalisadores. Instituto Federal de Goiás. ORCID: 0000-0003-0961-938X. Email:

dr_botelho@yahoo.com.br

³ Pós-Doutorado em Lipídeos e Derivados e Bioorgânica. Universidade Estadual de Goiás. ORCID: 0000-0003-4256-9062. Email:

renato.rosseto@ueg.br

RESUMO

O uso intensivo de corantes sintéticos em processos industriais e o consequente descarte inadequado de efluentes estão diretamente relacionados à degradação da qualidade da água e ao aumento da toxicidade em ecossistemas aquáticos. Esses compostos alteram parâmetros físico-químicos, como pH, turbidez e oxigênio dissolvido, e afetam a dinâmica das comunidades biológicas, comprometendo o equilíbrio ecológico dos corpos hídricos. O presente estudo empregou a técnica de adsorção, utilizando Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) de Mg^{2+}/Fe^{3+} como material adsorvente para a remoção dos corantes aniônicos alaranjado de metila e orange G. O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia vibracional no infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX). A organização cristalográfica do adsorvente está em conformidade com os padrões de difração para um HDL. A adsorção ocorreu sob uma superfície rugosa, irregular, de flocos em placa empilhada, o que proporcionou o aumento da área de contato entre os corantes e o HDL. Observou-se que a absorção no infravermelho ocorreu em $1232 - 1153\text{ cm}^{-1}$, bandas características do estiramento da ligação C-N e da presença de espécies do tipo $R-SO_3^-$ dos corantes no sólido. As análises termogravimétricas indicam uma perda maior de massa acima de 380 °C de temperatura, característica da ligação de íons carbonato do adsorvente com espécies químicas ou grupos do corante alaranjado de metila. A análise do pH_{PCZ} associado à estrutura do MF41 sugere que se o pH da solução for menor do que o pH_{PCZ} ($pH\text{ solução} < 7,45$), a superfície do adsorvente ficará carregada positivamente, aumentando e favorecendo a adsorção de corantes com carga negativa. Os estudos de adsorção mostraram uma cinética rápida, mais ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem, isoterma do tipo L, com equilíbrio em torno de 150 minutos. Os dados sugerem um efeito combinado entre fisissorção e quimissorção dos corantes no adsorvente. O HDL demonstrou eficiência na adsorção dos corantes aniônicos a partir de soluções aquosas modelo, evidenciando seu potencial como material adsorvente em tecnologias de tratamento para efluentes.

Palavras-chave: adsorção; argila aniônica; quimissorção; remediação ambiental.

ABSTRACT

The intensive use of synthetic dyes in industrial processes and the consequent inadequate effluent disposal are directly related to the degradation of water quality and increased toxicity in aquatic ecosystems. These compounds alter physicochemical parameters, such as pH, turbidity, and dissolved oxygen, and affect the dynamics of biological communities, compromising the ecological balance of water bodies. This study employed the adsorption technique, using Mg^{2+}/Fe^{3+} layered double hydroxide (LDH) as an adsorbent material for the removal of the anionic dyes methyl orange and orange G. The adsorbent was characterized by Fourier transform mid-infrared vibrational spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM/EDS), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). The crystallographic organization of the adsorbent conforms to the diffraction patterns for a LDH. Adsorption occurred on a rough, irregular surface of stacked flakes, which increased the contact area between the dyes and the LDH. Infrared absorption was observed to occur at $1232-1153\text{ cm}^{-1}$, characteristic bands of C-N bond stretching and the presence of $R-SO_3^-$ type species from the dyes in the solid. Thermogravimetric analyses indicate a greater mass loss above 380 °C , characteristic of the binding of carbonate ions from the adsorbent to chemical species or groups of the methyl orange dye. Analysis of the pH_{PCZ} associated with the MF41 structure suggests that if the solution



Submissão: 28/08/2025



Aceite: 03/12/2025

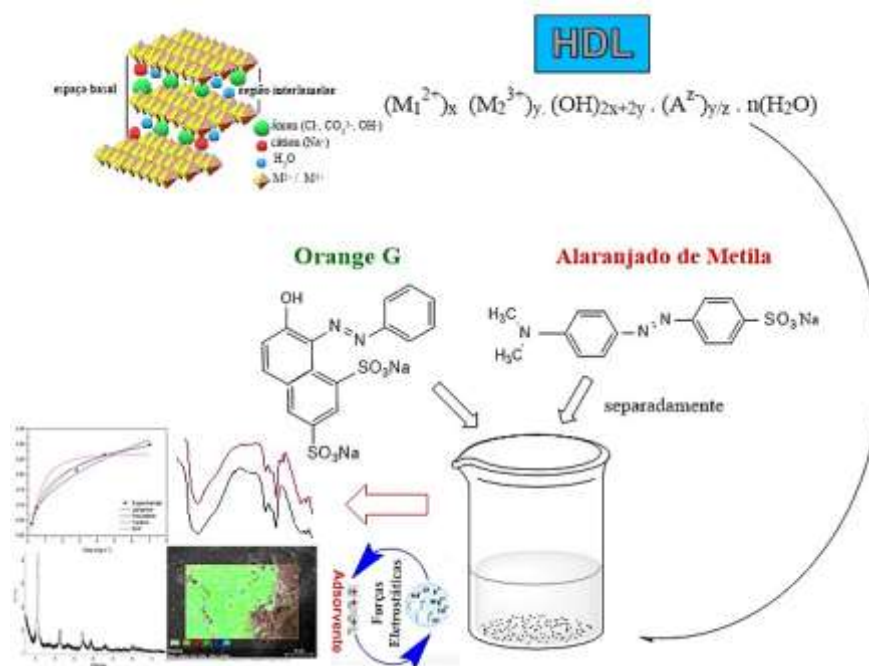


Publicação: 19/12/2025



pH is lower than the pH_{PCZ} (solution pH < 7.45), the adsorbent surface will become positively charged, increasing and favoring the adsorption of negatively charged dyes. Adsorption studies showed fast kinetics, best suited to the pseudo-second-order model, with an L-type isotherm, with equilibrium achieved around 150 minutes. The data suggest a combined effect of physisorption and chemisorption of the dyes on the adsorbent. HDL demonstrated efficiency in adsorption of anionic dyes from model aqueous solutions, highlighting its potential as an adsorbent material in wastewater treatment technologies.

Keywords: adsorption; anionic clay; chemisorption; remediation technology.



Título: Representação Gráfica da Adsorção de Corantes Aniônicos em HDL de MgFe. Fonte: Autor

Introdução

Anápolis e Jaraguá configuram os principais polos industriais e logísticos da Microrregião de Anápolis; incluindo, ainda relevantes municípios de vocação agroindustrial, como Inhumas e Itaberaí De Oliveira Junior et al. (2013). O crescimento industrial nos conglomerados urbanos, aliado à escassez de políticas públicas voltadas à proteção ambiental, tem provocado impactos negativos sobre a qualidade dos recursos hídricos Mohapi et al. (2020). Um dos principais fatores associados à degradação da água é o uso intensivo de corantes sintéticos em diversos segmentos industriais, como os de alimentos, têxteis, couro, papel e fármacos Bentahar et al. (2018); Imgharn et al. (2022); Vo et al. (2025). A indústria têxtil, em particular, é apontada como uma das maiores fontes de contaminação dos corpos hídricos, devido ao elevado consumo de corantes e ao descarte inadequado de efluentes no meio ambiente Jadham et al. (2023). Entre esses compostos destacam-se os azo-corantes Orange G e Alaranjado de Metila, amplamente utilizados em processos industriais e reconhecidos por sua elevada estabilidade química e persistência ambiental Danette et al. (2003); Vo et al. (2025).

A técnica de adsorção destaca-se entre os métodos de tratamento de efluentes por sua eficiência, simplicidade operacional e baixo custo, sendo amplamente empregada na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos Murga et al. (2021). A escolha do adsorvente adequado deve considerar fatores como composição do resíduo, custo do material, tempo de processamento e interações entre os componentes da solução. Diversos estudos relatam o uso de materiais adsorventes, como carvão ativado Cunico et al. (2009), argilas Chichinas et al. (2018); Sato et al. (2021), sílicas Li et al. (2018); Maucec et al. (2017), hidróxidos duplos lamelares (HDLs) Elmoubarki et al. (2017); Rios-Leon et al. (2017); Mishra et al. (2018); Bukhtiyarova (2019) e quitosana e seus derivados Abbasi et al. (2016). Esses materiais, aplicados isoladamente ou em matrizes híbridas Tavares et al.



(2014), permitem ajustar as condições experimentais, aumentar a eficiência e obter sistemas otimizados para mitigar a contaminação ambiental Laipan et al. (2019).

Os HDLs (Figura 1) destacam-se pela grande versatilidade composicional e estrutural, podendo ser formados por diferentes combinações de cátions divalentes e trivalentes, entre os quais Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} . As camadas dos HDL são carregadas positivamente e separadas por ânions, tais como CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , além de moléculas de água, o que garante estabilidade e flexibilidade à estrutura Goh et al. (2008); Mahapatra et al. (2015). Essa organização lamelar permite ajustar o espaçamento entre as camadas e a área superficial, influenciando diretamente as propriedades de adsorção e troca iônica Bukhtiyarova, (2019); Sato et al. (2021). Convém mencionar que a síntese e os tratamentos pós-síntese corroboram para controlar o tamanho, a morfologia e a uniformidade das partículas, obtendo-se estruturas homogêneas e de melhor desempenho Xu et al. (2006); Mohapi et al. (2020); e ainda, que a calcinação transforma a estrutura em óxidos mistos Ameena Shirin et al. (2021), com vantagens Goh et al. (2008); e também desvantagens como ocorrem em HDLs que contém MgFe / CoCr Kang et al. (2020). Goh e colaboradores (2008) mencionam que o custo de produção de HDLs, utilizados como técnica de vaso poroso na remoção de poluentes, atinge US\$ 0,12 / dia / 20L para obtenção de água potável. Devido a essas características, os HDLs vêm sendo amplamente estudados como materiais funcionais em processos de remoção de contaminantes.

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo caracterizar o HDL Mg^{2+}/Fe^{3+} (MF41) sintetizado e avaliar sua eficiência como adsorvente na remoção dos corantes aniônicos alaranjado de metila e Orange G, amplamente utilizados em processos industriais. A escolha do HDL Mg^{2+}/Fe^{3+} baseia-se em sua composição ambientalmente amigável, formada por metais abundantes, com baixa toxicidade e alta estabilidade química, o que lhe confere uma potencial aplicação sustentável em processos de tratamento e remediação de águas contaminadas.

