

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LEONARDO LUIS DE FREITAS**

**SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) PARA  
ADSORÇÃO DE HERBICIDA E OBTENÇÃO DE HDL A PARTIR DO  
MATERIAL CATÓDICO DE BATERIAS EXAURIDAS PARA APLICAÇÃO  
COMO ELETRODO**

**Uberlândia**

**2017**

**LEONARDO LUIS DE FREITAS**

**SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) PARA  
ADSORÇÃO DE HERBICIDA E OBTENÇÃO DE HDL A PARTIR DO  
MATERIAL CATÓDICO DE BATERIAS EXAURIDAS PARA APLICAÇÃO  
COMO ELETRODO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Ambiental.  
Orientadora: Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre  
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

**Uberlândia**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

- F866i  
2016
- Freitas, Leonardo Luis de, 1986-  
Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para a adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para a aplicação como eletrodo/ Leonardo Luis de Freitas. - 2016.  
123 f. : il.
- Orientadora: Sheila Cristina Canobre.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.  
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Águas residuais - Teses. 3. Hidróxidos - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Celulares - Baterias. I. Canobre, Sheila Cristina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 247/PPQUI.

DATA: 26/01/2017

DISCENTE: Leonardo Luis de Freitas

MATRÍCULA: 11422QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Investigação da síntese e estrutura de argilas sintéticas lamelares aniônicas para aplicação como adsorvente do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D).

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de compósitos de hidróxidos duplos lamelares e sua aplicação como adsorventes de contaminantes de efluentes industriais.

Às nove horas do dia vinte e seis de janeiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório A, Bloco 50, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelas Professoras Doutoras Vera Regina Leopoldo Constantino, da Universidade De São Paulo, Nívia Maria Melo Coelho e Sheila Cristina Canobre, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aproovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias esgotadas para aplicação como eletrodo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino  
USP

Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho  
UFU

Orientador(a): Prof. Dr. Sheila Cristina Canobre – IQUFU



*Dedico este trabalho aos meus pais  
Dougival e Melissa.*

*Amigos que tanto amo!  
A jornada que escolhemos  
Não é de sossego nem de mágoas.  
É o caminhar seguro e valente  
Desfraldando a bandeira da esperança,  
Do otimismo e da convicção!  
Daisaku Ikeda*

## **AGRADECIMENTOS**

Neste espaço poderei expressar a minha gratidão e meus agradecimentos por todos (as) que fizeram parte da minha jornada na pós-graduação na Universidade e fora dela também. O resultado deste trabalho é fruto de leituras, viagens para eventos acadêmicos, bem como, encontros informais como almoços e churrascos promovidos ao longo desses anos.

Agradeço meu mestre da vida Daisaku Ikeda que me inspira e me motiva a lutar pela promoção de um mundo melhor visando a construção de uma sociedade mais pacífica e harmoniosa.

Agradeço aos meus pais Dougival e Melissa por me darem a oportunidade de aprender sobre a grandiosidade da vida e lutar pelos meus ideais e que mesmo em condições adversas me garantiram uma formação para a vida diferenciada. Aos meus irmãos Aline, Merielle e Ricardo, aos meus sobrinhos Públio Filho e Vicente que são à base da nossa família, pelos incentivos, pelo apoio incondicional recebido e pelo aprendizado que cada um oferece na forma de ser e também aos meus cunhados Públio e Wellington, obrigado.

A Sheila Cristina Canobre reconheço seu trabalho em me orientar, sempre com muita atenção e dedicação. Com ela aprendi sobre a necessidade de sermos bons profissionais e que comprometimento proporciona resultados satisfatórios nessa caminhada. Recordo-me com gratidão no momento em que eu o meu amigo Wélisque fomos recebidos com entusiasmo por ela e o professor Fábio Augusto do Amaral, no recém-criado LAETE – Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes, apesar das dificuldades no decorrer desses anos, me confiou de maneira respeitosa e motivadora responsabilidades ímpares, para que pudesse desenvolver minhas habilidades da melhor forma possível. Muito, muito obrigado pela oportunidade.

Ao Fábio Augusto do Amaral meu co-orientador, percebo que além de um profissional extremamente competente, mostrou-me com suas atitudes e exemplos caminhos que às vezes árduos, traz para si uma imensa satisfação e tranquilidade do senso de missão executada. Deixo aqui registrado meu muito obrigado, por tudo neste momento de construção da minha vida profissional.

A todos os meus familiares, tias, tios, primos e primas minha eterna gratidão por fazer parte dessa grande família “Ramos e Freitas” e que numa próxima existência estaremos juntos novamente.

Aos meus amigos da “Família BSGI” aos quais tenho o orgulho em tê-los por perto, pois, são pessoas de primeira categoria e me alegro em saber que se consigo exercer minhas responsabilidades com alegria e gratidão devem-se ao treinamento recebido nos últimos anos da minha vida, em especial meus amigos Elizangela, Juliana, Zenon, Alan, Gustavo Duarte, Adriana, Vanessa, Wellington, Rubens Junior, Givaldo, Cilene, Priscila, Rassendil, Diego, Lidiane e tantos outros que fazem parte desse momento, muito, muito obrigado.

Agradeço a todos os membros do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – LAETE, ao qual tenho o orgulho e o privilégio de fazer parte e de ter conhecido essas pessoas. Dentre as quais destaco Wélique, Ingrid, Layla, Edyane, Nathalya, Carol, Bárbara, Jorge, Regis, Marina, Laiane, Camile, Farlon, Luiz, Admildo, Guilherme, Diego, Yasmin, Gilmar, Amanda, Jéssica, Leandro, Débora, Raphael, Raquel e Marcela, com todos eles aprendi muito, sempre dando gargalhadas e às vezes puxando a orelha. Essas pessoas ficarão eternamente guardadas na minha vida.

Wélique Fagundes, esse sim me aturou e suportou, dentro da sala de aula e também no LAETE. Grande companheiro e amigo, de inúmeras gargalhadas, como também alguns momentos de desespero. Amizade essa que tenho a pretensão de levar pelo resto de minha vida.

Ingrid e Layla, grandes companheiras que sempre estive comigo no laboratório. Ensinar-me além da dedicação em suas atividades o valor de uma amizade sincera e positiva.

Nesse percurso uma pessoa passou a fazer parte do meu círculo de amizade, nos conhecemos quando ele entrou na pós-graduação, Diego Hernandes. Passamos ter uma amizade com muito respeito, com ele poderei contar sempre. Obrigado.

Muito obrigado por tudo, valeu!

## RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a utilização de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) como adsorventes do pesticida 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas contaminadas. A partir dos DRXs dos HDLs maiores razões molares de cátions metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  provocam uma diminuição da intensidade dos picos de difração em virtude da alta densidade dos octaedros de  $\text{Co}^{2+}$  na camada interlamelar e a razão molar de 2:1 apresentou picos de difração característicos da estrutura tipo hidrotalcita. Na investigação das estruturas de HDLs [Co-Fe-Cl] e [Co-Al-Cl], ambos obtiveram uma única fase de estrutura tipo hidrotalcita. Já no estudo da influência dos ânions ( $\text{Cl}^-$  /  $\text{NO}_3^-$  /  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na estrutura dos HDLs, o de [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] apresentou o menor valor de espaçamento basal  $d(003)$  quando comparado com os demais. O HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante  $8,0 \pm 0,5$  foi o que apresentou os parâmetros de célula unitária mais próximos quando comparados com os da hidrotalcita (JCPDS 14-191). O pH da solução foi mantido abaixo do pH do ponto de carga Zero (5,99) do HDL para garantir uma maior eficácia da adsorção com o 2,4-D (herbicida aniônico). A partir dos parâmetros de adsorção otimizados pelo planejamento quimiométrico, foi possível obter 99,56% de retenção do 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] sintetizado a pH constante  $8,0 \pm 0,5$ . O HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] obtido a partir do material catódico de baterias de íons lítio exauridas pela metodologia 02 (recuperação do  $\text{LiCoO}_2$  com a adição do sal  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e após o tratamento hidrotérmico apresentou picos de difração característicos da estrutura da hidrotalcita. A partir do HDL<sub>bateria</sub> obtido do material catódico, realizou-se a síntese química de materiais híbridos condutores tendo como agente ponte organotiól, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol entre o HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] e a polianilina. Os voltamogramas cíclicos do compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni apresentaram uma carga anódica superior ao dos seus materiais constituintes e um perfil predominantemente faradaico com boa estabilidade eletroquímica, indicando uma possível aplicação deste material como catodo em baterias secundárias. Concluiu-se que o HDL [Co-Al-Cl] é promissor para diversas aplicações, dentre elas: a adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos e eletrodos de dispositivos de energia.

**Palavras Chave:** Hidróxidos duplos lamelares, adsorção, Herbicida, 2,4-D, planejamento quimiométrico.

## ABSTRACT

In this work, the use of Lamellar Double Hydroxides (LDH) as adsorbents of 2,4-Dichlorophenoxyacetic (2,4-D) pesticide in contaminated water was investigated. From the XRDs of the LDH, higher molar ratios of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  metallic cations cause a decrease in the intensity of the diffraction peaks due to the high density of the  $\text{Co}^{2+}$  octahedra in the interlamellar layer and the molar ratio of 2:1 showed characteristic diffraction peaks of the hydrotalcite-like structure. In the investigation of the [Co-Fe-Cl] and [Co-Al-Cl] LDH structures, both obtained a single phase of the hydrotalcite-like structure. In the study of the influence of anions ( $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) on the structure of LDHs, that of [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] had the lowest baseline spacing  $d(003)$  when compared to the others. LDH [Co-Al-Cl] synthesized by the co-precipitation method at constant pH  $8.0 \pm 0.5$  was the one that presented the nearest unit cell parameters when compared to those of hydrotalcite (JCPDS 14-191). The pH of the solution was maintained below the pH of the zero charge point (5.99) of the LDH to ensure greater adsorption efficiency with 2,4-D (anionic herbicide). From the adsorption parameters optimized by the chemometric planning, it was possible to obtain retention 99.56% of the 2,4-D by LDH [Co-Al-Cl] synthesized at constant pH  $8.0 \pm 0.5$ . The [Co-Al-Cl] LDH<sub>battery</sub> obtained from the cathode material of the exhausted lithium ion batteries by methodology 02 (recovery of  $\text{LiCoO}_2$  with the addition of salt  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and after the hydrothermal treatment showed diffraction peaks characteristic of the hydrotalcite structure. From the LDH<sub>battery</sub> obtained from the cathode material, conductive hybrid materials were synthesized having organotin, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole as bridging agent between LDH<sub>battery</sub> [Co-Al-Cl] and polyaniline. The cyclic voltammograms of the LDH<sub>battery</sub>/PDMcT/PAni ternary composite presented an anodic charge higher than those obtained for its constituent materials and a predominantly faradaic profile with good electrochemical stability, indicating a possible application of this material as cathode in secondary batteries. It was concluded that LDH [Co-Al-Cl] is a promising material for several applications, among them: the adsorption of organic and inorganic pollutants and electrodes of energy devices.