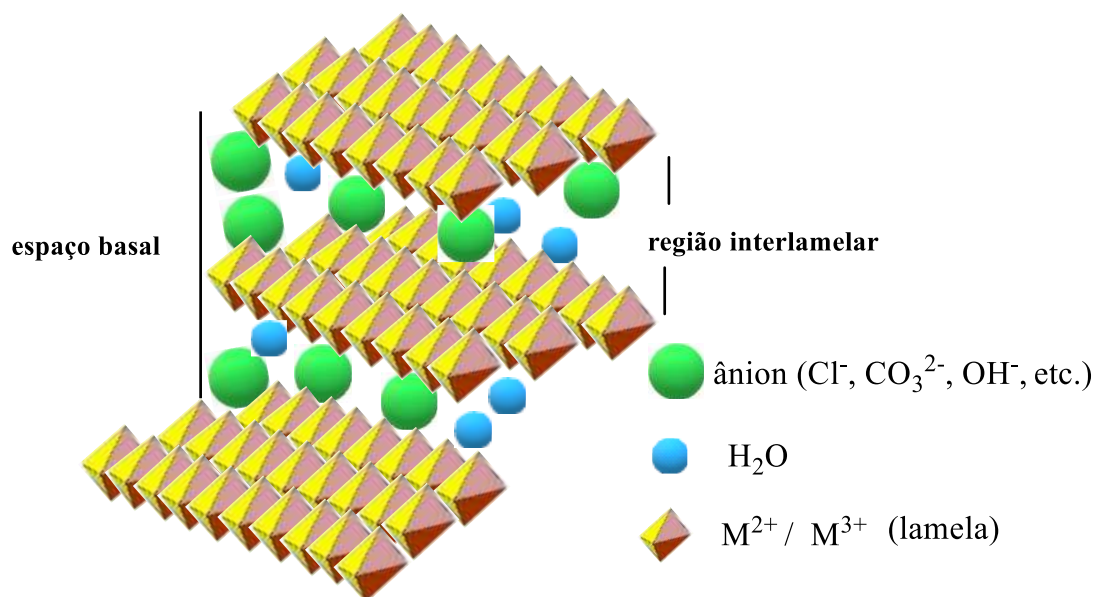


Figura 1- Representação da estrutura do HDL em lamelas organizadas. Fonte: Autor



Materiais e Métodos

Materiais

Os corantes alaranjado de metila (MO) (Figura 2a) e orange G (OG) (Figura 2b) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA), ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH), e todos os outros compostos foram obtidos como reagentes analíticos de Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA).[

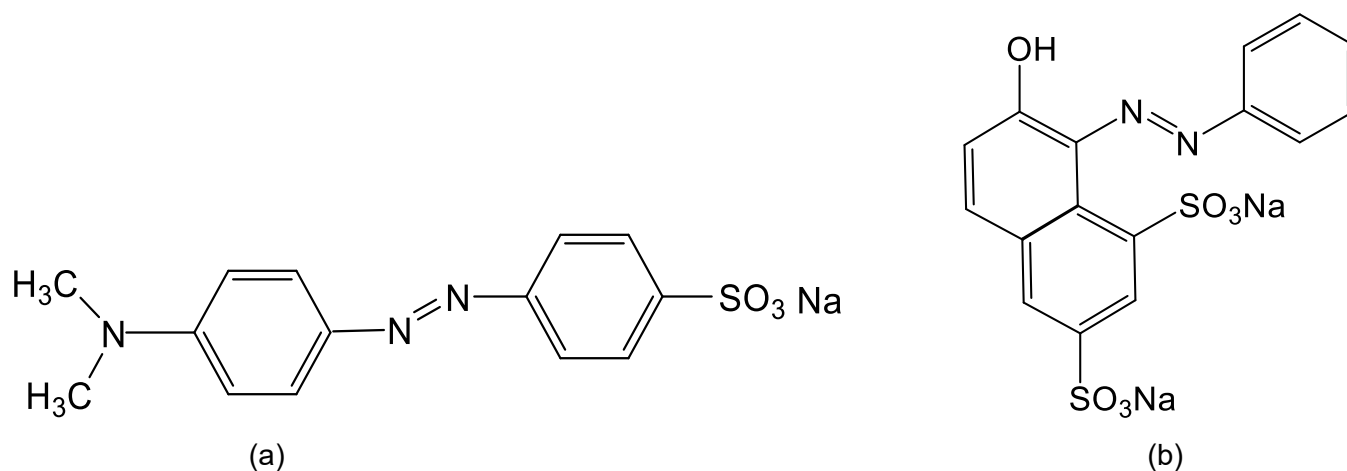


Figura 2- Azo corantes utilizados: a) Alaranjado de metila (MO); b) Orange G (OG). Fonte: Autor

Métodos

Síntese do HDL

O HDL foi sintetizado por meio do método da coprecipitação. Utilizou-se 100 mL de solução dos sais dos metais M_1^{2+} ($MgCl_2$) e M_2^{3+} ($FeCl_3$) em balão de fundo chato, razão molar 4:1 (120 mmol de $MgCl_2$ / 30 mmol de $FeCl_3$) e adicionou-se a solução alcalina de NaOH ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$) / Na_2CO_3 ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), por meio de gotejamento na razão de 1,0 mL/min, com agitação constante e vigorosa de 700 a 800 rpm, até o pH da solução atingir o valor de 8,8 e estabilizar. Para o tratamento hidrotérmico, um condensador com água foi acoplado ao conjunto e o sistema foi aquecido a 358K, mantido em isolamento térmico por meio de manta externa e submetido à agitação constante de 700 rpm, durante 24h. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso para resfriamento e decantação durante 2h. O precipitado foi lavado e filtrado por pressão reduzida a vácuo, até a água de lavagem atingir o pH 6,25. O sólido obtido foi seco em estufa a 348K durante 24h. Após secagem, o sólido foi triturado manualmente em almofariz e pistilo de porcelana e separado em peneiras metálicas de 40 a 150 mesh. Em um ambiente limpo e seco, o sólido foi embalado em frascos de polietileno fechados e identificados, nas diferentes granulometrias, para os respectivos ensaios de laboratório.

Caracterização Estrutural

A caracterização por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho médio com transformada de Fourier do adsorvente antes e após a adsorção foi realizada em um espectrofotômetro da Perkin Elmer Frontier, modelo FTIR/NIR (Waltham, EUA), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} usando KBr (proporção amostra:KBr de 1:100); e a espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-Vis), em espectrofotômetro da Metash, modelo UV-5800 Spectrophotometer, comprimento de onda na faixa de 190 a 1100 nm, da Shanghai Metash Instruments Co. Ltda (Shanghai, China). A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDX) em um equipamento da Hitachi (High-Tech Europe GmbH, Germany), modelo TM3030 Plus, com tensão eletrônica de aceleração de 5kV a 15kV e um analisador de composição elementar (EDS);



depositando porções das amostras em uma fita de carbono ligada a uma esfera de alumínio. A análise dos padrões de cristalinidade, simetrias e comportamento estrutural das amostras foi realizada pela técnica de Difratometria de raios X (DRX) no Difratomômetro – Bruker – D6 Phaser, com tubo de tubo de cobre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), no intervalo de ângulo (2θ) de 5° a 80° (baixo ângulo inicial), empregando varredura contínua com velocidade de $0,05^\circ\text{min}^{-1}$, e a tensão utilizada foi de 40 kV com correntes de 30 mA / 15 mA. As análises termogravimétricas das amostras foram obtidas utilizando um instrumento - P1TGA (Perkim Elmer) empregando-se uma atmosfera dinâmica de N_2 à vazão de 20 mL min^{-1} , com uma rampa de aquecimento a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo de 25°C até uma temperatura de 700°C .

Adequação Granulométrica.

Para o teste de adequação do tamanho de partícula, amostras de 20 mg do sólido MF41 foram separadas em diferentes tamanhos (40, 60, 80, 100 e 150 mesh) e dispersas em 50 mL de solução dos corantes (10 mg L^{-1}). As cinéticas de adsorção foram realizadas em duplicata e o tamanho de partícula mais adequado foi de 100 mesh em todas as cinéticas de adsorção, no pHPCZ e na dispersão de partículas.

Parâmetros de Rede e Método de Cálculo

Para confirmar as fases, os picos de difração (2θ) foram analisados para determinar o tamanho das partículas do material sintetizado, por meio da fórmula de Scherrer, ($d = 0,9\lambda / \text{fwhm} \cos \theta$), onde: d é o tamanho do cristalito (nm), λ é o comprimento de onda do feixe de raios X monocromático (nm), (λ é $0,154056\text{ nm}$ para radiação $\text{CuK}\alpha$), fwhm é a "largura total na metade do máximo" para o pico de difração em consideração (rad), e θ é o ângulo de Bragg (graus) Banerjee et al. (2019).

Estudos de Adsorção

Estudo do pH_{PCZ}

Para determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), 20 mL de solução de NaCl a $0,1\text{ mol L}^{-1}$, em diferentes valores de pH (2-12), em triplicata, foram adicionados a 20 mg do adsorvente, e corrigidos ao pH desejado, por meio de solução de NaOH e/ou HCl ($0,1\text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram agitadas a 100 rpm por 24 h a 298 K. Após, as soluções foram filtradas e o pH final foi medido. Para determinar o pH_{PCZ} , um gráfico do pH final em função do pH inicial foi construído. Sendo o pH_{PCZ} o ponto no qual o diferença entre pH final e pH inicial igual zero, comportando-se tal qual uma solução tampão Liu et al. (2006b); Komulski, M. (2009) (2018).

Equilíbrio e Cinética Química

As concentrações do corante antes e depois do equilíbrio foram determinadas em um espectrofotômetro da Metash, modelo UV-5800 Spectrophotometer, em comprimento de onda de 465 nm para o MO, e 478 nm para o OG. Os estudos de adsorção foram realizados em triplicata. A remoção de corante em percentagem e capacidade de adsorção - (q_e) foram calculados de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\text{remoção (\%)} C_0 = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) \times V}{m} \quad (2)$$



Sendo: C_0 e C_{eq} : as concentrações (mg L^{-1}) do corante na fase aquosa na concentração inicial (C_0) e depois (C_{eq}) do equilíbrio, respectivamente; q_e : a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}), m : a massa do adsorvente (g) e V : o volume da solução (L) Murga et al. (2021).

Para os estudos de cinética química de adsorção, 100 mg de adsorvente, na granulometria de 100 mesh, foram adicionados a 50 mL de solução dos corantes na concentração de 10 mg L^{-1} . As suspensões foram mantidas sob agitação (100 rpm) por 24 h a 298 K. Soluções de HCl e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram usadas para ajustar o pH inicial até pH proposto como ótimo, igual a 8,05. A cinética foi estudada usando os modelos de pseudo primeira-ordem (Equação 3), pseudo segunda-ordem (Equações 4 e 5), difusão intrapartícula (Equação 6). A relação entre a quantidade dos adsorvatos retida no adsorvente por unidade de massa e a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, a uma determinada temperatura, proporcionou averiguar a afinidade, o comportamento, as características e conformidades de preenchimento dos sítios de adsorção segundo Giles et al (1974); Elmoubarki et al. (2017); Murga et al. (2021).

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (3)$$

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (4)$$

$$V_0 = k_2 \times (q_e)^2 \quad (5)$$

$$qt = k_d \times (t)^{1/2} \quad (6)$$

Sendo: os parâmetros q_e : concentração do corante adsorvido pelo adsorvente, qt : quantidade de corante adsorvido no tempo t , k_1 e k_2 : constantes de velocidade de primeira ordem e segunda ordem, respectivamente, t : tempo no processo de adsorção, V_0 : velocidade da reação de pseudo segunda ordem, e k_d : constante de velocidade de difusão em conformidade com Bentahar et al. (2017); Zhang e Liu et al.(2017); Konick et al. (2018).

Estudo do Efeito da Dispersão das Partículas

Amostras de 10 mg do adsorvente MF41, antes e depois da adsorção com os corantes, foram secas a 90°C em estufa; e, posteriormente dispersas em 10 mL de água deionizada. Os tubos de ensaio contendo as amostras foram identificados e separados. As amostras foram homogeneizadas em vortex durante 3 a 5 minutos, e deixadas em repouso por 24h. Nessas condições, observações visuais das amostras foram realizadas ao longo do tempo (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 1380 e 1440 min) para identificar a fase dispersa (partículas) e a fase dispersante. As imagens dos exames visuais (Apêndice A) forneceram dados para identificar o grau de dispersão das partículas, sendo: A – MF41, B₁ - MF41 com OG (10 mgL^{-1}), B₂ - MF41 com OG (20 mgL^{-1}), C - MF41 com MO (10 mgL^{-1}).

Normalização e Tratamento dos Dados

A normalização dos dados foi realizada com o propósito de assegurar consistência lógica e eliminar redundâncias. Cada parâmetro analisado (transmitância, absorbância, contagem, intensidade, etc.) foi escalonado no intervalo de 0 a 1, preservando-se as proporções e a distribuição dos dados originais.

Resultados e Discussão

Caracterização

O espectro do HDL MF41 (Figura 3) indica a presença de banda de absorção em 1640 cm⁻¹ a 1590 cm⁻¹ corresponde à deformação da água - δ(H₂O); e banda característica em 1380 cm⁻¹ relacionada ao ν₃ (alongamento assimétrico) do íon CO₃²⁻ na camada intermediária, região intralamelar do HDL Bukhtiyarova (2019); Kang et al. (2020); Jadham et al. (2023). Uma banda alongada típica do material MF41 aparece em 1200 cm⁻¹ Elmoubarki et al. (2017). Entretanto, as bandas na região de baixa frequência (abaixo de 1000 cm⁻¹, exceto carbonato) estão relacionadas aos modos vibracionais metal-oxigênio e metal-oxigênio-metal na camada, similar ao mineral do tipo brucita Rios-Leon et al. (2017); Kang et al. (2020). Bandas características de estiramento e deformação fora do plano, relacionadas aos íons (CO₃²⁻), estão presentes em 690 cm⁻¹ a 670 cm⁻¹ (Tabela 1).

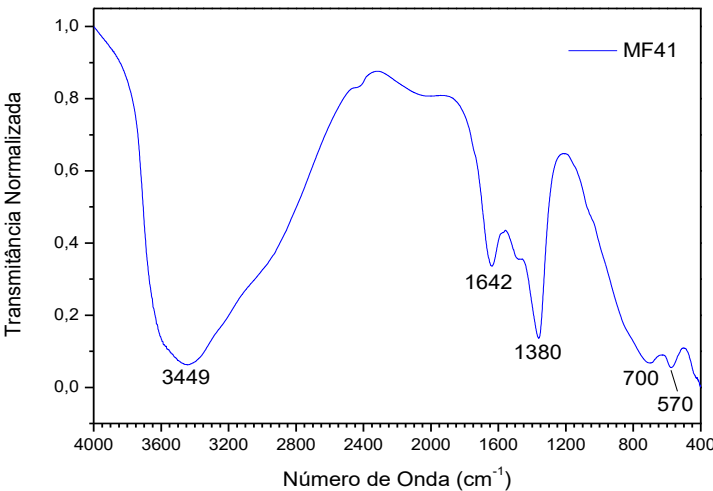


Figura 3 - Espectro FT-IR MF41. Fonte: Autor

Conforme descrito na Tabela 1, o espectro do MF41 com o MO (Figura 4a) apresentou uma banda de absorção em 1232 cm⁻¹ característica da ligação C – N, típica da presença de alifáticos e aminas aromáticas; e uma banda estreita em 1153 cm⁻¹ característica do estiramento assimétrico da adsorção de espécies do tipo R-SO₃⁻ no sólido Leont` Eva et al. (2022); Kong et al. (2023); Liangquan et al. (2024). Já, o espectro do MF41 com o OG (Figura 4b) apresentou uma banda em 1168 cm⁻¹, estiramento assimétrico característico da adsorção de espécies do tipo R-SO₃⁻ no HDL.

Tabela 1. Valores das frequências de estiramento antes e depois da adsorção

Atribuição	MF41 (cm-1)	MF41 + MO (cm-1)	MF41 + OG (cm-1)
VOH	3449	3449	3449
δH2O	1642	1641	1634
ν3CO32-	1380	1368	1368
δ C-N	-	1232	-
R-SO3-	-	1153	1168
ν4CO32	700	693	699
νM-O-M	570	568	576

Fonte: Autor

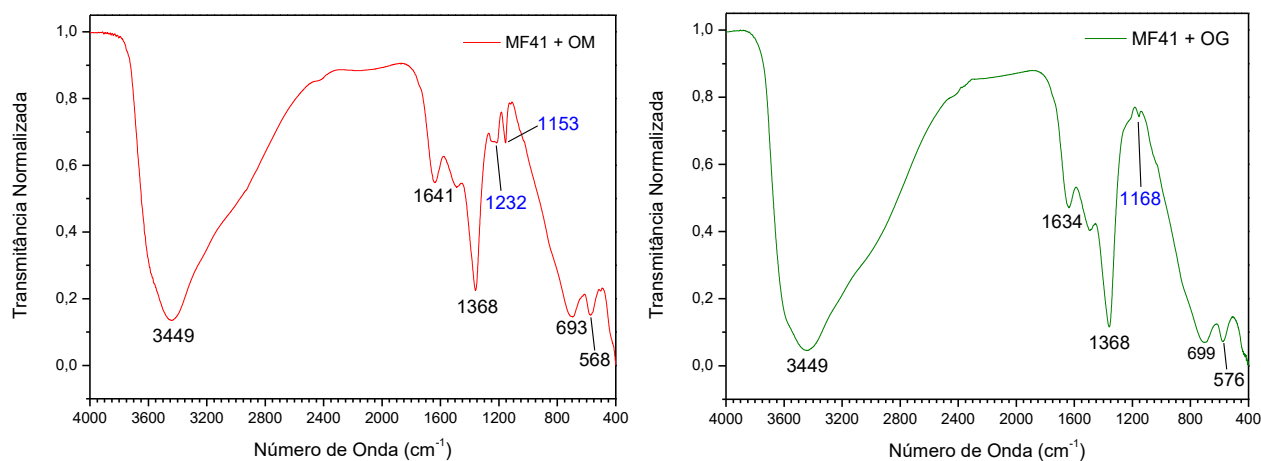


Figura 4 a) Espectro FT-IR MF41 com MO;
(a)

b) Espectro FT-IR MF41 com OG.
(b)

Fonte: Autor

As propriedades texturais e morfológicas da amostra MF41 em diferentes magnitudes, mostrada na microscopia eletrônica de varredura (Figura 5), apresentaram uma superfície rugosa e de formato irregular com espaços entre as partículas, formando uma estrutura hierárquica de grãos em forma de placas empilhadas ou placas sobrepostas Nguyen-Thanh et al. (2005); Tichit et al. (2024) o que aumenta a área de contato como mencionam Kong e pesquisadores (2023).

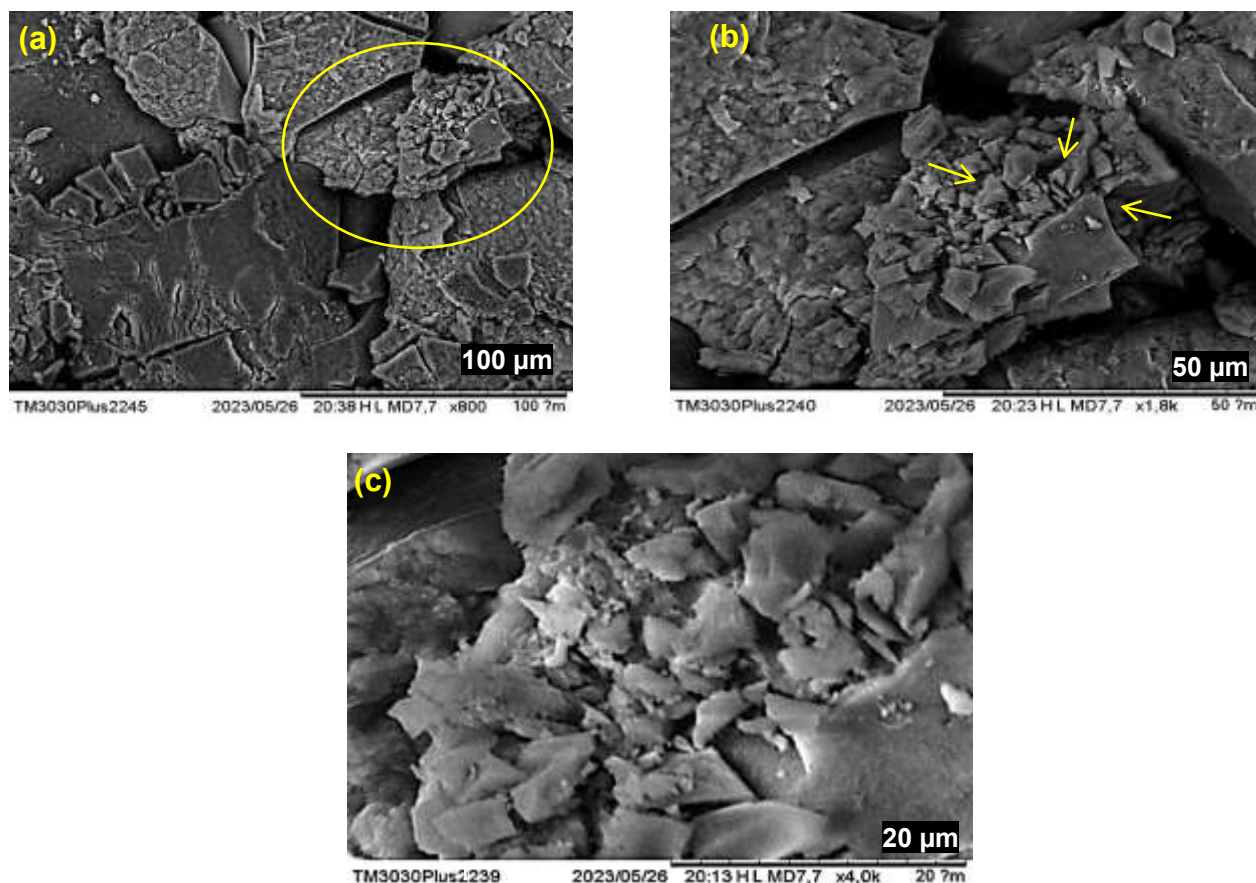


Figura 5 - Micrografias eletrônicas de varredura do adsorvente: (a) 800 x, (b) 1800 x e (c) 4000 x.. Fonte: Autor