**Keywords:** Lamellar double hydroxides, adsorption, herbicide, 2,4-D, chemometric planning.

## LISTA DAS FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Ilustração comumente utilizada para os compostos lamelares .....	22
<b>Figura 2</b>	Representação esquemática da estrutura tipo hidrotalcita .....	24
<b>Figura 3</b>	Representação esquemática da estrutura da brucita .....	26
<b>Figura 4</b>	Representação esquemática da propriedade de efeito memória do HDL ....	27
<b>Figura 5</b>	Representação esquemática das estruturas possíveis dos HDLs: (a) Politipo 3R, (b) Politipo 2H e (c) Politipo 1H .....	28
<b>Figura 6</b>	Faixas de pHs ótimos para síntese de HDLs de diferentes combinações de cátions .....	29
<b>Figura 7</b>	Proposta do mecanismo de formação da morfologia lamelar do HDL de [Mg-Al] pelo método de co-precipitação a pH constante .....	31
<b>Figura 8</b>	Representação esquemática das aplicações dos HDLs .....	32
<b>Figura 9</b>	Fórmula estrutural plana do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) .....	37
<b>Figura 10</b>	Esquema dos diferentes tipos de compósitos que surgem da interação entre compostos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito com fases separadas; (b) Nanocompósito intercalado .....	38
<b>Figura 11</b>	Esquema de Polimerização do DMcT.....	40
<b>Figura 12</b>	(a) Vidrarias utilizadas na síntese do HDL por co-precipitação (pH constante / pH variável), (b) meio reacional de síntese do HDL após a co-precipitação, (c) Sólido obtido após filtração e (d) pós resultantes da síntese após a secagem .....	47
<b>Figura 13</b>	Fotos do reator hermeticamente selado utilizado na síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da hidrólise da ureia .....	49
<b>Figura 14</b>	(a) HDLs em soluções aquosas com pHs diferentes, (b) pós de HDL obtidos após a filtração e (c) pós de HDL secos .....	50
<b>Figura 15</b>	Fotos (a) material catódico (LiCoO <sub>2</sub> e coletor de corrente de alumínio triturados conjuntamente; (b) separação do material catódico do coletor de corrente e (c) material catódico separado do coletor de corrente .....	52
<b>Figura 16</b>	Arranjo experimental utilizado na síntese química da PANi .....	54
<b>Figura 17</b>	Arranjo experimental utilizado nas sínteses e caracterizações eletroquímicas, composta por contra-eletródo de Pt, eletródo de trabalho de Pt e eletródo de referência de Ag/AgCl <sub>saturado</sub> .....	56



<b>Figura 18</b>	DRX do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método co-precipitação a pH constante, nas razões molares de 2:1 , 4:1, 6:1 e 8:1 entre os cátions $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$ .....	58
<b>Figura 19</b>	DRX dos HDLs [Co-Al-Cl] e [Co-Fe-Cl] sintetizado pelo método co-precipitação a pH constante .....	60
<b>Figura 20</b>	Micrografias de MEV com ampliação de 25000 vezes a) HDL [Co-Al-Cl] e (b) HDL [Co-Fe-Cl] .....	61
<b>Figura 21</b>	EDS dos pós de (a) HDL Co, Fe e Cl e (b) HDL Co, Al e Cl .....	62
<b>Figura 22</b>	DRX dos HDLs [Co-Al- $\text{NO}_3$ ], [Co-Al-Cl] e [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] sintetizados pelo método co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$ .....	63
<b>Figura 23</b>	Micrografias de MEV com ampliação de 25000 vezes (a) HDL [Co-Al- $\text{NO}_3$ ], (b) HDL [Co-Al-Cl] e (c) HDL [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] .....	65
<b>Figura 24</b>	EDS dos pós de (a) HDL Co, Al e Cl, (b) HDL Co, Al, N e O e (c) HDL Co, Al, S e O .....	66
<b>Figura 25</b>	DRX dos HDLs [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante após a variação inicial do pH entre 2 a 13 .....	68
<b>Figura 26</b>	Micrografias de MEV dos HDLs [Co-Al-Cl] com ampliação de 40000 vezes submetidos a pHs a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6 e g) 7 .....	69
<b>Figura 27</b>	Fotografia do meio reacional de síntese do HDL Co-Al-Cl sintetizado por co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$ .....	70
<b>Figura 28</b>	Micrografia de MEV do HDL [Co-Al-Cl] com ampliação de 40000 x do HDL sintetizado a (a) pH $7 \pm 0,5$ e (b) pH $8 \pm 0,5$ e o pH $9 \pm 0,5$ .....	71
<b>Figura 29</b>	DRX do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método co-precipitação a pH constante $7 \pm 0,5$ , $8 \pm 0,5$ e $9 \pm 0,5$ .....	73
<b>Figura 30</b>	Esquema representativo da célula unitária do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por co-precipitação a pH $8 \pm 0,5$ constante .....	73
<b>Figura 31</b>	Fotografias evidenciando as diferentes cores do meio de síntese do HDL Co-Al-Cl em seus respectivos pHs, no método de co-precipitação a pH variável .....	75
<b>Figura 32</b>	Fotografia dos sólidos finais obtidos na síntese do HDL Co-Al-Cl por co-precipitação a (a) pH constante e (b) pH variável .....	75
<b>Figura 33</b>	DRX do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH variável .....	76

<b>Figura 34</b>	Fotografia do sólido obtido na filtração após a síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da hidrólise da ureia .....	77
<b>Figura 35</b>	Micrografia de MEV do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método da hidrólise da ureia com ampliação de 40000 vezes .....	77
<b>Figura 36</b>	(a) DRX do HDL sintetizado pelo método da hidrólise da Uréia e (b) HDL sintetizado pelo método da hidrólise da Uréia na região de $2\theta$ [30 – 70] graus .....	78
<b>Figura 37</b>	Refinamento pelo método de Rietveld dos HDLs de [Co-Al-Cl] obtidos pelos métodos de co-precipitação a pH constante e variável a pH $8 \pm 0,5$ e pela hidrólise da ureia .....	81
<b>Figura 38</b>	Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N <sub>2</sub> na temperatura de -196,15 °C para os HDLs [Co-Al-Cl] obtidos pelos métodos: (a) co-precipitação a pH constante, (b) co-precipitação a pH variável e (c) hidrólise da ureia .....	83
<b>Figura 39</b>	Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero com o HDL .....	86
<b>Figura 40</b>	Espectro de absorção UV-vis das soluções 2 mmol L <sup>-1</sup> de 2,4-D nos respectivos pHs controlados: 3, 6 e 9 .....	87
<b>Figura 41</b>	Curva de calibração do 2,4-D .....	88
<b>Figura 42</b>	Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado no planejamento fatorial completo (2 <sup>3</sup> ) para estudo da porcentagem de adsorção do herbicida 2,4 -D pelo HDL [Co-Al-Cl] .....	90
<b>Figura 43</b>	Superfície de resposta obtida no planejamento CCD para a % adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] .....	92
<b>Figura 44</b>	Gráficos da isoterma de adsorção do 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] seguindo o modelo de (a) Freundlich e (b) Langmuir .....	94
<b>Figura 45</b>	Curva de calibração de soluções de CoCl <sub>2</sub> .....	96
<b>Figura 46</b>	Fotos dos precipitados de HDL <sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] obtido a partir do material catódico de baterias de íons lítio (a) recém filtrados e (b) após a secagem...	97
<b>Figura 47</b>	DRX do HDL sintetizado por co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$ (referência) e os HDL <sub>bateria</sub> obtidos a partir do material catódico de baterias de íons lítio, pelas metodologias 01 e 02 .....	98

<b>Figura 48</b>	DRX do HDL <sub>bateria</sub> com e sem o tratamento hidrotérmico (TH) obtidos pelas metodologias: (a) metodologia 01 e (b) metodologia 02 .....	99
<b>Figura 49</b>	Termogramas dos HDLs obtidos a partir do material catódico da bateria de íons lítio a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> em atmosfera de N <sub>2</sub> em um intervalo de aquecimento de 25 à 900 °C .....	101
<b>Figura 50</b>	Micrografias de MEV do HDL <sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] obtido por: (a) co-precipitação em pH constante (adotado como referência); (b) trituração e lixiviação conjunta da folha de alumínio com o LiCoO <sub>2</sub> (metodologia 01) e (c) lixiviação de LiCoO <sub>2</sub> com adição de sal de alumínio (metodologia 02) em proporção estequiométrica e ampliações de 40000x .....	103
<b>Figura 51</b>	(a) Difractogramas de raios-x de amostras de HDL <sub>bateria</sub> , PDMcT, PANi, e HDL <sub>bateria</sub> /PDMcT/PAni e (b) ampliação do DRX do compósito HDL <sub>bateria</sub> /PDMcT/PAni .....	104
<b>Figura 52</b>	Micrografias de MEV do PDMcT a) ampliação de 25000 vezes e b) ampliação de 40000 vezes .....	104
<b>Figura 53</b>	Micrografias de MEV da PANi a) ampliação de 25000 vezes e b) ampliação de 40000 vezes .....	105
<b>Figura 54</b>	Micrografias de MEV do compósito de HDL/PDMcT/PAni a) ampliação de 25000 vezes e b) ampliação de 40000x .....	105
<b>Figura 55</b>	Curvas termogravimétricas do HDL, PDMcT, PANi e do compósito HDL <sub>bateria</sub> /PDMcT/PAni .....	107
<b>Figura 56</b>	(a) Voltamogramas cíclicos da PANi, HDL <sub>bateria</sub> /PDMcT, HDL <sub>bateria</sub> /PANi e HDL <sub>bateria</sub> /PDMcT/PAni a 5 mV s <sup>-1</sup> após 05 ciclos voltamétricos em 1 mol L <sup>-1</sup> de HCl e 3 mol L <sup>-1</sup> de NaCl.....	108
<b>Figura 57</b>	Voltamogramas cíclicos correspondentes à estabilidade eletroquímica do compósito HDL <sub>bateria</sub> /PDMcT/PAni em 1 mol L <sup>-1</sup> de HCl e 3 mol L <sup>-1</sup> de NaCl, a 25 mV s <sup>-1</sup> após 100 ciclos voltamétricos .....	109

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Raio iônico de alguns cátions $M^{2+}$ e $M^{3+}$ / [Å] .....	25
<b>Tabela 2</b>	Valores de espaçamento basal $c$ para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares .....	25
<b>Tabela 3</b>	Propriedades físicas e químicas do ácido diclorofenoxiacético .....	35
<b>Tabela 4</b>	Reagentes utilizados nas sínteses (fórmula molecular, fabricante e grau de pureza) .....	46
<b>Tabela 5</b>	Valores das proporções molares e respectivas concentrações das soluções dos sais de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ .....	47
<b>Tabela 6</b>	Volume de diluição para um volume total de 100 mL para a Curva de Calibração .....	51
<b>Tabela 7</b>	Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$ , $a$ , $c$ e <i>Volume</i> para o HDL [Co-Al-Cl], nas proporções molares de 2:1 , 4:1, 6:1 e 8:1 entre os cátions $Co^{2+}$ e $Al^{3+}$ e hidrotalcita .....	59
<b>Tabela 8</b>	Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$ , $a$ , $c$ e <i>volume</i> para os HDL [Co-Al-Cl], [Co-Fe-Cl] e para a Hidrotalcita .....	61
<b>Tabela 9</b>	Porcentagens dos elementos a) HDL de [Co-Fe-Cl] e (b) HDL de [Co-Al-Cl] .....	63
<b>Tabela 10</b>	Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$ , $a$ , $c$ e <i>Volume</i> para os HDL [Co-Al-Cl], [Co-Al- $NO_3$ ], [Co-Al- $SO_4$ ]e para a Hidrotalcita .....	64
<b>Tabela 11</b>	Porcentagens dos elementos no HDL de [Co-Al-Cl], HDL de [Co-Al- $NO_3$ ] e HDL de [Co-Al- $SO_4$ ] .....	67
<b>Tabela 12</b>	Análise química do HDL [Co-Al-Cl] .....	67
<b>Tabela 13</b>	Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$ , $a$ , $c$ e <i>volume</i> para os HDLs [Co-Al-Cl] sintetizados a pH $8 \pm 0,5$ e $9 \pm 0,5$ e para a Hidrotalcita..	74
<b>Tabela 14</b>	Espaçamento interlamelares para os HDL [Co-Al-Cl] sintetizados pelas três metodologias investigadas .....	79
<b>Tabela 15</b>	Ajuste dos parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos dados DRX para o refinamento Rietveld .....	82
<b>Tabela 16</b>	Área Superficial, Diâmetro médio e Largura média dos poros dos HDLs de [Co-Al-Cl] sintetizados por diferentes metodologias .....	84

<b>Tabela 17</b>	Valores de área superficial, volume dos poros, diâmetro médio dos poros e largura média dos poros do HDL sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante e HDLs da literatura .....	84
<b>Tabela 18</b>	Valores de pH em triplicata para a determinação do $pH_{PCZ}$ do HDL [Co-Al-Cl] .....	85
<b>Tabela 19</b>	Matriz de experimentos do planejamento fatorial ( $2^3$ ) para o estudo da % adsorção do herbicida 2,4D pelo HDL [Co-Al-Cl] .....	88
<b>Tabela 20</b>	Matriz de experimentos do planejamento Composto Central (CCD) para o estudo da % adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] .....	90
<b>Tabela 21</b>	Comparação da porcentagem de adsorção de 2,4-D por diferentes adsorventes de HDLs da literatura e do próprio trabalho de mestrado .....	92
<b>Tabela 22</b>	Relação entre as concentrações e absorbância das soluções de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ .....	95
<b>Tabela 23</b>	Valores dos parâmetros $d(003)$ , $a$ , $c$ e <i>volume</i> da célula unitária do $HDL_{bateria}[Co-Al-Cl]$ obtido da recuperação do material catódico da bateria após tratamento hidrotérmico .....	100
<b>Tabela 24</b>	Perdas de massa com suas possíveis atribuições referentes às faixas de temperaturas. Dados retirados das curvas termogravimétricas dos $HDL_{bateria}$ sintetizados por: (a) metodologia 01 e (b) metodologia 02 .....	101

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**d** – Espaçamento Basal

**DL<sub>50</sub>** – Dose Letal a 50% da população em estudo

**DRX** – Difração de Raios - X

**2,4-D** – Ácido Diclorofenóxiacético

**HDL** – Hidróxido Duplo Lamelar

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**UV-Vis** – Ultravioleta-visível