Uma das principais vantagens do tratamento térmico na síntese é a formação de uma estrutura cristalina organizada devido ao tratamento hidrotérmico e ao tempo de envelhecimento. Este procedimento melhora o formato das partículas (cristalito), contribui para a pureza e aumento da área superficial do material, minimizando a formação de interferentes indesejados. Soliman & Aly (2019); Ameena Shirin et al (2021). Observou-se que o tratamento hidrotérmico utilizado para o material foi eficaz, dada à organização estrutural alcançada e a pureza do MF41. As análises da micrografia com EDS do MF 41 (Apêndice B), do mapa de elementos (Apêndice B), e do mapa de composição (Figura 6) revelam a presença de íons Mg^{2+} / Fe^{3+} na amostra do adsorvente MF41 antes da adsorção.

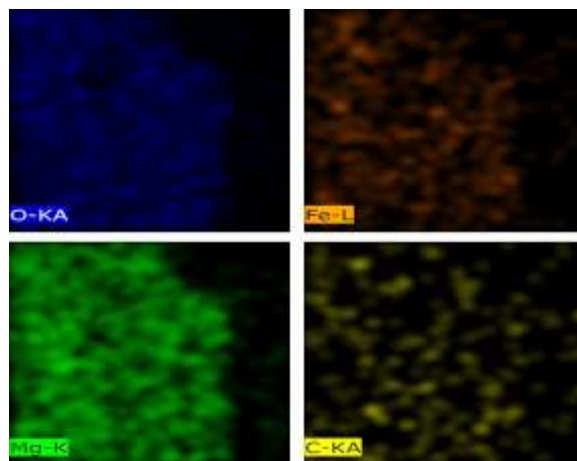


Figura 6 - Mapa de composição do MF41. Fonte: Autor

As Figuras 7 e 9 apresentam as micrografias com EDS e os mapas de elementos do MF41 com os corantes OG (Figura 8) e MO (Figura 10). As análises indicam a existência de espécies químicas não presentes na composição inicial do material. A espécie química inerente ao elemento enxofre (S) não faz parte dos compostos utilizados na síntese original. Sugere-se que a quantidade significativa do elemento sódio (Na) encontrada nas micrografias (Figuras 7 e 9); também, tem origem no processo de adsorção dos corantes.

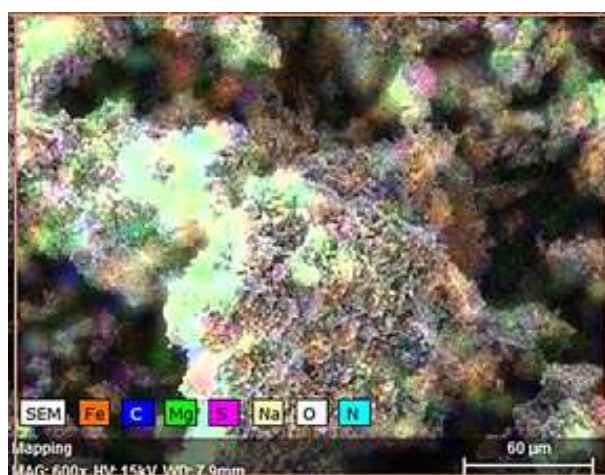


Figura 7 - Micrografia com EDS do MF41 com OG - 600X. Fonte: Autor

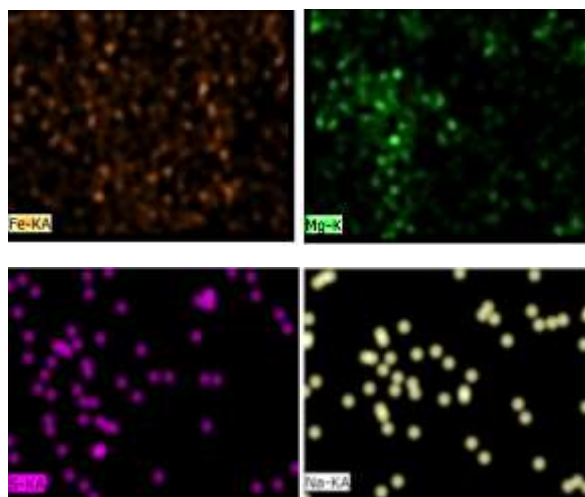


Figura 8 - Mapa de elementos do MF41 com OG. Fonte: Autor



Figura 9 - Micrografia com EDS do MF41 com MO – 400X. Fonte: Autor

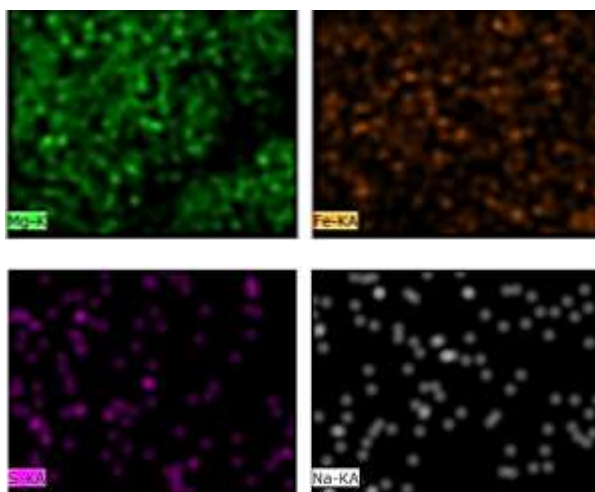


Figura 10. Mapa de elementos do MF41 com MO. Fonte: Autor

Nota: o carbono presente nas amostras (Figuras 7 e 9) está relacionado à fita de carbono utilizada para fixar as amostras no método de análise.



A cristalinidade e a ausência de interferentes que denotem transições de fase (Figura 11), indexadas pelos picos (2θ) em: (003), (006), (012), (015), (110) e (113), estão em conformidade com os padrões de difração típicos dos sólidos HDL apresentados por Duan & Evans (2006); Das et al. (2006) e relatos descritos por pesquisadores como Goh et al. (2008); Trujillo et al. (2016); Bukhtiyarova (2019); Kong et al. (2023).

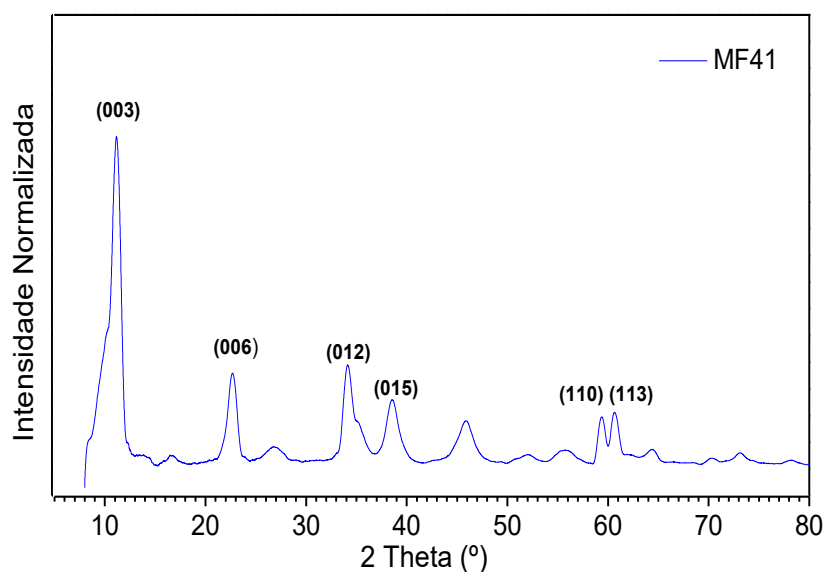


Figura 11 - Difratoograma de raios X do MF41. Fonte: Autor

A cristalização do respectivo sólido aconteceu na forma ordenada dos cátions como descrito por Manohara et al. (2011) pois os picos indexados em (2θ) não denotam transições de fase, nem quaisquer reflexões adicionais não identificadas entre os picos (003) e (006) que pertençam à fase interestratificada, devido a falhas de empilhamento e/ou coexistência de fases Bukhtiyarova et al. (2019); Leont'eva et al. (2022). Além disso, nenhuma espécie química do tipo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi observada no DRX do MF41 (Figura 11), o que poderia resultar em uma estrutura pouco cristalina e/ou afetada pelo efeito tampão durante a co-precipitação Bukhtiyarova et al. (2019); com a nucleação ocorrendo em intervalos de tempos curtos Manohara et al. (2011) semelhante ao mineral brucita Khan et al. (2009); Leon et al. (2017).

A forma ordenada e a não coexistência de fases do HDL indicam que os ânions intercalados não contêm átomos com alto poder de espalhamento, e as intensidades das reflexões basais (00l) são governadas principalmente pela intensidade dos raios X espalhados pelos cátions metálicos nas camadas hospedeiras. Por isso, as intensidades (00l) diminuem à medida que l aumenta, e as reflexões (00l) são bem definidas. Logo, existe uma distribuição unidimensional de densidade eletrônica ao longo do eixo c no HDL Duan & Evans (2006); Bukhtiyarova et al. (2019).

Em particular, a evolução da posição angular da reflexão 00l evidencia a possível intercalação de espécies orgânicas, enquanto a presença de padrões adicionais pode indicar possível cristalização em uma superfície externa ou uma reorganização da fase estrutural Sato et al. (2021). Zhang e pesquisadores (2019) mencionam que a alta concentração de um sal tensoativo promove um efeito na difração de raios X, entre os picos (003) e (006), e pode ser facilmente observada por meio do aparecimento de um pico característico, em pico alargado, próximo a 20° (2θ), representativo da intercalação do composto orgânico no HDL, como um ânion intercalante Duan & Evans (2006). Entretanto, baixas concentrações de um corante podem ser identificadas no DRX, acompanhando quaisquer alterações nas reflexões de (00l) se a carga das espécies orgânicas for suficiente para desestabilizar as lamelas, o que ocasiona variações nos picos (2θ) em baixo ângulo Sato et al. (2021)



Nessa circunstância, a existência do pico alargado e característico em $17,95^\circ$ (2θ), observado no difratograma do MF41 com MO (Figura 12), entre os planos de difração $d_{(003)}$ e $d_{(006)}$ Duan & Evans (2006); Zhang e colaboradores (2019); somado à banda de absorção alargada dos grupos funcionais (C-N) em 1240 cm^{-1} , e a banda de absorção estreita e aparente em 1153 cm^{-1} (Fig. 4a) relacionada a grupos funcionais do tipo $[\text{R-SO}_3^-]$ no espectro de infravermelho, indicam a intercalação do corante na estrutura HDL.

Na Tabela 2, a adsorção de OG no HDL indica um aumento no espaçamento basal associado ao parâmetro de rede $d_{(003)}$ com o alargamento do pico indexado em 10° (2θ) (Figura 12). Houve uma desestabilização eletrostática das estruturas no empilhamento das lamelas no HDL como mencionado por Zhang e colaboradores (2019), e esta foi governada pela diminuição da interação eletrostática entre as lamelas positivas e negativas Duan & Evans (2006); Leon et al. (2017); Sato et al. (2021). Portanto, os picos pouco acentuados em (2θ): (a) $20,54^\circ$ e (b) $26,50^\circ$, registrados no difratograma (DRX) (Figura 12) do MF41 com o OG, somado ao sinal fraco no espectro de infravermelho em 1168 cm^{-1} (Figura 4b), indicam a adsorção do corante no HDL.

Tabela 2. Parâmetros de rede das amostras

Amostra	$d_{(003)} \text{ \AA}$	$d_{(006)} \text{ \AA}$	$d_{(110)} \text{ \AA}$	$C = 3d_{(003)} \text{ \AA}$
MF41	7,9249	3,9392	1,5572	23,77
MF41 c/ MO	7,8126	3,8929	1,5484	23,43
MF41 c/ OG	8,5093	3,9274	1,5535	25,94

Fonte: Autor

O cenário sugere que a adsorção está associada ao efeito eletrostático dos grupos sulfonatos hidrofílicos (SO_3^-) no OG Das et al. (2006); Sato et al. (2021). Esses grupos carregados negativamente promoveram instabilidade interna e expansão do espaço intercamadas no HDL Sato et al. (2021), observada pelo alargamento do pico indexado em (2θ) em 10° e pelo aumento no valor absoluto do parâmetro de rede $d_{(003)}$ Zhang et al. (2019); Sato et al. (2021).

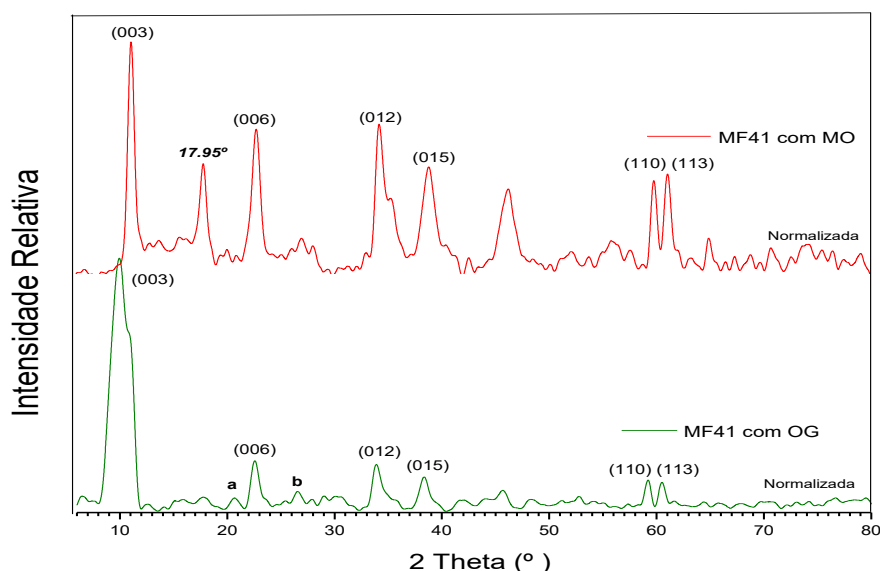


Figura 12 - Difratogramas de raios X do MF41 com os corantes. Fonte: Autor



A variação da massa em relação à temperatura, os eventos termogravimétricos e as propriedades do sistema permitiram determinar a faixa de temperatura na qual as amostras adquiriram uma composição química fixa. Logo, a compreensão dos fenômenos de desidratação, oxidação dos metais e decomposição, possibilitou conhecer o comportamento termogravimétrico do sólido antes e depois da adsorção.

A perda de massa devido à eliminação da água interlamelar e à desidroxilação das lamelas ocorreu de 25 °C a 180 °C para o adsorvente MF41 (Figura 13a) Luengo et al. (2017); Rios-Leon et al. (2017); Bukhtiyarova (2019). No entanto, as mesmas perdas para o MF41 com o MO (Figura 13b) ocorreram de 120 °C a 280 °C, indicando que as moléculas dos corantes ocuparam os espaços da água intercamadas no sólido. Portanto, uma menor quantidade de água e/ou íons OH⁻ no segundo estágio de decomposição é justificada, refletindo uma maior porcentagem de perda de massa em temperaturas mais elevadas (Tabela 3) Elmoubarki et al. (2017); Rosset et al. (2022).

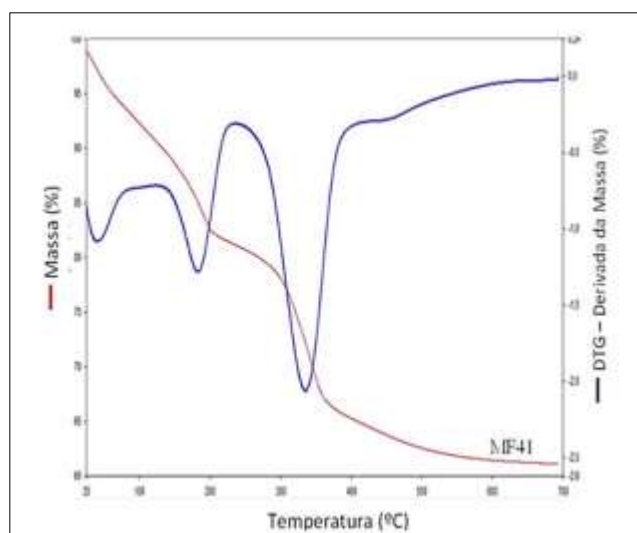
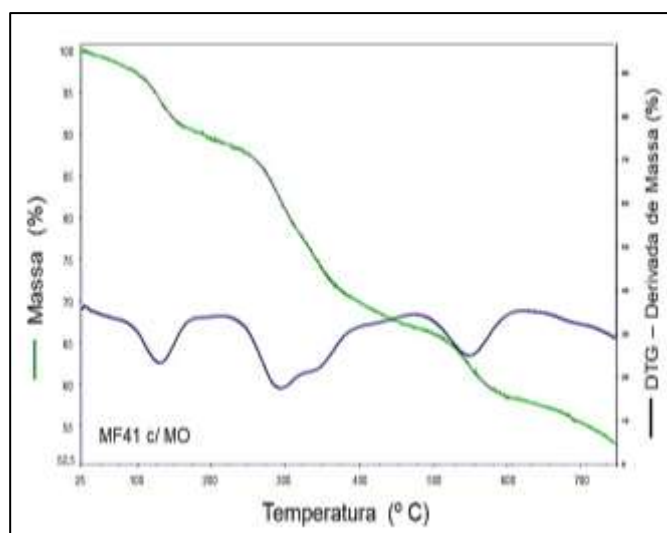


Figura 13 - a) Análise Termogravimétrica do MF41;
(a)



b) Análise Termogravimétrica do MF41 c/ MO. Fonte: Autor
(b)

No contexto, a perda da massa ocorrida de 280 °C a 380 °C no MF41 com MO (Figura 13b) está relacionada à decomposição da estrutura do HDL com a formação de óxidos metálicos e início da decomposição dos ânions carbonato na estrutura. Além disso, a acentuada perda de massa de 380 °C até 550 °C (Figura 13b) indica que existia uma maior quantidade de íons carbonato ligado a espécies químicas do corante na região intercamadas. Isso promoveu o aumento da temperatura final de decomposição dos íons η -CO₃²⁻ (carbonato) e refletiu uma alta porcentagem de perda de massa nesta etapa do aquecimento (Tabela 3) Rios-Leon et al. (2017); Rosset et al. (2022) quando comparado ao MF 41 e MF41 com OG.



Tabela 3. Porcentagem de perda de massa em razão da temperatura antes e depois da adsorção.

Amostra	1ª Etapa (25° a 120 °C) [H ₂ O / OH ⁻]	2ª Etapa (120° a 200 °C) [H ₂ O res. /OH ⁻]	3ª e 4ª Etapas (220° a 380 °C) [R-MO2- / R-CO32 ⁻]	5ª Etapa (acima de 380 °C) [dec. ηCO32 ⁻]
MF41	8,52 %	8,98%	16,67 %	5,53%
MF41 + MO	7,50%	4,50%	18,00%	17,37%
MF41 + OG	6,25%	8,75%	17,50%	6,70%

Fonte: Autor

A amostra do MF41 com OG (Figura 14) e a amostra do MF 41 (Tabela 3) apresentam porcentagens de perdas de massa muito semelhantes. Isso indica uma baixa quantidade do corante adsorvida no sólido.

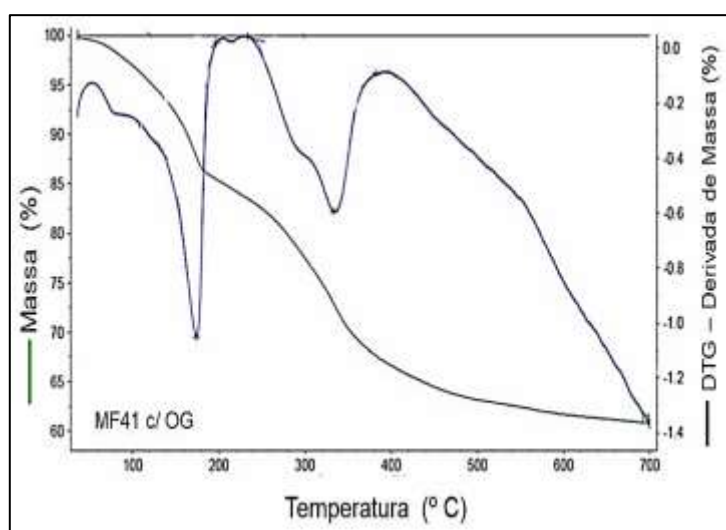


Figura 14 - Análise Termogravimétrica do MF41 c/ OG. Fonte: Autor

Estudos de Adsorção

pH_{PCZ}

Com base na relação entre o pH inicial e o pH final da solução, o pH_{PCZ} do MF 41 foi calculado por meio da média aritmética dos pontos, em triplicata, cujo pH final é constante, funcionando tal qual uma solução tampão (Figura15). O valor encontrado para o parâmetro de pH_{PCZ} do adsorvente foi $7,45 \pm 0,03$, semelhante a valores relatados na literatura como descrito na tabela 4. A análise do pH_{PCZ} associado à estrutura do MF41 sugere que se o pH da solução for menor do que o pH_{PCZ} ($pH_{\text{solução}} < 7,45$), a superfície do adsorvente ficará carregada positivamente, aumentando e favorecendo a adsorção de corantes com carga negativa por meio das forças eletrostáticas Elmoubarki et al. (2017); Hao et al. (2018); Murga et al. (2021).