**CCD** – Central Composite Design

**JCPDS** – Joint Committee on Powder Diffraction Data

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1</b>	<b>Compostos Lamelares .....</b>	<b>21</b>
<b>1.2</b>	<b>Hidróxidos Duplos Lamelares .....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.1</b>	<i>Estrutura dos HDLs .....</i>	<b>23</b>
<b>1.2.2</b>	<i>Síntese de HDLs .....</i>	<b>28</b>
<b>1.2.3</b>	<i>Mecanismo de Formação do HDL pelo método de coprecipitação a pH constante .....</i>	<b>30</b>
<b>1.2.4</b>	<i>Aplicações dos HDLs .....</i>	<b>31</b>
<b>1.3</b>	<b>Herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) .....</b>	<b>34</b>
<b>1.4</b>	<b>Síntese do compósito de HDL e Polímeros Condutores .....</b>	<b>38</b>
<b>1.4.1</b>	<i>Compósitos a base de 2,5-dimercapto- 1,3,4-tiadiazol (DMcT) e polímeros condutores .....</i>	<b>40</b>
<b>1.5</b>	<b>Recuperação do material catódico de baterias de íons lítio visando a obtenção de HDL de [Co-Al-Cl] .....</b>	<b>41</b>
<b>1.5.1</b>	<i>O descarte incorreto das baterias de íons-lítio .....</i>	<b>42</b>
<b>1.5.2</b>	<i>Recuperação do material catódico .....</i>	<b>42</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS DO PROJETO .....</b>	<b>44</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>44</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Soluções .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2</b>	<b>Metodologia de síntese do HDL [Co-Al-Cl] por co-precipitação a pH constante, variando a razão molar [M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>] nas proporções: 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1 .....</b>	<b>46</b>
<b>3.3</b>	<b>Metodologia de síntese do HDL [Co-M<sup>3+</sup>-Cl] por co-precipitação a pH constante, variando o cátion trivalente M<sup>3+</sup> (Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) .....</b>	<b>48</b>
<b>3.4</b>	<b>Metodologia de síntese do HDL [Co-M<sup>3+</sup>-Cl] por co-precipitação a pH constante, variando o ânion A<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup> / NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) .....</b>	<b>48</b>
<b>3.5</b>	<b>Síntese do HDL [Co-Al-Cl] por co-precipitação a pH Variável .....</b>	<b>48</b>
<b>3.6</b>	<b>Síntese pelo método da Hidrólise da Ureia .....</b>	<b>48</b>
<b>3.7</b>	<b>Refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras de HDLs .....</b>	<b>49</b>
<b>3.8</b>	<b>Estudo da estabilidade química do HDL em diferentes pHs .....</b>	<b>49</b>
<b>3.9</b>	<b>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PZC</sub>) do HDL [Co-Al-Cl] .....</b>	<b>50</b>
<b>3.10</b>	<b>Testes de Adsorção do Herbicida 2,4-D .....</b>	<b>50</b>
<b>3.11</b>	<b>Obtenção de HDL [Co-Al-Cl] a partir do material catódico de baterias de íons lítio .....</b>	<b>51</b>
<b>3.11.1</b>	<i>Abertura das baterias e separação do material catódico .....</i>	<b>51</b>
<b>3.11.2</b>	<i>Reprocessamento do material catódico (lixiviação) .....</i>	<b>52</b>
<b>3.11.3</b>	<i>Quantificação de cobalto presente nas soluções lixiviadas .....</i>	<b>52</b>
<b>3.11.4</b>	<i>Síntese do HDL proveniente da Recuperação do material catódico das baterias de íons lítio .....</i>	<b>53</b>



3.12	Síntese do compósito HDL/PDMcT/PAni para aplicação como catodos em baterias de íons lítio .....	54
3.12.1	<i>Síntese HDL/PDMcT</i> .....	54
3.12.2	<i>Síntese do compósito ternário HDL/PDMcT/PAni via química</i> .....	54
3.13	Caracterizações dos materiais sintetizados .....	55
3.13.1	<i>Caracterização estrutural por Difratorômetro de Raio-X (DRX)</i> .....	55
3.13.2	<i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)</i> .....	55
3.13.3	<i>Quantificação do herbicida 2,4-Diclorofenoxiacético por Espectrofotometria por UV-vis</i> .....	55
3.13.4	<i>Caracterização da área superficial e características dos poros por B.E.T...</i>	56
3.13.5	<i>Caracterização eletroquímica dos constituintes e do compósito ternário por voltametria cíclica (VC)</i> .....	56
3.13.6	<i>Caracterização Térmica dos constituintes e do compósito ternário por análise termogravimétrica (ATG)</i> .....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
4.1	Estudo da Influência da razão molar entre $M^{2+}$ e $M^{3+}$ na estrutura do HDL [Co-Al-Cl] .....	58
4.2	Estudo da influência do $M^{3+}$ ( $Al^{3+}$ / $Fe^{3+}$ ) na estrutura e morfologia do HDL de [Co- $M^{3+}$ -Cl] .....	59
4.3	Estudo da influência do $A^{-}$ ( $Cl^{-}$ / $NO_3^{-}$ / $SO_4^{2-}$ ) na estrutura e morfologia do HDL de [Co-Al- $A^{-}$ ] .....	63
4.4	Caracterização da estabilidade estrutural e morfológica do HDL [Co-Al-Cl] em diferentes pHs .....	68
4.5	Síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH constante $7 \pm 0,5$ , $8 \pm 0,5$ e $9 \pm 0,5$ .....	70
4.5.1	<i>Caracterização morfológica do HDL [Co-Al-Cl] por co-precipitação pH constante pH <math>7 \pm 0,5</math> , <math>8 \pm 0,5</math> e <math>9 \pm 0,5</math> por MEV</i> .....	71
4.5.2	<i>Caracterização estrutural dos HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH constante pH <math>7 \pm 0,5</math> , <math>8 \pm 0,5</math> e <math>9 \pm 0,5</math> por DRX</i> .....	72
4.6	Síntese pelo método de Co-precipitação a pH Variável .....	74
4.6.1	<i>Caracterização estrutural dos HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH variável por DRX</i> .....	76
4.7	Síntese pelo Método da Hidrólise da Ureia .....	76
4.7.1	<i>Caracterização morfológica do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da Hidrólise da Uréia</i> .....	77
4.7.2	<i>Caracterização estrutural dos HDL [Co-Al-Cl] pelo método da hidrólise da ureia por DRX</i> .....	78
4.8	Caracterização da área superficial e dos poros por BET dos HDL [Co-Al-Cl] obtidos pelas três diferentes metodologias de síntese .....	82
4.9	pH do Ponto de Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	84
4.10	Adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) .....	86
4.11	Otimização quimiométrica dos parâmetros usados na adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] .....	88

4.12	Caracterização do tipo de adsorção que ocorre entre o herbicida 2,4-D e o HDL .....	93
4.13	Demais aplicações investigadas para o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado neste trabalho .....	95
4.13.1	<i>Reprocessamento do material catódico para obtenção de HDL<sub>bateria</sub>(por lixiviação química) .....</i>	95
4.13.2	<i>Obtenção de HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] a partir do material catódico de baterias de íons lítio esgotadas .....</i>	96
4.13.3	<i>Caracterização térmica dos HDL<sub>bateria</sub> obtidos a partir do material catódico de baterias de íons lítio por Análise Termogravimétrica (ATG)....</i>	100
4.13.4	<i>Caracterização morfológica por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) .....</i>	102
4.13.5	<i>Síntese e caracterização do composto ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMCT/PAni visando a aplicação como eletrodos .....</i>	103
4.13.6	<i>Caracterização morfológica do PDMCT, PAni, e HDL<sub>bateria</sub>/PDMCT/PAni .....</i>	104
4.13.7	<i>Caracterização térmica dos materiais por Análise Termogravimétrica (ATG) .....</i>	106
4.13.8	<i>Caracterização eletroquímica dos materiais por Voltametria Cíclica (VC)</i>	107
5	CONCLUSÕES .....	110
	REFERÊNCIAS .....	113

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Compostos lamelares

A química desempenha um papel relevante no desenvolvimento das várias atividades econômicas mundiais, estando presente nos diversos processos industriais, até mesmo em prestação de serviços e na agricultura. Entretanto, associado ao aumento no consumo de bens e no desenvolvimento de tecnologias, o crescimento desenfreado da população, a produção de produtos químicos sintéticos e seu manuseio inadequado vêm contribuindo para a degradação ambiental, destacando-se os problemas gerados por efluentes industriais, como a contaminação do meio aquático por metais pesados e defensivos agrícolas (1).

Há, aproximadamente, 100 anos, a agricultura era considerada autossuficiente e isolada, geralmente, praticada em uma fazenda tipicamente familiar, que produzia seu próprio alimento, combustível, fertilizantes, dispondo apenas de pequenos excedentes para as áreas não rurais. No entanto, nos dias atuais, a atividade agrícola transformou-se numa atividade de nível industrial devido à necessidade cada vez maior de alimentos, como reflexo do crescimento acentuado da população urbana (2).

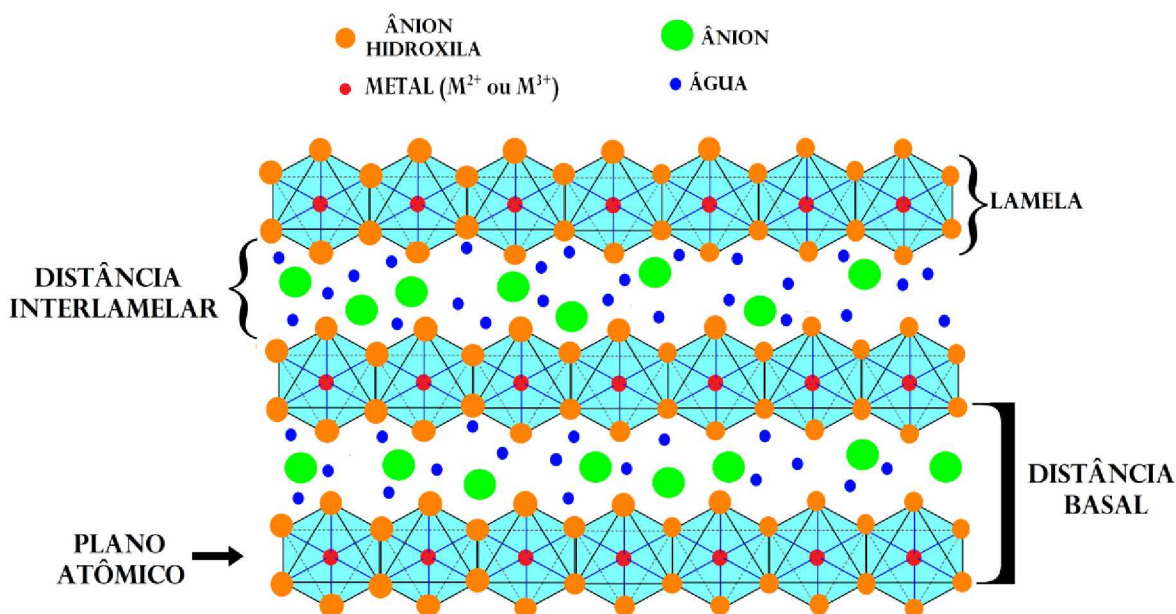
A preocupação atual com a larga contaminação de solos e águas subterrâneas, oriunda da aplicação de pesticidas na agricultura moderna, está impulsionando o desenvolvimento de pesquisas em busca de novas soluções. Apesar de muitos processos de tratamento terem sido propostos para a remoção de contaminantes ambientais a partir de uma solução aquosa, a adsorção é considerada como sendo um dos processos de purificação e separação mais baratos e práticos. A adsorção é um dos principais processos físico-químicos utilizados para a retirada de pesticidas em solos e águas contaminados. Dentro desse contexto, as argilas têm recebido especial atenção no estudo da adsorção de pesticidas e outras substâncias consideradas como poluentes, em vários artigos.(3-16).

Nesse sentido, vem sendo crescente, nos últimos anos, a busca por materiais alternativos de baixo custo para a remoção de poluentes ambientais. Então, surgem os compostos de Hidróxido Duplo Lamelar como alternativa de adsorventes, em razão do fato de sua síntese ser relativamente simples e por apresentar uma elevada área superficial, torna-se um material com propriedades promissoras para essa aplicação.

Os compostos lamelares formam uma classe especial de materiais, nos quais placas inorgânicas são obtidas pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamadas de lamelas,

as quais são ligadas entre si por meio de forças fracas (17, 18). Esses compostos lamelares se caracterizam por estarem arranjados na forma de lamelas, nas quais os átomos apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas  $a$  e  $b$  e se empilham na direção  $c$  (19). As lamelas mantêm-se unidas entre si por forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações hidrogênio. A área onde há o predomínio das interações fracas entre as lamelas é denominada espaço interlamelar (Fig.1). (17). Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas sejam inseridas neste espaço interlamelar, por meio de reações de intercalação (20). A Fig.1 mostra os parâmetros comumente empregados para descrever a estrutura de um composto lamelar genérico.

**Figura 1 – Ilustração comumente utilizada para os compostos lamelares**



Fonte: Adaptada de MARANGONI (17).

O parâmetro  $a$  da cela unitária corresponde à distância entre dois cátions metálicos do íon complexo em octaedros adjacentes. Esse parâmetro pode variar em função de cátions com diferentes comprimentos de raio iônico, e também em função da razão de cátions  $M^{2+}/M^{3+}$  na lamela. Por exemplo, o raio iônico do  $Al^{3+}$  é de aproximadamente 0,50 Å e o raio iônico do  $Mg^{2+}$  é de 0,74 Å, o que indica que quanto maior a quantidade de íons  $Al^{3+}$  na lamela menor o parâmetro  $a$ . As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo pontes de hidrogênio (21).

Através das reações de intercalação ocorre um aumento da distância do espaço interlamelar da matriz hospedeira, para que ocorra uma perfeita acomodação das espécies hóspedes móveis (átomos, moléculas ou íons) (17, 22). A grande importância dessa reação é

que elas modificam as propriedades do novo material formado, devido alterações de densidade eletrônica que surgem entre a matriz hospedeira e as espécies envolvidas. A presença dessas espécies hóspedes móveis certamente terá um impacto sobre as propriedades físicas em seu retículo estendido, incluindo densidade, condutividade, propriedades ópticas, entre outras (22).

A classificação dos compostos lamelares ocorre em três grupos distintos, quando considerado a sua carga elétrica:

- (a) Primeiro é o das lamelas carregadas negativamente, (composto é passível de ocorrer reações de troca catiônica, como por exemplo, os calcogenetos de metais de transição e alguns argilominerais) (23);
- (b) Segundo é o das lamelas carregadas positivamente, como os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e Hidroxissais Lamelares (HSL), sendo ambos recebem ânions em seu espaço interlamelar e a principal diferença é a presença do metal trivalente somente na estrutura do HDL (24);
- (c) Terceiro é o das lamelas neutras como a grafita (25).

Dentre os grupos dos compostos das lamelas de cargas positivas, os HDLs são os mais estudados devido aos diversos trabalhos de sínteses, propriedades físico-químicas (26), e também suas diversas aplicações como: agentes de reforço em polímeros (27), adsorventes de poluentes aquosos, modificação química superficial, (7) entre outros.

## **1.2 Hidróxidos Duplos Lamelares**

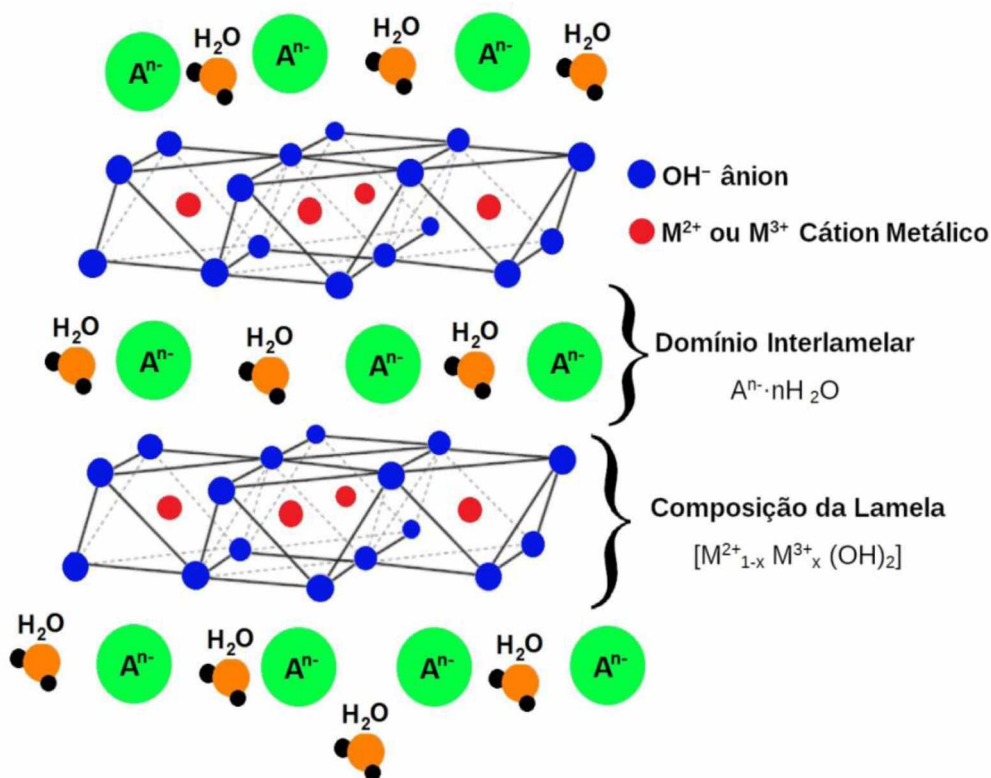
### **1.2.1 Estrutura dos HDLs**

A denominação “argilas aniônicas” é utilizada para designar hidróxidos duplos lamelares, naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. Esta designação é devida a um paralelo com o termo “argilas catiônicas”, usado para os materiais que são constituídos de camadas de aluminosilicatos carregadas negativamente, com cátions no espaço interlamelar para compensar estas cargas. O termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Minerais da família das argilas aniônicas são reportados desde o século XIX, sendo a hidrotalcita, uma argila aniônica natural, que contém ânions carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de

magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) (28). A natureza dos cátions e ânions pode se modificar (por exemplo seu raio iônico e estado de oxidação), quando isto ocorre, os compostos são conhecidos como “compostos do tipo hidrotalcita”. As hidrotalcitas foram reportadas pela primeira vez em 1842, por Norway, com a seguinte fórmula:  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Já a síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início em 1933, com Feitknecht, que sintetizou estes materiais pela reação de precipitação controlada de sais metálicos em solução aquosa alcalina (29).

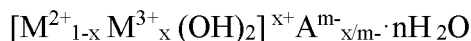
Em 1942, um artigo de FEITKNECHT fazia referências às argilas aniônicas como “estruturas de lâmina dupla”. Porém, foi a partir de 1960 que o estudo destas estruturas foi aprofundado (29). Os compostos sintéticos do tipo hidrotalcita, são semelhantes à estrutura do mineral hidrotalcita, que por sua vez tem camadas com estruturas do tipo da brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas, para a estabilização destas lamelas incorporam-se ânions de compensação sendo a principal finalidade manter a eletroneutralidade do sistema. Nesse caso, além das pontes de hidrogênio, existem principalmente atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions de compensação interlamelares (Fig. 2).

**Figura 2 – Representação esquemática da estrutura tipo hidrotalcita.**



Fonte: Adaptada CUNHA (26).

A fórmula geral (Fórmula Geral 01) descreve a composição química de compostos do tipo hidrotalcita.



Fórmula Geral 1

Onde:  $M^{2+}$  (cátion metálico divalente),  $M^{3+}$  (cátion metálico trivalente),  $A^{m-}$  (ânion de compensação, ânion carbonato é o mais comum),  $m^-$  (carga do ânion) e  $X = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$  sendo X a razão Molar.

Em compostos do tipo hidrotalcita devem estar presentes cátions metálicos que apresentem coordenação octaédrica, o que limita o raio iônico a valores entre 0,50 e 0,74 Å. A Tabela 1 apresenta o valor do raio iônico de alguns cátions. Cátions maiores podem ser utilizados, mas neste caso o arranjo octaédrico é instável (21).

**Tabela 1 – Raio iônico de alguns cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  / [Å]**

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
$M^{2+}$ / Å	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
$M^{3+}$ / Å	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Fonte: CAVANI (21).

Ânions de qualquer natureza podem compensar a carga positiva das lamelas dos HDLs, o único problema pode estar relacionado com a preparação de materiais puros ou cristalinos devido à contaminação com  $CO_2$  presente na atmosfera (30).

Tendo em vista as diferentes características e propriedades dos ânions interlamelares, as estruturas dos HDLs são influenciadas pela natureza (raio iônico e carga) e distribuição dos ânions intercalados (raio hidrodinâmico). Ânions carbonatos são intercalados em HDLs e apresentam um espaçamento basal típico de 7,8 Å. Já os ânions nitrato, que possuem um tamanho próximo ao tamanho dos ânions carbonatos, mas com apenas uma carga negativa, apresentam um espaçamento basal maior, de 8,8 Å. Alguns valores de espaçamento basal, calculados a partir do primeiro espaçamento basal  $d(003)$ , para diferentes ânions inorgânicos, estão relacionados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Valores de espaçamento basal  $d$  para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares**

Ânion	$d(003)$ / (Å)
$OH^-$	7,55
$CO_3^{2-}$	7,65
$F^-$	7,66
$Cl^-$	7,86

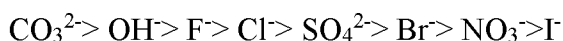


$\text{Br}^-$	7,95
$\text{I}^-$	8,16
$\text{NO}_3^-$	8,79
$\text{SO}_4^{2-}$	8,58
$\text{ClO}_4^-$	9,20

Fonte: CAVANI (21).

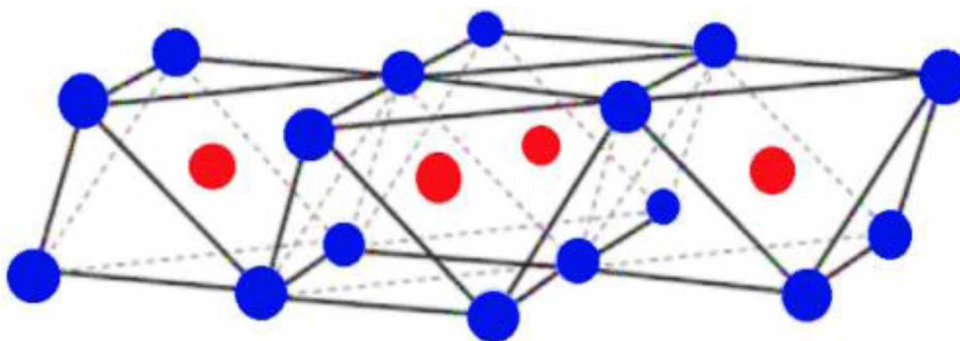
A diferença no valor do espaçamento basal para o HDL intercalado com ânion carbonato ou com o ânion nitrato é devido ao arranjo dos ânions nitrato entre as lamelas, que são intercalados na posição vertical, perpendiculares às lamelas. A razão para este fato está relacionada tanto com a necessidade de uma grande quantidade de íons monovalentes para a compensação da carga positiva, como ao grande espaço ocupado na região interlamelar comparado com outro ânion divalente. Desse modo, os ânions nitrato, são forçados a adotar um arranjo entre as lamelas, que favoreça o empacotamento dos íons o mais próximo possível, causando uma grande repulsão na região interlamelar para altas concentrações de nitrato (21).

O arranjo dos ânions na região interlamelar e as interações existentes entre os mesmos estão também relacionados a um fator de grande importância para a síntese dos HDLs, que é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalado. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente será formado o HDL (31). Segue a classificação de alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar:



Para um melhor entendimento das estruturas das hidrotalcitas é necessário uma análise da estrutura da brucita: um mineral de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que apresenta cátions magnésio hexacoordenados por ânions hidroxilas formando octaedros, que compartilham arestas entre si formando camadas planas como pode ser observado na Fig. 3. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com estrutura do tipo da hidrotalcita (32).

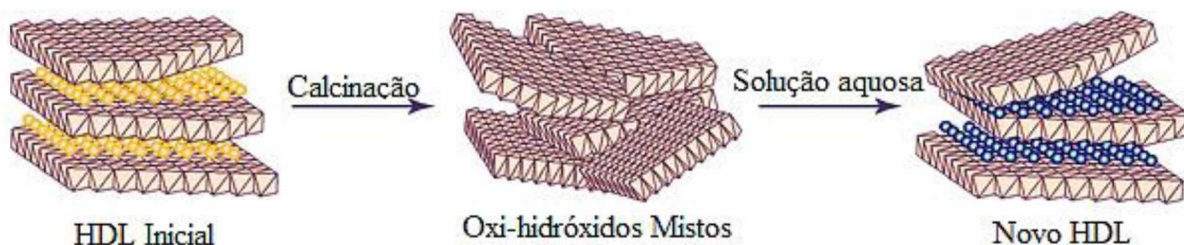
**Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da brucita.**



Fonte: Adaptada de CUNHA (26).