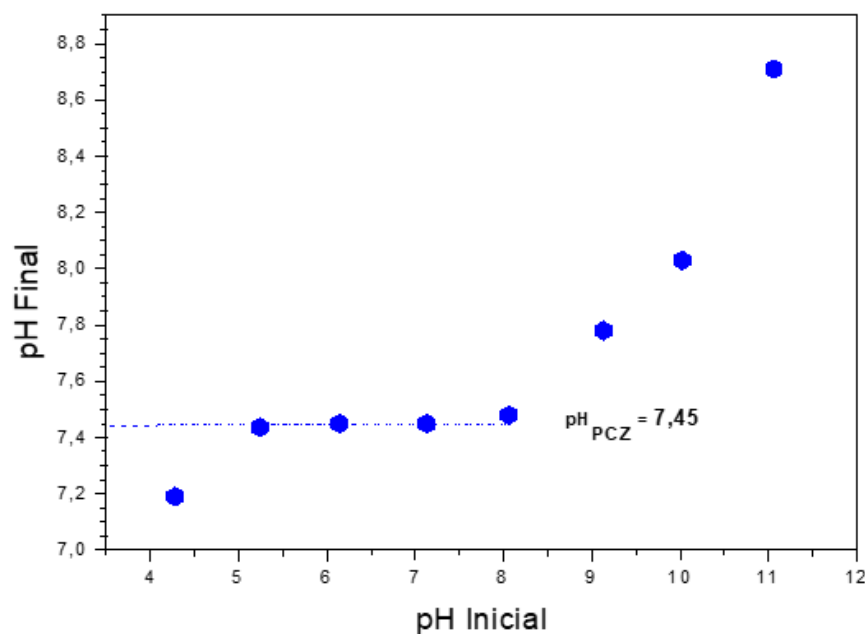


Figura 15 - Gráfico do ponto de carga zero do adsorvente. Fonte: Autor

A Tabela 4 mostra valores de diferentes HDLs encontrados na literatura comparados ao pH_{PZC} da amostra adsorvente.

Tabela 4. Comparação do pH_{PZC} obtido neste estudo com valores relatados na literatura.

Material	pH_{PZC}	Referência
Uncalcined chloride Li–Al LDHs	7,2	Liu et al. (2006)
Uncalcined chloride Zn–Al–Fe LDHs	9,3-10,0	Jiao and Hou (2007)
γ -FeOOH	7,4	Jiao and Hou (2007)
HDL-Mg/Al magnético	8,1	Eftting et al. (2017)
HDL- CaAl	12,15	Henrique et al. (2023)
Uncalcined Mg–Fe LDHs	8,7 / 8,9	Goh et al. (2008)
CG1 / CG2 (AAH)	6,50 / 7,62	Scholtz et al. (1985)
MF41	7,45	Neste estudo

Fonte: Autor

Destaca-se que três modos podem governar os mecanismos de adsorção nos HDLs, como: atrações eletrostáticas, troca aniônica e a complexação de superfície mencionados por Luengo e colaboradores (2017). Considerando-se que o pH da solução afeta diretamente a carga de superfície do material e o grau de ionização dos adsorvatos Brião et al. (2017); Alves et al. (2025), faz-se necessário considerar dois fatores que podem influenciar o processo de adsorção e seus mecanismos, como: o estado de protonação dos corantes e o comportamento das cargas na superfície do adsorvente.

Como a constante de dissociação (pK_a) do MO, em soluções aquosas apresenta valores próximos a 3,46 (Alves et al., 2025), e os grupos sulfonato do MO (SO_3Na) são dissociados e estão na forma aniônica, predominando em pH maior do que o pK_a Pei et al. (2007). Considerando que a porcentagem de remoção (Figura 17a) e a capacidade de adsorção (q_c) do MO no sólido descrita na Tabela 6, foram maiores no pH 8,0 do que em pH 6,0 (Apêndice B), sugere-se que interações intermoleculares foram governadas pelas forças



eletrostáticas entre os grupos sulfonato (SO_3^-) do corante e os sítios de adsorção disponíveis no sólido Pei et al. (2007). Mallakpour e Motirasoul (2021) mencionam que valores de ΔG° entre -20 kJ mol^{-1} e 0 kJ mol^{-1} indicam uma adsorção física, e entre -80 kJ e -400 kJ mol^{-1} indicam adsorção química. Os valores de ΔG° de $-17,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o MF41 com MO em pH 8,0 e $-16,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ em pH 6,0 (Apêndice C) indicam que a natureza da adsorção é física e que interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e/ou forças dipolo-dipolo governaram a adsorção das moléculas de MO no sólido Pei et al. (2007); Mallakpour e Motirasoul (2021).

Já, o OG, em solução aquosa, apresenta valor de pK_a igual $11,5 \pm 0,02$ para o hidrogênio da hidroxila no anel aromático Cai et al. (2016); Haddou et al. (2011), e o pK_a igual a 1,0 para os dois grupos SO_3H Cai et al. (2016). Como a solução está em pH igual a 8,0; o corante OG está na sua forma aniônica Madhavan et al (2010) e os grupos sulfonatos (SO_3^-) são os que governam as interações eletrostáticas entre o corante e a superfície do sólido lamelar Cai et al. (2016). A adsorção no HDL sugere uma funcionalização do sólido através da intercalação lamelar do corante.

Goh e pesquisadores (2008) mencionam que existe um efeito combinado de natureza química e eletrostática que promove a adsorção em HDLs não calcinados quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Sato e colaboradores (2021) mencionam que existe um efeito eletrostático associado às cargas presentes na região polar do adsorvato. Esse efeito promove a intercalação do corante na estrutura dos HDLs da mesma forma que ocorre com tensoativos aniônicos Sato et al. (2021).

Equilíbrio e Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi investigada para estabelecer o tempo de contato ideal entre o adsorvente (MF41) e os adsorvatos (corantes), quando o equilíbrio é atingido pelo sistema Almeida et al. (2009). No experimento a temperatura foi mantida em 298K, e os parâmetros do sistema (granulometria, temperatura, pH do sistema e volume da solução) foram mantidos fixos. O coeficiente de equilíbrio e de concentração (q_e) da adsorção foram calculados de acordo com o tempo de contato Sheng et al. (2018) na temperatura respectiva.

Foi observado que o equilíbrio ocorreu em torno de 210 minutos para o MF41 com MO e 150 minutos com OG. Já, a porcentagem máxima de remoção foi de 70% e 87,5%, respectivamente, para o MF41 com MO (Figura 16a) e MF41 com OG (Figura 16b). Em pH igual a 6,0 o tempo de equilíbrio do MF41 com MO ocorreu em 200 minutos e a porcentagem máxima de remoção atingiu 64,9% em 150 minutos (Apêndice B).

O aumento acentuado da remoção foi verificado nos primeiros 60 a 80 minutos. Após, os sistemas apresentaram uma menor taxa de variação até alcançar a máxima remoção e atingirem o equilíbrio cinético em torno de 150 minutos (Figuras 16a e 16b). A taxa inicial de preenchimento dos sítios ativos no adsorvente foi alta, seguida por uma reação mais lenta ao longo do tempo até o equilíbrio dos sistemas, sugerindo uma isoterma do tipo L Gilles et al. (1974); Elmoubarki et al. (2017). Isto ocorreu em razão da quantidade cada vez menor de sítios ativos de adsorção disponíveis, devido à progressiva cobertura da superfície do adsorvente Banerjee et al. (2019).

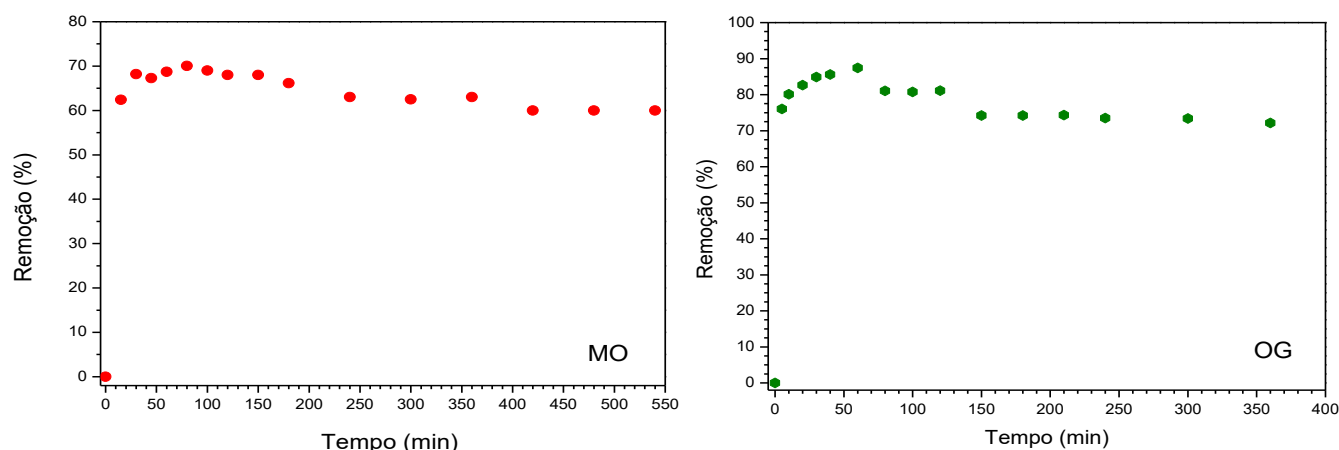


Figura 16 - a) Remoção do MF41 com o MO

(a)

b) Remoção do MF41 com o OG.

(b)

Fonte: Autor

Dos modelos cinéticos construídos, o modelo que melhor descreveu a adsorção dos corantes MO e OG (Tabela 5) foi o de pseudo-segunda ordem, com os coeficientes próximos a 1 (μm). Alguns estudos envolvendo a aplicação de modelos para explicar a cinética de adsorção em HDL e seus derivados, relatados na literatura, fornecem correlações com o modelo de pseudo-segunda ordem De Sá et al. (2021); Henrique et al. (2022); Kausar et al. (2018).

Tabela 5. Ajustes para os modelos cinéticos de adsorção dos corantes no adsorvente.

Corante	Tipo de ajuste	1ª ordem	2ª ordem	Difusão Intrapartícula
MO	R quadrado	- 0,0323	0,9916	0,8458
	Pearson's	- 0,1795	0,9960	0,9252
OG	R quadrado	0,2731	0,9970	0,3131
	Pearson's	-0,0794	0,9990	0,6053

Fonte: Autor

A Tabela 6 mostra os parâmetros físico-químicos obtidos no estudo cinético dos corantes como: as constantes de velocidade (K_1 e K_2) no modelo de pseudo primeira ordem e segunda ordem, os resultados experimentais e a capacidade de adsorção.

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos da cinética de adsorção.

Sistema	V_0	K_1	K_2	q_e máx
MF41 + MO	2.39×10^{-2}	2.92×10^{-4}	1.85×10^{-3}	3,7109
MF41 + OG	1.42×10^{-2}	2.77×10^{-6}	7.93×10^{-4}	4,2328

Fonte: Autor



Efeito da Dispersão das Partículas

O estudo buscou identificar a presença dos corantes no sólido; bem como entender a estabilidade do sistema (adsorvente-adsorvato) e o comportamento das forças eletrostáticas presentes, quando este é submetido à solvatação. O sólido funciona como uma matriz que retém os corantes por meio das forças intermoleculares e quando solvatado torna-se passivo às forças eletrostáticas promovidas pelo fenômeno da solvatação. De forma análoga, os estudos sobre solvatação em zeólitas e nanomateriais apontam que o comportamento da solvatação é complexo, e os fatores que controlam a solvatação dependem da cinética de reação, do tipo de solvente, do tipo do sólido e sua superfície Zhou & Xu (2018); Chen e Getman (2024); Mapile et al. (2024).

As análises visuais apresentadas no Apêndice A indicaram que a amostra C (MF41 na presença de MO) apresentou maior estado de dispersão e menor tendência à agregação, evidenciando uma suspensão mais estável em comparação às demais condições avaliadas. A suspensão MF41–MO apresentou estabilidade inicial devido às interações eletrostáticas entre o HDL Mg/Fe e os grupos sulfônicos do corante, associadas à solvatação das partículas e ao caráter hidrofóbico da porção aromática do corante, que contribui para dificultar a aproximação e a agregação entre as partículas dispersas Mapile et al. (2024).. Em conjunto, esses fatores inibem a agregação imediata e mantêm o sistema disperso nos instantes iniciais. Entretanto, à medida que o processo de sedimentação passou a dominar sobre as forças de estabilização, observou-se a deposição lenta e progressiva das partículas.

Por sua vez, as amostras B1 e B2 (MF41 na presença de OG a 10 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, respectivamente) apresentaram baixa estabilidade coloidal, evidenciada pela rápida agregação e sedimentação do material, sem causar interferência relevante na difração da luz pelo meio. Esse comportamento sugere que, nessas condições, o sistema não manteve força repulsiva ou solvatação suficientes para sustentar a dispersão particulada Mapile et al. (2024), o que resultou na deposição quase imediata das partículas. No entanto, a interpretação detalhada do mecanismo, incluindo extensão de adsorção ou natureza das interações no conjunto adsorvente–adsorvato, requer análises instrumentais complementares, além do ensaio visual empregado.

Conclusão

Nas condições trabalhadas, os resultados positivos da adsorção demonstraram que o material possui afinidade pelos corantes aniônicos. O tratamento hidrotérmico melhorou o tamanho e o formato das partículas, minimizando a formação de interferentes não desejados. A superfície rugosa e irregular, com espaços vazios interpartículas, proporcionou uma maior área de contato entre o HDL e os corantes. A difração de raios X e as análises termogravimétricas indicam que o corante alaranjado de metila está adsorvido no sólido. A cinética de adsorção do MF41 com o MO apresentou melhor porcentagem de remoção em pH 8,0 do que em pH 6,0; indicando que as interações intermoleculares ocorreram entre o grupo sulfonato (SO₃⁻) no corante e os sítios de adsorção disponíveis no sólido. A adsorção do OG no HDL sugere um modelo de adsorção tal qual ocorre em um sal tensoativo. O aumento no espaçamento basal em $d_{(003)}$ para o MF41 com OG, o pico característico próximo a 20° (2 θ) no DRX do MF41 com MO, associados a maior porcentagem de remoção em pH maior do que o pH_{PCZ} e aos valores de ΔG° encontrados para os sistemas, apontam que a adsorção no HDL foi governada por meio de um efeito combinado de natureza química e eletrostática, sendo esta última predominante. Os resultados obtidos reforçam o potencial uso de HDLs de Mg/Fe em aplicações sustentáveis na remediação e/ou polimento final de águas contaminadas, devido à sua composição ambientalmente amigável, formada por metais abundantes, de baixa toxicidade e elevada estabilidade química.



Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Goiás (UEG), ao Instituto Federal de Goiás (Campus Goiânia) e ao CAITEC (Centro de Análises, Inovação e Tecnologia da UEG) pelo suporte tecnológico; e os fomentos provenientes da Universidade Estadual de Goiás: Pró-programas 2023 e 2024 (processos SEI 202300020011096 e 202400020010903) e pró-projetos 22/2022 (SEI: 202200020022909).

Referências

- Abbasi M, Habibi MM. 2016. Optimization and characterization of direct Blue71 removal using nanocomposite of chitosan-WCNTs: Central composite design modeling. *J. of Institute Chemical Engineers* (62): 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.019>
- Almeida CAP, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Melo, CAD. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by absorption on montmorillonite clay. *J. Colloid Interface* (332): 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012>
- Alves RT, Terceiro PS, De Araújo CB, Ribeiro AS, Pereira MSS, Da Cunha AR, De Oliveira IN, Manzoni V. 2025. Solvatochromic effects on anionic and protonated forms of methyl orange dye: An experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomolecular Spectroscopy* (343):126530. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.126530>
- Ameena Shirin VK, Sankar R, Jonhson AP, Gangadharappa HV, Pramod K. 2021. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *J. Controlled Release* 330 (2021) 398–426. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.041>
- Banerjee S, Dubey S, Kumar Gautam R, Chattopadhyaya MC, Sharma YC, 2019. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arabian J. of Chemistry* (12) 8: 5339-5354. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.12.016>.
- Bentahar S, Dbik A, Khomri M, Messaoudi N, Lacherai A. 2017. Adsorption of methylene blue, crystal violet and Congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *J. of Environmental Chemical Engineering* (5): 5921-5932. . <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.003>
- Bentahar S, Dbik A, Khomri M, Messaoudi N, Lacherai A. 2018. Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Develop.* (107): 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>
- Brião GV, Jahn SL, Foletto EL, Dotto GL. 2017. Adsorption of Crystal Violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using Chitin as Template. *J. of Colloid and Interface Science* (508): 313-322. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.070>
- Bukhtiyarova MV. 2019. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *J. of Solid State Chem.* (269): 494–506. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>



Cai M, Su J, Zhu Y, Wei X, Jin M, Zhang H, Dong C, Wei Z. 2016. Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process. *Ultrason. Sonochemistry* (28): 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.001>

Chen X & Getman RB. 2024. The Significant Differences in Solvation Thermodynamics of C1–C3 Oxygenates in Hydrophilic versus Hydrophobic Pores of a Hydrophilic Ti-FAU Zeolite Model. *Journal of Physical Chemistry C* (128) (45): 19367-19379. [https:// DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c04596](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c04596)

Chicinas R.P, Bedeleian H, Stefan R, Măicăneanu A. 2018. Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions. *J. Mol. Structure* (1154): 187-195. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.038>

Cunico P, Magdalena CP, De Carvalho TEM, Fungaro DA. 2009. Adsorption of Black Reactive Dye 5 in Aqueous Solution Using Light Coal Ash - A Review: key elements for a sustainable World Energy, Water and Climate Change. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production (1): 10 pp. (Cited: 2009 May 20 -22) Available from: https://www.academia.edu/127864598/Adsorption_of_Reactive_Black_5_Dye_From_Aqueous_Solution_By_Coal_Fly_Ash

Danette L, Mayville A, Mayville Jr. FC. 2003. Synthesis of methyl orange using ionic liquids. *Tetrahedron Letters* 44(51): 9223 – 9224. [https:// doi:10.1016/j.tetlet.2003.10.036](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.036)

Das J, Patra BS, Baliarsingh N, Parida KM. 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Sci.* 32 (3–4): 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102777>

De Oliveira Junior GO, Barbosa W, Da Silva ML, Carneiro DTS, De Moraes JC, Ferreira LDS, Da Costa LB, Cardoso AGD. 2013. Estudos e Pesquisas Econômicas, Sociais e Educacionais sobre as Microrregiões do Estado de Goiás – Microrregião de Anápolis. Observatório do Mundo do Trabalho, 53p. , Goiânia, 2ª consolidação. Available from: https://www.ifg.edu.br/attachments/article/493/microrregiao_anapolis_2%20consolidacao.pdf

Duan X, Evans DG. 2006. Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding. Springer, Berlin/Heidelberg (119): p. 1–87. https://doi.org/10.1007/430_005

Effting L, Pires EL, Giona RM, Bail A. 2017. Síntese, caracterização e avaliação do adsorvente HDL-Mg/Al magnético na remoção de arsênio(V) de água. 2017. TCC (Curso de Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira – PR, 59 pp. Available from: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/13248>

Elmoubarki R, Mahjoubi, FZ, Elhalil A, Abdennouri HTM, Sadiq M, Qourzal S, Zouhri A, Barka N. 2017. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. *J. of Materials Res. and Technology* 6 (3): 271-283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.007>

Gilles CH, Smith D, Huitson A. 1974. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm - I Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* (47): 755. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)