A capacidade de troca iônica é de grande importância por permitir a formação de novos compostos pela troca do ânion interlamelar. Esta propriedade depende da densidade de carga das lamelas e também da estabilidade proporcionada pelo ânion já que uma maior estabilidade tem por consequência uma maior dificuldade para a troca iônica. Alguns ânions inorgânicos seguem a seguinte ordem de interação com as lamelas:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ , portanto, de acordo com essa sequência, o ânion de troca iônica mais favorável seria o  $\text{I}^-$  (33, 34). Outra propriedade interessante dos HDLs é a sua capacidade de regeneração após calcinação a temperaturas entre 400 e 550 °C e recolocados em suspensão em sequência, evento este denominado efeito memória, o qual é comum nos HDLs do tipo Mg-Al e Zn-Al intercalados com ânions de fácil decomposição térmica, essa propriedade dos HDLs é interessante quando visa a aplicação destes como adsorventes de poluentes orgânicos, pois com essa capacidade de regeneração o mesmo HDL pode ser utilizado diversas vezes para a adsorção de diversos poluentes. Quando colocados em solução aquosa, os oxi-hidróxidos mistos formados durante a calcinação originam um novo HDL intercalado com os ânions presentes nesta solução, como representado no esquema da Fig. 4 (35).

**Figura 4 – Representação esquemática da propriedade de efeito memória do HDL**

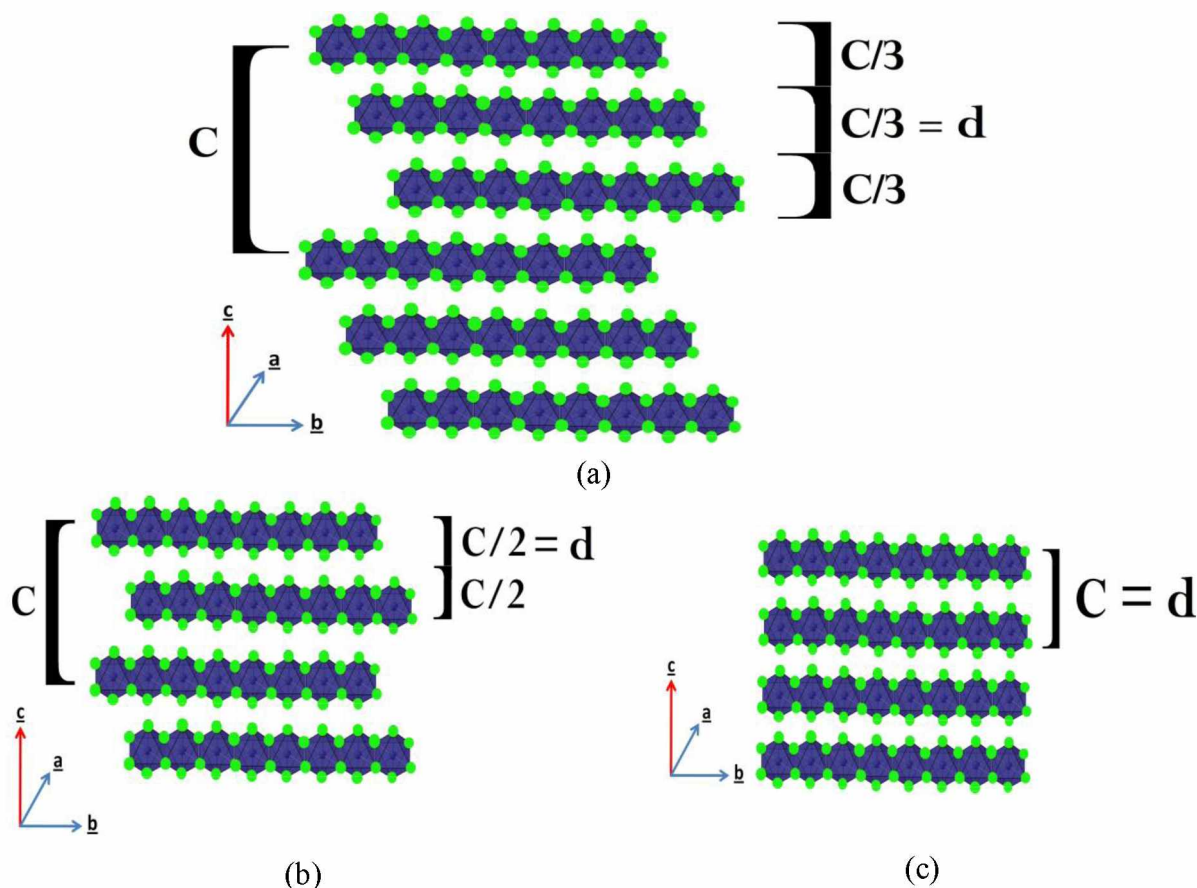


Fonte: Adaptada TICHIT (36).

Esta organização em forma de empilhamento das camadas dos hidróxidos duplos pode ocorrer de dois modos, como descrito por AMINOFF(37), com simetria romboédrica (grupo espacial denominado 3Rm) e com simetria hexagonal (grupo espacial denominado P6mmc). Na estrutura romboédrica o parâmetro  $c$  da cela unitária corresponde a três camadas sucessivas que resulta do fato de haver coincidência dos átomos de uma camada apenas com os átomos da terceira camada da sequência do empilhamento como apresentado na Fig. 5 (a). Na estrutura hexagonal o parâmetro  $c$  corresponde à distância entre duas camadas sucessivas, pois a posição dos átomos em uma camada coincide com os átomos da segunda camada na sequência do empilhamento como pode ser observado na Fig. 5 (b). Denominando as camadas como ABC, temos para a simetria romboédrica a sequência ABC-ABC-ABC, e para a

simetria hexagonal a sequência AB-AB-AB... Por simplicidade, os polítipos que correspondem a estas sequências de empilhamento também são denominados como 3R e 2H, respectivamente. A terceira estrutura hexagonal é mais rara e ocorre devido à alta hidratação do HDL, geralmente intercalado com ânion sulfato. Esta possui o parâmetro  $c$  igual à distância entre duas lamelas subsequentes, é representada por 1H (Fig. 5 (c)) (38).

**Figura 5—Representação esquemática das estruturas possíveis dos HDLs: (a) Politipo 3R, (b) Politipo 2H e (c) Politipo 1H**



Fonte: Adaptada SILVÉRIO (38).

### 1.2.2 Síntese de HDLs

Desde o surgimento da síntese de HDLs publicado em 1942 por Feitknecht, vários outros métodos foram desenvolvidos com a finalidade de sintetizar HDLs com as mais diversificadas combinações entre os cátions e diferentes tipos de ânions interlamelares. Assim, os HDLs podem ser sintetizados por diferentes métodos de síntese:

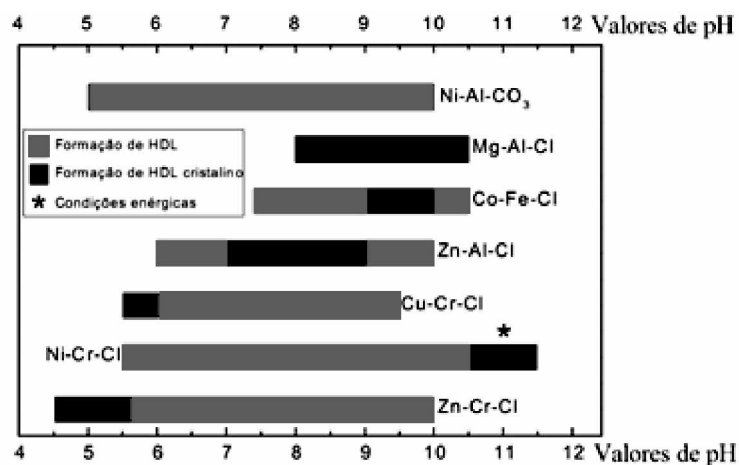
(i) Métodos Diretos: o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo os métodos principais: o método de Co-precipitação, o método do sal-óxido, o método sol-gel e o método de síntese hidrotérmica;

(ii) Métodos Indiretos: um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído.

Uma comparação sistemática entre os métodos de Co-precipitação foi realizada por CREPALDI e colaboradores levando-se em conta o pH, constante ou variável, na cristalinidade e pureza de fase do material formado (39). Os resultados demonstraram que o método de Co-precipitação a pH constante apresenta algumas vantagens como maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre o método que utiliza pH variável. A síntese por Co-precipitação a pH constante é efetuada com uma solução contendo os sais dos cátions sendo adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH deverá ser mantido constante durante a síntese através da adição controlada de uma solução alcalina e sob vigorosa agitação.

A seleção de valores ótimos de pH durante a precipitação dos HDLs a pH constante, favorece a obtenção de materiais puros e bem organizados estruturalmente. Alguns valores ótimos de pH encontrados para algumas combinações de cátions são representados na Fig. 6.

**Figura 6 – Faixas de pHs ótimos para síntese de HDLs de diferentes combinações de cátions**



Fonte: DE ROY (40).

Além do controle no valor do pH, outras condições devem ser controladas, como a concentração das soluções, velocidade de adição da solução da adição da solução contendo os cátions na solução contendo a base, o grau de agitação (deve ser vigoroso e contínuo) e a temperatura durante a precipitação (41).

Com o objetivo de melhorar a organização estrutural e a pureza de fase de um HDL, realiza-se um tratamento hidrotérmico após a co-precipitação. Este tratamento pode ser

realizado dentro do próprio meio de precipitação (água mãe) ou, alternativamente, filtrando o precipitado e recolocando-o em água pura ou em solução do ânion de interesse (40, 42). Para isso, a suspensão do HDL é transferida para um reator de aço inox, onde deve ser mantida sob vigorosa agitação por tempo (de 24 a 72 h), pressão (3 bar) e temperatura em atmosferas de nitrogênio (de 30 a 80 °C) (101). Após o tratamento hidrotérmico, o sólido em suspensão deve ser lavado e centrifugado (42), e em seguida seco à vácuo na presença de sílica.

### ***1.2.3 Mecanismo de Formação do HDL pelo método de Co-precipitação a pH constante***

A energia necessária de todo processo que envolve a formação de um cristal explica-se pela tendência comum dos sistemas naturais de configurarem-se com a mínima energia possível. O primeiro estágio do crescimento de um cristal é um processo bastante complicado de nucleação, cujo resultado é a formação do núcleo cristalino ou de um agrupamento insignificante de unidades elementares (átomos, íons, moléculas), disposto de forma a corresponder à estrutura do futuro cristal. De modo geral a nucleação ocorre em razão do rompimento do estado de equilíbrio do sistema (seja por alteração da temperatura ou perturbações físicas no sistema). Sob condições adequadas, o tamanho crítico do núcleo pode ser transposto, ou seja, condições do sistema (temperatura, supersaturação, etc), se o cristal não atinge a estabilidade necessária ele redissolve e o fenômeno da nucleação não transforma-se no processo de crescimento do cristal.

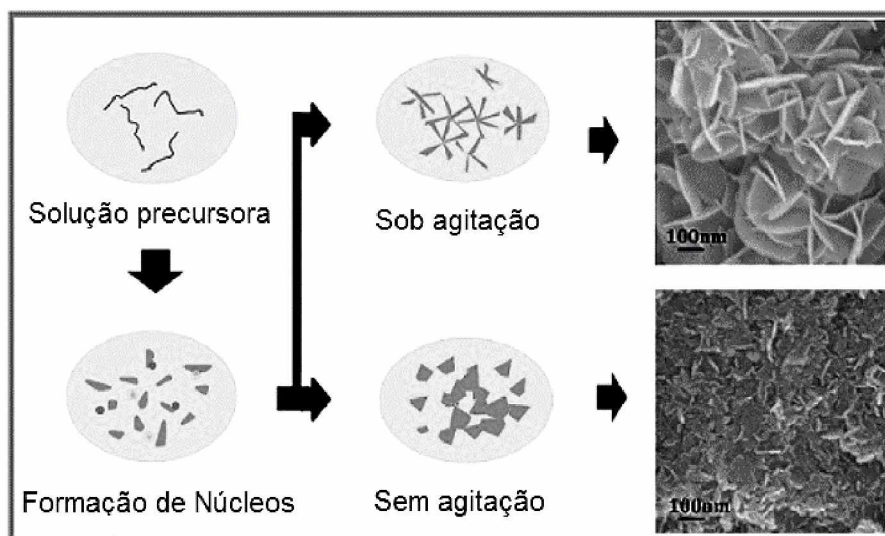
Aposição é o termo utilizado para justificar o crescimento de um cristal, isto é, pode ser imaginado como um arranjo em camadas de entidades elementares de construção sobre a superfície do cristal. As entidades elementares se agrupam, de preferência, nos locais mais adequados do ponto de vista energético, isto é, nos locais que assumem uma configuração com a menor energia possível (43).

Segundo estudos de ZENG e colaboradores, foi proposto o mecanismo de formação do HDL pelo método de Co-precipitação a pH constante. Este estudo nos fornece informações sobre o efeito da interação mecânica na reação química e nos propõe dar uma nova forma de controle da morfologia dos materiais constituído de camadas sobrepostas. Com base nos resultados experimentais, o regime de formação da lamela do HDL de [Mg-Al] é descrito na Fig. 7. Logo no início, depois da adição de soluções salinas à solução alcalina, os núcleos são rapidamente formados e o crescimento das lamelas se origina desses núcleos de cristal formados. Sob a adição gota a gota da solução dos sais à solução alcalina, ocorre a formação em grande quantidade de nano flocos. Sob agitação, os núcleos uma vez formados se



aglomeram, constituindo assim as lamelas. Já sem agitação, as lamelas são depositadas aleatoriamente camada após camada, e a estrutura composta apresenta uma morfologia compacta. O mecanismo de formação da lamela do HDL de [Mg-Al] pode aplicar-se a outros materiais em camadas neutras com base no ponto de vista da síntese do HDL pelo método de Co-precipitação a pH 10 constante (44).

**Figura 7 – Proposta do mecanismo de formação da morfologia lamelar do HDL de [Mg-Al] pelo método de Co-precipitação a pH constante**



Fonte: Adaptado ZENG (44).

#### 1.2.4 Aplicações dos HDLs

A possibilidade de sintetizar uma grande diversidade de HDLs devido aos vários tipos de cátions existentes, da variação da proporção entre eles e da substituição do ânion intercalado resulta em uma grande diversidade de áreas de pesquisa para este material. Tendo em vista esta possibilidade, estes materiais podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Alguns campos de aplicação para HDLs e seus produtos de decomposição térmica são mostrados na Fig. 8 (21).

**Figura 8 – Representação esquemática das aplicações dos HDLs.**



Fonte: CAVANI, (21); TAO, (46); LAI, (47).

Tendo em vista a grande diversidade de aplicações do HDL, há na literatura uma grande variedade de estudos, tais como, processo catalítico (45), eletroquímica em aplicação como eletrodos em baterias e supercapacitores (46, 47) até mesmo na área alimentícia (48).

Dentro desta perspectiva de obtenção de compósito com HDL de [Co, Fe] para adsorvente é reportado no trabalho de LIN e colaboradores, a excelente adsorção de diferentes corantes aniônicos (tais como metilo laranja, vermelho Congo e azulácido), em solução aquosa, o que indica um grande potencial para a remoção de contaminantes aniônicos orgânicos dos efluentes industriais (49).

O trabalho de ZANG e colaboradores reporta que os sistemas de infiltração rápida são uma opção razoável para o tratamento de águas residuais tendo em vista sua simplicidade, baixo custo e baixo consumo de energia. Então foram sintetizados três diferentes adsorventes bio-cerâmicos/Zn- HDL, pelo método de co-precipitação e revestidos *in situ* sobre a superfície da bio-cerâmica natural, os adsorventes foram de [FeZn-HDLs], [CoZn-HDLs], [AlZn-HDLs]. As caracterizações morfológica e estrutural indicou que os adsorventes foram sintetizados com sucesso na bio-cerâmica natural. O revestimento na bio-cerâmica pelo Zn-HDLs melhorou eficientemente o desempenho de remoção de fósforo e os experimentos apresentaram taxas de remoção para o adsorvente [FeZn-HDLs] de 71,58% para fósforo total (PT), 74,91% para fósforo dissolvido total (PDT), 82,31% para fósforo reativo solúvel (PRS) e 67,58% para fósforo particulado (PP), indicando excelentes resultados quando comparados com os obtidos somente para a bio-cerâmica natural, que apresentou taxas médias de remoção



de 32,20% (PT), 41,33% (PDT), 49,06% (PRS) e 10,50% (PP), indicando uma boa alternativa para remoção de fósforo em sistemas de infiltração rápida.(50)

No trabalho de ARAI e colaboradores, reporta que a síntese do HDL [Co-Al] pela hidrólise da ureia não necessita de um tratamento hidrotérmico adicional, uma vez que já é sintetizado em condições hidrotermais juntamente com o controle da pressão os quais promovem o ordenamento das lamelas do HDL durante a sua síntese, esse método se apresentou promissor para a obtenção de materiais com estrutura tipo hidrotalcita com esse sistema (104).

Recentemente WU e colaboradores, publicaram um trabalho que descreve a remoção do pirofosfato (PP), cujo objetivo principal era a remoção eficiente PP pelo HDL de [Ca, Fe]. A rota principal de remoção do pirofosfato foi de precipitação como  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Concluiu-se que a pH 9, em 25 °C, com um intervalo de concentração de  $1,61 \text{ mmol L}^{-1}$  –  $4,84 \text{ mmol L}^{-1}$  de pirofosfato, há uma maior remoção pirofosfato sobre as camadas de HDL, obtendo-se uma porcentagem de remoção de 70,5%. A partir desses resultados, pode-se concluir que o material possui grande potencial para remoção de pirofosfato (51).

KAMEDA e colaboradores, relataram a remoção de  $\text{SO}_2$  através de HDL de [Mg- Al] utilizando um reator de tubo de quartzo flexível aquecido a 25 °C, 40 °C, e 60 °C. O  $\text{SO}_2$  gasoso foi adicionado a um fluxo de  $\text{N}_2$ , em um misturador de gás durante o período de 1-5 h a  $300 \text{ mL min}^{-1}$ . Em seguida, a concentração de gás  $\text{SO}_2$  foi ajustada para 200 ppm. Depois o fluxo de gás  $\text{SO}_2$  foi interrompido e no reator de tubo de quartzo foi injetado apenas  $\text{N}_2$  por 15 min. O pH de 8,7 foi medido antes da filtração, e o produto foi recuperado por lavagem com água deionizada e, em seguida, seco sob pressão reduzida (133 Pa) a 40 °C. Em termos de eficiência a remoção total de  $\text{SO}_2$  foi mais de 99% em todas as quantidades de HDLs. A remoção se deve à reconstrução do HDL intercalado com  $\text{SO}_2^{3-}$ , o qual foi derivado a partir da dissociação de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  produzido a partir da dissolução de  $\text{SO}_2$  em solução contendo os metais  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (52).

O grupo de KAMEDA estudou os HDLs de [Ni, Al] modificados com citrato, malato, tartarato, preparados por Co-precipitação, visando adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  de solução aquosa. Este trabalho avaliou a influência de citrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ), Malato ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$ ) e tartarato ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) ao serem intercalados nas lamelas do HDL via Co-precipitação a pH constante de 7,0 – 9,0. Segundo os autores, os ânions orgânicos provavelmente foram adsorvidos na superfície do HDL sendo que, o citrato complexou-se rapidamente ao  $\text{Cu}^{2+}$  em um pH constante de 5,0, principalmente através da quelação deste ânion orgânico, em vez de co-precipitar com

$\text{Al}^{3+}$  dissolvido. Isso contribuiu para formação do HDL com sistema Cu-Al. Já malato e tartarato não estavam ativos em agentes quelantes, provavelmente porque eles formaram pontes entre brucita semelhantes via coordenação direta nas camadas da lamela Ni-Al. A adsorção do citrato de 87% foi muito superior ao malato (50%) e tartarato (55 %) na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  da solução em um pH constante de 5,0. Assim, conclui-se que o citrato foi o que obteve a melhor contribuição para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  da solução (53).

Dentre as infinitudes de aplicações dos HDLs, é relevante a citação do trabalho elaborado por MA e colaboradores, sobre o produto da calcinação de HDL com o sistema [Mg-Al-Fe], ficando estabelecido sua eficiência como adsorvente para adsorção de íons flúor da água. Os resultados obtidos pela técnica de difração de raios-X mostraram que a estrutura da hidrotalcita como camadas do [Mg-Al-Fe] foi perdida quando calcinada a 500 °C, enquanto que a estrutura foi reconstruída após a adsorção de íons flúor. Com base nessas informações conclui-se que este material possui uma propriedade singular: o "efeito memória" (que refere-se à capacidade de regeneração da estrutura original deste material após decomposição térmica, pela simples adição de água ao produto final). A partir do modelo de isoterma de Langmuir concluíram a grande eficiência dos HDLs como adsorventes de íons fluor em água por meio da adsorção química (54).

### 1.3 Herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

A poluição de águas naturais, do ar e do solo aliada ao impacto tecnológico verificado desde a revolução industrial, combinado a ineficaz proteção ambiental, juntamente com a ausência de uma política de prevenção eficiente, fez com que os avanços científicos frequentemente alcançados resultassem em danos irremediáveis ao meio ambiente. Neste contexto, a contaminação edáfica<sup>1</sup> têm sido um dos grandes problemas socioambientais.

A degradação do ambiente por pesticidas é um problema ambiental complexo, heterogêneo e difuso. As principais fontes poluidoras são efluentes industriais (agroindústrias e indústrias de pesticidas), bem como a agropecuária extensiva e intensiva. Estes poluentes devem ser removidos tanto para proteção dos mananciais hídricos, quanto para alcançar padrões de potabilidade da água como também a descontaminação da matéria orgânica no solo – fonte primária nutricional dos vegetais. As metodologias utilizadas no tratamento destes efluentes dependem do nível de concentração e podem ser as mais variadas possíveis.

---

<sup>1</sup> Do solo, da água e do ar.

Dentre os processos convencionais de tratamento, destacam-se: os físicos: coagulação, adsorção, flotação e sedimentação; os biológicos: oxidação da matéria orgânica por microorganismos; os químicos: uso de oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro, dióxido de cloro, entre outros); os baseados na combinação de processos físicos e químicos tais como: extração por solvente, adsorção por carvão ou então pelos processos oxidativos avançados, conhecidos como POAs, p.ex., O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc (55 - 59).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético vulgarmente conhecido como 2,4-D (Patente PI0013646-8); é um dos herbicidas mais comuns e antigos do mundo. Desenvolvido na década de 40, verificou-se que esse organoclorado tinha potencial para afetar os processos de crescimento em plantas de um modo semelhante aos reguladores de crescimento naturais, razão pela qual o produto foi descrito depois como “hormonal”. Após o final da década de 40, vários grupos continuaram a pesquisar o produto e determinaram seu uso como herbicida (60). A Tabela 3 cita as principais propriedades físicas e químicas do 2,4-D.

**Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético**

Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	221,03744
Fórmula Molecular	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Solubilidade em água à 25°C (mg L <sup>-1</sup> )	900
Solubilidade em metanol 19,7 a 20,3°C (g L <sup>-1</sup> )	392,8
Ponto de Fusão (°C)	162,8
Ponto de Ebulição(°C)	345,6
Cor	Branco
Textura	Cristalina
Densidade Absoluta(g cm <sup>-3</sup> )	1.488
CAS	94-75-7

Fonte: O Autor.

O 2,4-D é classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida hormonal de toxicidade I (extremamente tóxico). Semelhante classificação é dada pela Organização Mundial de Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (UNITED STATES-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US-EPA). É comercializado em formulações de sais, amina e éster, sendo de ação pós-emergente. Embora o herbicida tenha sido sintetizado em 1942 e já comercializado na década de 40, existem, ainda hoje, lacunas de informações relativas aos efeitos à saúde humana e riscos ao ambiente. Por ser altamente seletivo e sistêmico, o 2,4-D é transportado pela seiva bruta, sendo acumulado nos tecidos em crescimento das raízes, agindo por inibição do crescimento de ervas (61).

Atualmente, o 2,4-D e outros produtos fenoxiacéticos estão sendo usados mundialmente como ferramenta básica na agricultura moderna. Devido as suas vantagens como herbicida seletivo de folha larga, seu baixo custo e ultimamente com a adoção do desenvolvimento da prática do plantio direto (que iniciou o conceito de agricultura ambientalmente sustentável), tem se tornado uma ferramenta quase insubstituível para controle de plantas daninhas. Esse grupo de herbicida ácido é o mais utilizado nos Estados Unidos, Europa e antiga União Soviética. O trigo produzido nos Estados Unidos utiliza praticamente só o 2,4-D e há previsão de que o consumo global deverá crescer na próxima década. Nos Estados Unidos, onde o 2,4-D é o terceiro produto fitossanitário mais utilizado, mais de 31.000 toneladas são usadas anualmente. No Reino Unido, é um dos seis mais consumidos (60).