- Goh KH, Lim TT, Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* 42 (6–7): 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
- Haddou B, Guitri N, Debbab A, Gourdon C, Derriche Z. 2011. Cloud Point Extraction of Orange II and Orange G Using Neutral and Mixed Micelles: Comparative Approach Using Experimental Design. *Separation Science and Technology* (46): 734–743. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.535804>
- Hao W, Flynn SL, Alessi DS, Konhauser KO. 2018. Change of the point of zero net proton charge (pHPZNPC) of clay minerals with ionic strength. *Chemge* (493): 458–467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.023>
- Henrique DC, Henrique DC, da Silva Duarte JL, Georgin J, Franco DSP, Mielli L. 2023. Transformation of *Mytella falcata* residual shell into CaAl/LDH adsorbent: Removal of methyl orange and methylene blue dyes. *Can. J. Chem. Eng.* (101)(12): 7145–7161 <https://doi.org/10.1002/cjce.24948>
- Imgharn A, Anchoum L, Hsini A, Naciri Y, Laabd M, Mobarak M, Aarab N, Bouziani A, Szunerits S, Boukherroub R, Lakhmiri R, Albourine A. 2022. Effectiveness of a novel polyaniline@Fe-ZSM-5 hybrid composite for Orange G dye removal from aqueous media: Experimental study and advanced statistical physics insights, *Chemosphere* (295):133786. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133786>.
- Jadham J, Sanyal M, Joshi S, Sharma S, Sharma U. 2023. Surface Modified MgFe Layered Double Hydroxide: An Efficient Photo Catalyst for Degradation of Methyl Orange. *International J. of Innovative Sci. and Res. Technology* 8(2): 1627–1639. [https://ijisrt.com/assets/upload/files/IJISRT23FEB1251_\(1\).pdf](https://ijisrt.com/assets/upload/files/IJISRT23FEB1251_(1).pdf).
- Jiao YN and Hou WG. 2007. Effects of structural charges on points of zero charge and intrinsic surface reaction equilibrium constants of Zn–Al and Zn–Al–Fe hydrotalcite-like compounds. *Colloid Surf. A* (296) (1–3): 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.09.024>
- Kang J, Levitskaia TG, Park S, Kim J, Varga T, Um W. 2020. Nanostructured MgFe and CoCr layered double hydroxides for removal and sequestration of iodine anions. *Chem. Engineering Journal* (380): 122408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122408>
- Karukstis KK, Perelman LA, Wong WK. 2002. Spectroscopic characterization of azo dye aggregation on dendrimer surfaces. *Langmuir* (18): 10363–10371. <https://doi.org/10.1021/la020558f>
- Kausar A, Iqbal M, Javed A, Aftab K, Nazli ZH, Bhatti HN, Nouren S. 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. of Mol. Liquids* (256): 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- Khan AI, Raguvan A, Fong B, Markland C, O'Brien M, Dunbar TG, Williams GR, O'Hare D. 2009. Recent Developments in the Use of Layered Double Hydroxides as Host Materials for the Storage and Triggered Release of Functional Anions, *Ind. Eng. Chem. Res.* (48): 10196–10205. <https://doi.org/10.1021/ie9012612>
- Komulski M. 2009. A pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *J. of Colloid and Interface Sci.* (337): 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>
- Komulski M. 2018. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Advances in Colloid and Interface Sci.* (251): 115–138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102973>



- Konicki W, Helminiaki A, Arabczyk W, Mijwoska E. 2018. Adsorption of cationic dyes onto Fe²⁺ graphite core-shell magnetic nanocomposite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chem. Engineering Res. and Design* (29): 259-270. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.004>
- Kong F, Xie Y, Xia C, Huang H, Liang D, Qiu Y, Zhang Q, Liu X, Shao H, Meng Z. 2023. Removal of hydrogen sulfide by layered double hydroxide loaded biochar in dynamic adsorption experiment. *Surfaces and Interfaces* (36): 102487. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102487>
- Laipan M, Yu J, Zhu R, Zhu J, Smith AT, He H, O'Hare D, Sun L. 2019. Functionalized Layered Double Hydroxides for Innovative Applications. *Materials Horizons* 7 (3): 715–45. <https://doi.org/10.1039/c9mh01494b>
- Leon RI, Polo CS, Ruiz JR, Fuentes EE, Fuentes ME. 2017. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetry of the effect of temperature on nickel-aluminum hydrotalcites. *Dyna* 84(201): 9-16. <https://doi.org/10.15446/dyna.v84n201.59768>
- Leont'eva NN, Cherepanova SV, Stepanova LN, Drozdov VA, Lavrenov AV. 2022. Structural Aspects of “Memory Effect” for MgGa LDHs - New Data Obtained by Simulation of XRD Patterns for 1D Disordered Crystals. *Crystals* 12(5): 629-643. <https://doi.org/10.3390/cryst12050629>
- Li P, Gao B, Li A, Yang H. 2018. Highly selective adsorption of dyes and arsenate from their aqueous mixtures using a silica-sand / cationized-starch composite. *J. Micro and Meso. Materials* (8714): 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.025>
- Liangquan L, Jianhong B, Asfandyar S, Hua Z, Saeed R, Zhenyu W. 2024. Optimizing Mg-Fe layered double hydroxides and efficient removal of methyl orange: Screening, performance and mechanism. *Environmental Technology & Innovation* (34): 103629. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103629>
- Liu YT, Wang MK, Chen TY, Chiang PN, Huang PM, Lee JF. 2006b. Arsenate sorption on lithium/aluminum layered double hydroxide intercalated by chloride and on gibbsite: sorption isotherms, envelopes, and spectroscopic studies. *Environ. Sci. Technol.* (40) (24): 7784–7789. <http://doi.org/10.1021/es061530j>
- Luengo CV, Volpe MA, Avena MJ. 2017. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. *J. of Environmental Chem. Engineering* 5 (5): 4656–4662. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.051>
- Madhavan J, Grieser F, Ashokkumar M. 2010. Degradation of orange-G by advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry* (17): 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.008>
- Mahapatra S, Sarkar A, Tendulkar MS, Rajanayrana V. 2015. Layered Doubled Hydroxides for purification of water. World Intellectual Property Organization (WIPO/DCT) - WO 2015/193 087 A1. (Update: 2025 May 12). Available from: <https://patents.google.com/patent/WO2015193087A1/en>.
- Mallakpour S, Motirasoul F. 2021. Adsorption of Methyl Orange from aqueous solution using PVOH composite films cross-linked by Glutaraldehyde and reinforced with modified α -MnO₂. *Langmuir* (37): 5151-5160. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00058>



- Manohara GV, Prasanna SV, Kamath PV. 2011. Structure and Composition of the Layered Double Hydroxides of Mg and Fe: Implications for Anion-Exchange Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 2624–2630 <https://doi.org/10.1002/ejic.201100104>.
- Mapile AN, Svensson Grape E, Brozek CK. 2024. Solvation of Nanoscale Materials. *Chem. Mater.* (36) (19): 9075-9088. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01518>
- Maucec D, Suligoj A, Ristik A, Drazic G, Pintar A, Tusar NN. 2017. Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *A Review: Catal. Today* (310): 32-41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061>
- Mishra G, Dash B, Pandey S. 2018. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Sci.* (153): 172-186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
- Mohapi M, Shale Sefadi J, Jonas Mochane M, Magagula SI, Lebelo K. 2020. Effect of LDHs and Other Clays on Polymer Composite in Adsorptive Removal of Contaminants: A Review. *Crystals* (10): 957. <https://doi.org/10.3390/cryst10110957>
- Murga FCG, De Campos, JDR, Signini R. 2021. Use of Aluminosilicate Residue from Insulators of High Voltage Transformers for the Adsorption of Basic Dyes. *J. Braz. Chem. Soc.* (00): 1-13. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210065>
- Nguyen-Thanh D, Block K, Bandosz TJ. 2005. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. *Chemosphere* 59 (3): 343-353. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.022>
- Pei YC, Wang JJ, Xuan XP, Fan J, Fan M. 2007. Factors Affecting Ionic Liquids Based Removal of Anionic Dyes from Water. *Environ. Sci. Technol.* (41): 5090-5095. <https://doi.org/10.1021/es062838d>
- Rios - Leon I, Polo CS, Ruiz JR, Fuentes EE, Fuentes EM. 2017. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetry of the effect of temperature on nickel-aluminum hydrotalcites. *Dyna* (84): 9-16. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/316883983>
- Rojas R. 2016. Effect of particle size on copper removal by layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal* (303): 331–337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.007>
- Rosset M, Férez LA, Perez-Lopes OW. 2022. Biogas dry reforming using Ni–Al LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. *International J. of Hydrogen Energ.* (46): 20359- 20376. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.150>
- Sato R, Machida S, Sohmiya M, Sugahara Y, Guégan R. 2021. Intercalation of a Cationic Cyanine Dye assisted by anionic surfactants within Mg–Al Layered Double Hydroxide. *ACS Omega* (6): 23837–23845. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02724>
- Scholtz EC, Feldkamp J R, White J, L. Hem S. 1985. Point of Zero Charge of amorphous Aluminum Hydroxide as a function of adsorbed carbonate. *J. of Pharmaceutical Sciences (APA)* 74 (4): 478-481. <https://doi.org/10.1002/JPS.2600740423>



- Sheng L, Zhang Y, Tang F, Liu S. 2018. Mesoporous and microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in waste water. *J. of Micro. and Meso. Materials* (257): 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.023>
- Soliman HMA & Aly HF. 2019 Hydrothermal preparation and characterization of co-based layered double hydroxide and their catalytic activity, *J. Adv. Nanomater* (4): 1–10, <https://doi.org/10.22606/jan.2019.41001>
- Tavares SR, Vaiss VS, Wypych F, Leitão AA. 2014. Similarities between Zinc Hydroxide Chloride Monohydrate and Its Dehydrated Form: A Theoretical Study of Their Structures and Anionic Exchange Properties. *J. of Phys. Chem.* (118): 19106 –19113. <https://dx.doi.org/10.1021/jp504051z>
- Tichit D, Layrac G, Alvarez MG, Marcu IG. 2024. Formation pathways of MII/MIII layered double hydroxides: A review. *Applied Clay Sci.* (248): 107234. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107234>
- Trujillo PG, Cruz UG, Alcaraz JFV, Soliz II, Lopez Gomes RA. 2016. Efecto de la adición de Nb en compuestos tipo hidrotalcita. *Innovación y Desarrollo Tecnológico - Revista Digital* (7): 1-7. Available from: <https://www.researchgate.net/profile/Israel-Ibarra-Solis-2/publication/297760159>
- Vo QV, Truong-Le BT, Thi Hoa N, Mechler A. 2025. The degradation of methyl orange by OH radicals in aqueous environments: A DFT study on the mechanism, kinetics, temperature and pH effects. *J. of Molecular Structure* (1323): 140631. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140631>
- Xu ZP, Stevenson G, Qing Lu C, Qing Max Lu G. 2006. Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide nanoparticles in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* (110): 16923-16929. <https://doi.org/10.1021/jp062281o>
- Zhang R, Liu S. 2017. Experimental and theoretical characterization of methane and CO₂ sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption. *International Journal of Coal Geology* (171): 49-60. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.12.007>
- Zhang P, He T, Li P, Zeng X, Huang Y. 2019. New Insight into the Hierarchical Microsphere Evolution of Organic Three-Dimensional Layer Double Hydroxide: The Key Role of the Surfactant Template. *ACS - Langmuir* 35 (42): 13562-13569. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02465>
- Zhou K, Xu Z. 2018. Renormalization of ionic solvation shells in nanochannels. *ACS Appl. Materials & Interfaces* (10): 27801– 27809. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b0923>