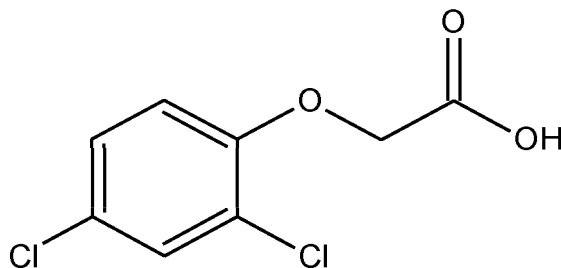
Historicamente, os resultados das aplicações foram fenomenais tendo em vista sua eficiência. Dentro de 24 h, as folhas de ervas ficavam murchas e secavam; os brotos que cresciam 48 h depois, pelo estímulo de raízes rizomas, desintegravam-se e morriam, ficando, porém, intactos os pés de maçã (61). Esta ação do 2,4-D ocorre por meio de bloqueio do transporte de nutrientes e água quando absorvida pela erva daninha desde a raiz, provocando o crescimento desordenado de suas células, impedindo que a mesma se desenvolva. Este pode ser utilizado no controle essencialmente de ervas daninhas de folhas largas, como por exemplo: guaxuma, poaia, serralha, erva-quente, entre outras (61). Dentro desse contexto, a degradação do 2,4-D e outros compostos organoclorados podem ocorrer de maneira química, física e biologicamente, para a redução de resíduos no meio ambiente, embora muito das vezes o princípio ativo não é totalmente suprimido (62). Além disso, o 2,4-D é considerado um poluente de pobre biodegradabilidade, visto que ele não é facilmente decomposto em ambientes naturais quando está presente em concentrações maiores que  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Após o 2,4-D ser apresentado na década de 40 como o primeiro herbicida seletivo bem-sucedido, rapidamente se tornou o herbicida mais extensamente utilizado em todo o mundo, então surge a necessidade de propor e desenvolver tecnologias que minimizem ou resolva as graves consequências da aplicação deste herbicida sem controle adequado (62). A remoção do herbicida 2,4-D por adsorção é comumente relatada em inúmeros trabalhos científicos utilizando os HDLs como materiais adsorventes (62 -65).

Pertence à família dos compostos fenólicos, encontrado na forma de sais ou ésteres de elevado peso molecular e baixa volatilidade, derivados do ácido fenoxiacético, e apresenta

solubilidade em água de 45 g L<sup>-1</sup>. Sua fórmula estrutural é representada na Fig. 9 e possui fórmula molecular C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65).

**Figura 9 – Fórmula estrutural plana do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D)**



Fonte: CAMPOS (66).

O 2,4-diclorofenoxiacético, combinado com o herbicida ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, fez parte da composição do “Agente Laranja”, um herbicida utilizado pelos norte-americanos na Guerra do Vietnã (1959-1975), para desfolhar as áreas de combate e impedir que soldados inimigos vietnamitas as usassem como esconderijos. Além do prejuízo causado na época pelo agrotóxico, a exposição da população ao produto tem causado diversas doenças graves como câncer de pele e pulmão, deformidades no organismo e outras consequências na ecologia do Vietnã devido à retirada da vegetação que protegiam os solos (67).

Apesar de sua toxicidade individual ser de baixa a média, são conhecidos casos de intoxicação por manipulação e armazenagem inadequadas. Suas principais vias de exposição são: oral, inalatória, ocular e dérmica causando náuseas, vômitos, taquicardia, fraqueza e entre outros sintomas, e em caso de exposição aguda há possibilidade de falência múltipla de órgãos (42).

A meia-vida do 2,4-D no solo varia de 7 a 16 dias dependendo principalmente dos microrganismos do solo, os quais são os principais responsáveis pela degradação do herbicida (67, 68). Em ambientes aquáticos, a velocidade de degradação do herbicida é acelerada com o aumento de nutrientes, sedimento e carbono orgânico dissolvido devido a maior atividade microbiana do solo. A meia-vida desse organoclorado em água varia entre uma e diversas semanas, dependendo também das condições de oxigenação da água. Apesar da meia-vida relativamente curta em água e no solo, o 2,4-D tem sido detectado em baixas concentrações nas águas superficiais do Canadá e em alguns estados dos Estados Unidos (69).

Para prevenir problemas de contaminação de água com agrotóxicos (70) os países da Comunidade Européia adotam como concentração máxima admissível (MAC) 0,1 µg dm<sup>-3</sup>

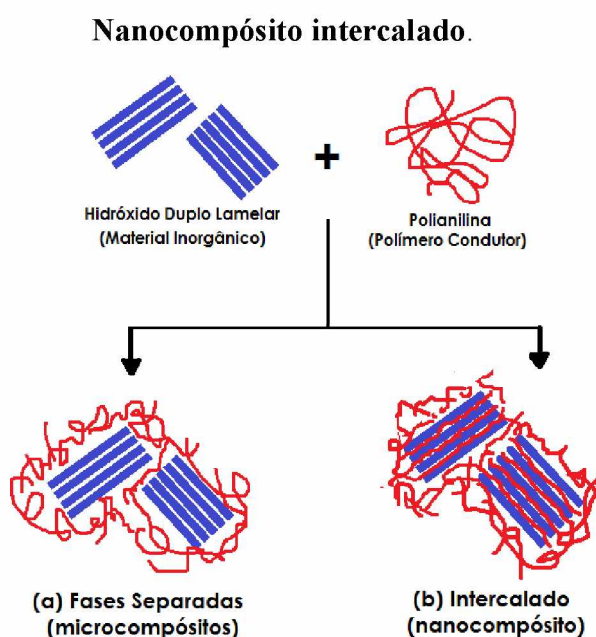
por composto na água potável, sem no entanto, ultrapassar  $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$  ao considerar a soma de todos os compostos. Limites semelhantes são adotados por outros países como Estados Unidos (71) e Canadá. No Brasil, a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004 em seu artigo 14, que indica os limites máximos de pesticidas em água, estabelece o valor de  $30,0 \mu\text{g dm}^{-3}$  como máximo aceitável, a Resolução n. 396 de 03 de Abril de 2008, do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, também mantem o valor limite de  $30,0 \mu\text{g dm}^{-3}$  como máximo aceitável (72, 73).

#### 1.4 Síntese do compósito de HDL e Polímeros Condutores

Estes materiais conjugam características desejáveis de dois ou mais materiais, são denominados materiais compósitos. Um material compósito é formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais constituintes que diferem na forma e na composição química e que, em sua essência são insolúveis uns aos outros. A grande importância dos compósitos se deve ao fato de que, ao combinar dois ou mais materiais diferentes, pode-se através do sinergismo entre os componentes, obter um material compósito cujas propriedades são superiores às propriedades dos componentes individuais (74).

A natureza dos constituintes utilizados e do método de preparação de um compósito nos oferece duas principais formas de síntese quando um composto lamelar é associado a um polímero, como mostrado na Fig. 10.

**Figura 10 – Esquema dos diferentes tipos de compósitos que surgem da interação entre compostos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito com fases separadas; (b)**



#### Classificação de compósitos de HDL/Polímeros condutores (76).

(a) Microcompósito com fases separadas: quando o polímero está adsorvido nas lamelas, duas fases são obtidas, e o material possui propriedades de um microcompósito, Fig. 10 (a).

(b) Nanocompósito intercalado: quando o polímero é intercalado entre as lamelas inorgânicas, um nanocompósito com cadeias poliméricas e lamelas inorgânicas alternadas é formado. Nesse caso, a intercalação do polímero geralmente acarreta um aumento no espaçamento interlamelar, ou seja, na distância entre duas lamelas inorgânicas adjacentes, Fig.10 (b).

Dentro desta perspectiva de obtenção de compósito HDL/PAni encontra-se no trabalho de DOMÉNECH e colaboradores (77) a comprovação da eficiência da aplicação de compósito eletroativo de HDL/PAni sintetizado pela intercalação do polímero condutor (polianilina) no espaço interlamelar do hidróxido duplo lamelar com sistema Zn-Al-NO<sub>3</sub>. Este método permite a possibilidade de intercalare entre as camadas de hidróxido duplo lamelar “matriz” hospedeira o material polimérico. A resposta eletroquímica da PAni influenciada pelo suporte inorgânico (HDL) em eletrólitos aquosos mostrou uma boa reversibilidade redox durante os processos de oxidação e redução da polianilina (transição da esmeraldina para a leucoesmeraldina e vice-versa). Foi concluído que HDL-Pani é um material promissor nos processamentos de informação química e eletroquímica em sistemas operacionais.

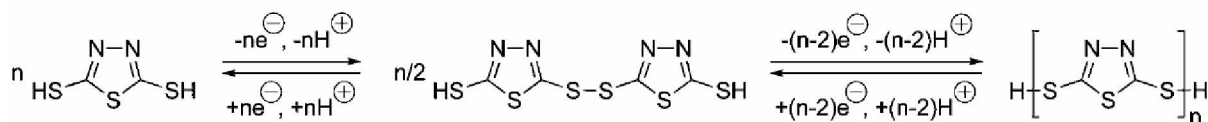
O estudo realizado por TRONTO e colaboradores [78], descreve a síntese e caracterização de HDL contendo ânions de tiofeno (2-tiofeno carboxilato de metila, 3-tiofeno carboxilato de metila, e 3-tiofeno acetato). O HDL foi sintetizado através do método hidrotermal e os ânions orgânicos foram incorporados entre as folhas através da troca dos ânions. Através das técnicas de caracterização concluiu-se que para os materiais onde se intercalou o 2-tiofeno carboxilato de metilo, o espaçamento basal encontrado é consistente com a formação de bicamadas dos monômeros orgânicos. Para o material híbrido formado após intercalação do ânion 3-tiofeno acetato, os sinais de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica sugerem que os monômeros se conectam uns aos outros formando oligômeros de pequeno porte. Considerando que este processo não está ocorrendo para os dois outros monômeros, pois estes apresentam cadeia alquílica curta. As análises térmicas mostram diferentes estágios de decomposição entre hospedeiro HDL e o material orgânico, indicando uma maior estabilidade térmica do conjunto híbrido.

Encontra-se no trabalho publicado por COSTA e colaboradores [79], com foco principal em explorar o potencial de materiais lamelares como matriz hospedeira em escala nanométrica visando desta forma a melhoria na dispersão de materiais poliméricos, sendo utilizado o polímero politiofeno de baixa densidade, intercalado nas camadas duplas de hidróxido lamelar de [Mg-Al]. Os nanocompósitos foram sintetizados com diferentes quantidades de HDL e com a mistura de polietileno usando anidrido maleico como espécies convidadas. A análise microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou uma natureza complexa da dispersão de partículas na matriz polimérica com ampla distribuição de partículas de tamanhos e formas. Estas mudanças estão relacionadas às interações do HDL com as cadeias poliméricas, resultando em rede como estrutura. Entretanto, a distribuição não uniforme das partículas dispersas não suporta a formação de um contínuo ou de uma estrutura de rede infinita entre eles. Ao contrário, a existência de domínios localizados de partículas finamente dispersos ou segmentos de partículas poderiam ser a causa principal de pseudo-sólido.

#### 1.4.1 Compósitos a base de 2,5-dimercapto- 1,3,4-tiadiazol (DMcT) e polímeros condutores

A velocidade da reação de polimerização do 2,5-dimercapto- 1,3,4-tiadiazol (DMcT) é lenta demais para uso prático à temperatura ambiente, havendo a necessidade da utilização de um eletrocatalisador, neste caso a PANi é utilizada como eletrocatalizador pois acelera o transporte de carga do PDMcT (Fig. 11) (80). Durante a polimerização do PDMcT tem-se a liberação de prótons do DMcT protonando a PANi o que contribuirá para mantê-la eletroativa durante os processos de carga e descarga.

**Figura 11 – Esquema de Polimerização do DMcT.**



Fonte: KIYA (80).

No trabalho de CHI e colaboradores (81), relata a síntese e o estudo do desempenho do compósito de carbono poroso hierarquicamente (HPC), apoiado em PDMcT-PAni (HPC/PDMcT-PAni), sendo este sintetizado através do método polimerização oxidativa *in situ*. As técnicas de caracterização morfológica e estrutural do material como por exemplo:



microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e Raman mostraram que uma quantidade parcial de PDMcT foi incorporada dentro dos poros de HPC. Difração de raios-X revelou que a estrutura interligada de nanoporos HPC e formação de PDMcT-PAni influenciou significativamente o crescimento do cristal. Pela voltametria cíclica e testes de carga-descarga galvanostática, confirmou-se que a incorporação de HPC e PAni tinha melhorado significativamente o desempenho eletroquímico de PDMcT. Por fim, verificou-se que a capacidade de descarga inicial do composto HPC/PDMcT-PAni atingiu 310 mAh g<sup>-1</sup> e a sua capacidade específica permaneceu 150 mAh g<sup>-1</sup> depois de 20 ciclos de carga e descarga. Além disso, o HPC/PDMcT-PAni composto também mostrou maior capacidade específica e melhor estabilidade de ciclisto inicial do que a de seus dois compósitos binários [PDMcT-PAni (291 mAh g<sup>-1</sup>) ou HPC/PDMcT (253 mAh g<sup>-1</sup>)].

### **1.5 Recuperação do material catódico de baterias de íons lítio visando a obtenção de HDL de [Co-Al-Cl].**

Devido ao crescente número de baterias recarregáveis de Íons de Lítio descartadas, usadas em equipamentos eletrônicos como aparelhos celulares, associados aos riscos ao meio ambiente, fazem-se necessário estudar métodos eficientes para reciclagem de baterias de íons lítio. A tecnologia aplicada nos equipamentos eletrônicos tem se desenvolvido muito rapidamente, reduzindo a vida útil desses aparelhos e ocasionando um aumento no descarte desses produtos(82). As baterias de íons lítio são baterias secundárias (também conhecidas como acumuladores) compostas normalmente por um ânodo de grafite litiado (LiC<sub>6</sub>) e por um cátodo de óxido de cobalto litiado (LiCoO<sub>2</sub>). O LiCoO<sub>2</sub> é o material catódico mais utilizado devido a sua alta densidade de carga (919 A hL<sup>-1</sup>), baixíssima ocorrência de auto descarga e baixa massa molecular (97,63 g mol<sup>-1</sup>) o que permite a produção de baterias mais compactas (83).

Contudo, o LiCoO<sub>2</sub> é responsável por grande parte dos problemas ambientais relacionados ao descarte das baterias de íons-lítio. Além dos problemas ambientais existe o problema econômico visto que a síntese do LiCoO<sub>2</sub> é cara (84), devido à inexistência de reservas naturais de cobalto o que torna sua obtenção dependente das reservas de níquel e cobre(85). Segundo resolução CONAMA 357 estabelece o limite máximo para o cobalto em águas doces classes 1 e 2 de 0,05 mg L<sup>-1</sup> e águas doces classe 3 de 0,2 mg L<sup>-1</sup>(86).

Na resolução CONAM n° 396 cita os parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, e apresenta o valor máximo de cobalto em águas para dessedentação animal de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e para irrigação de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  (88)

#### ***1.5.1 O descarte incorreto das baterias de íons-lítio***

A resolução do CONAMA n° 257, de 30 de junho de 1999 discorre sobre a responsabilidade do descarte correto destas baterias, delegando a responsabilidade da coleta, armazenamento e reproprocessamento tanto a comerciantes e produtores quanto ao próprio consumidor (89). Já a resolução n° 401, de 4 de novembro de 2008 delimitou os limites máximos de metais pesados que podem estar contidos nestas baterias (RESOLUÇÃO CONAMA N° 401, 2008) e proibiu o descarte de qualquer pilha ou bateria em aterros sanitários(90).

Contudo, além das leis quanto ao correto descarte de pilhas e baterias serem escassas, estas, por sua vez, não são cumpridas corretamente, pois as penalidades previstas em lei para quem desrespeita o código não são aplicadas, nem todos os fabricantes se preocupam em recolher estas baterias e mesmo que tenham essa preocupação, nem todos os comércios possuem recipientes de coleta e mesmo que possuam, nem todos os consumidores estão informados da necessidade de se descartar corretamente as pilhas e as baterias por eles utilizadas. Portanto, acredita-se que um maior investimento em conscientização e reciclagem seja uma alternativa plausível para resolver os problemas relacionados às baterias de íons-lítio (91).

#### ***1.5.2 Recuperação do material catódico***

Diante destes dilemas ambientais e econômicos acredita-se que a recuperação do material proveniente das baterias de íons-lítio seja uma solução plausível para amenizar estes problemas. Sendo o cobalto o material de maior interesse.

A recuperação do cobalto pode ser feita por alguns métodos como, eletro-obtenção e processos hidrometalúrgicos (92). A eletro-obtenção consiste na conversão de íons de cobalto em depósitos sólidos cristalinos. Isso ocorre quando se aplica uma diferença de potencial na solução contendo os íons através de um eletrodo positivo e um eletrodo negativo (92, 93, 94). O processo hidrometalúrgico ocorre através de processos físicos como a moagem e a

separação granulométrica para a separação do material catódico e anódico dos demais materiais, seguido de um tratamento químico como, por exemplo, a lixiviação ácida (92,95)

## 2 OBJETIVOS DO PROJETO

O objetivo principal deste projeto de pesquisa foi a síntese e caracterização do HDL [Co-Al-Cl] por diferentes metodologias, visando como aplicação principal a adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Além dessa aplicação, este trabalho estudou métodos alternativos de reaproveitamento do material catódico de baterias de íons lítio exauridas para a obtenção do HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl], com o intuito de utilizá-lo na síntese química do compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni para uma possível aplicação como eletrodo.

### 2.1 Objetivos Específicos

#### **Síntese e Caracterização do HDL [Co-Al-Cl]:**

- ✓ Síntese do HDL [Co-Al-Cl] com os métodos de Co-precipitação a pH constante ( $7,0 \pm 0,5$ ,  $8,0 \pm 0,5$  e  $9,0 \pm 0,5$ ), Co-precipitação a pH variável  $8,0 \pm 0,5$  e hidrólise da Ureia, visando a obtenção da estrutura do material tipo hidrotalcita.
- ✓ Caracterizar os HDLs sintetizados pelas diferentes metodologias quanto à estrutura cristalina e à morfologia.
- ✓ Investigar estabilidade química e morfológica do HDL em diferentes pHs;
- ✓ Refinar os dados de difração de raios X pelo Método de Rietveld.

#### **Aplicação do HDL [Co-Al-Cl] com a estrutura tipo hidrotalcita:**

- ✓ Aplicar o HDL como adsorvente do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético:
- ✓ Determinar o pH do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PZC</sub>) do HDL
- ✓ Aplicar o planejamento quimiométrico dos parâmetros que influenciam de maneira significativa a eficácia da adsorção do 2,4 -D pelo HDL com planejamento fatorial 2<sup>3</sup> seguido do planejamento do composto central.
- ✓ Caracterizar o tipo de adsorção existente entre o adsorvente (HDL) e o adsorbato (2,4-D) em solução aquosa a partir dos modelos de isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich).

**Recuperação do material catódico de baterias de íons-lítio esauridas e  
obtenção de HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl]**

- ✓ Caracterizar estruturalmente por DRX e termicamente por ATG o HDL<sub>bateria</sub> obtido a partir da recuperação de baterias de íons lítio.
- ✓ Quantificar o cobalto presente no material catódico da bateria esaurida por espectrofotometria de UV-Vis

**Utilização do HDL obtido a partir do material catódico na síntese química do  
compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni**

- ✓ Caracterizar estruturalmente por DRX e eletroquimicamente por VC o compósito de HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni e seus constituintes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Soluções

Os reagentes usados nas sínteses e caracterizações encontram-se na Tabela 4, com as respectivas fórmulas moleculares e marca. A água utilizada foi deionizada por um sistema de osmose reversa para o preparo de todas as soluções utilizadas neste trabalho.

**Tabela 4 - Reagentes utilizados nas sínteses (fórmula molecular, fabricante e grau de pureza).**

Reagente	Fórmula molecular	Marca	Grau de Pureza
ÁcidoClorídrico	HCl	FMAIA	P.A
Cloreto de Alumínio (III)	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	BIOTEC	P.A.
Cloreto de Cobalto (II)	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	BIOTEC	P.A.
Cloreto de Sódio	NaCl	VETEC	P.A
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	ALDRICH	P.A.
Hidróxido de Sódio	NaOH	VETEC	P.A
Ureia	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	VETEC	P.A.
2,4-Diclorofenoxiacético	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALDRICH	98%

Fonte: O Autor.

#### 3.2. Metodologia de síntese do HDL [Co-Al-Cl] por co-precipitação a pH constante, variando a razão molar [M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>] nas proporções: 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1

Os cálculos foram realizados nas razões molares de 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1 e o HDL [Co-Al-Cl] foi sintetizado pelo método de Co-precipitação a pH constante 8,0 ± 0,5: 30 mL de uma solução contendo CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, nas concentrações e razão molares Tabela 5 foram preparadas e adicionadas em 30 mL de uma solução 1,5 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Simultaneamente, uma solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi adicionada, com a finalidade de manter o pH constante 8,0 ± 0,5. O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente. O material foi filtrado a vácuo, lavado com solução apropriada para manter o pH da respectiva síntese e em seguida seco em estufa à uma temperatura de 60 a 80 °C.

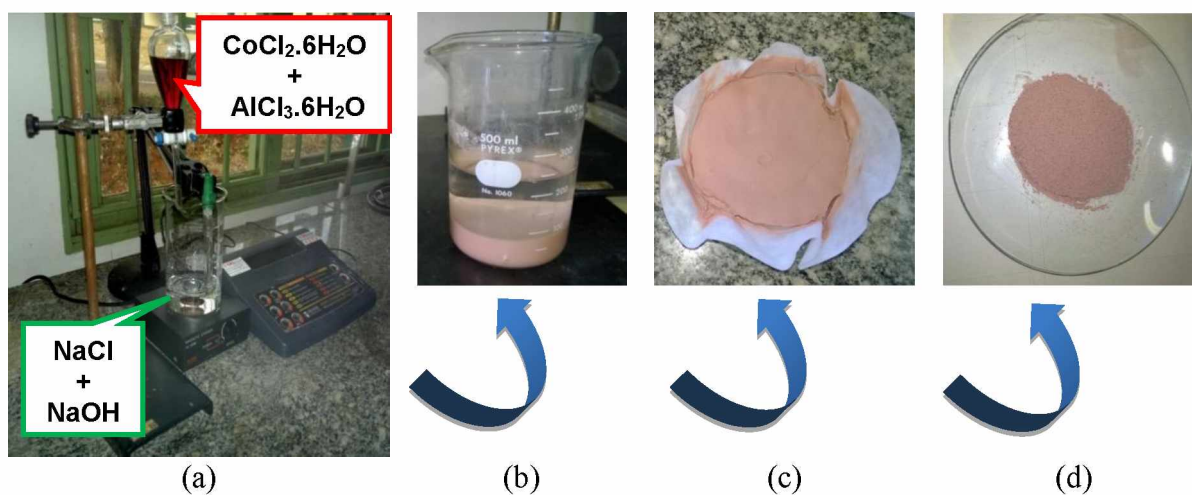
**Tabela 5 – Valores das proporções molares e respectivas concentrações das soluções dos sais de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .**

Proporção entre $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$	$\frac{\text{M}^{3+}}{\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{mol L}^{-1}$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{mol L}^{-1}$
2:1	0,33	1,0	0,5
4:1	0,2	2,0	0,5
6:1	0,14	3,0	0,5
8:1	0,11	4,0	0,5

Fonte: O Autor.

O aparato experimental da síntese do HDL por Co-precipitação, seguido do meio reacional de síntese do HDL após a Co-precipitação, depois o sólido obtido após filtração e por fim os pós-resultantes da síntese após a secagem podem ser observados na Fig. 12 (a), (b), (c) e (d).

**Figura 12 – (a) Vidrarias utilizadas na síntese do HDL por Co-precipitação (pH constante), (b) meio reacional de síntese do HDL após a Co-precipitação, (c) Sólido obtido após filtração e (d) pós resultante da síntese após a secagem.**



Fonte: O Autor.

### **3.3. Metodologia de síntese do HDL [Co-M<sup>3+</sup>-Cl] por co-precipitação a pH constante, variando o cátion trivalente M<sup>3+</sup> (Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>)**

Os HDLs de [Co-Al-Cl] e [Co-Fe-Cl] foram sintetizados pelo método de Co-precipitação a pH constante  $8,0 \pm 0,5$ , de acordo com a metodologia descrita no item 3.2, utilizando a razão molar 2:1 de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### **3.4. Metodologia de síntese do HDL [Co-M<sup>3+</sup>-Cl] por co-precipitação a pH constante, variando o ânion A<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup> / NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

Os HDLs de [Co-Al-NO<sub>3</sub>], [Co-Al-Cl] e [Co-Al-SO<sub>4</sub>] foram sintetizados pelo método de Co-precipitação a pH constante  $8,0 \pm 0,5$ , de acordo com a metodologia descrita no item 3.2, utilizando a proporção molar 2:1 das respectivas soluções de sais de Co e de Al hexahidratados contendo os ânions investigados.

### **3.5 Síntese do HDL [Co-Al-Cl] por co-precipitação a pH Variável**

Na síntese do HDL Co-Al-Cl por pH variável, foi utilizada 30 mL de uma solução aquosa contendo  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl adicionada à 30 mL de outra solução contendo  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente. Na solução resultante, foi adicionado NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  até que o pH inicial de 3,6 da solução atingisse o pH desejado  $8,0 \pm 0,5$ . O material final foi filtrado a vácuo, lavado com solução apropriada para manter o pH da respectiva síntese e seco em estufa (60 a 80 °C).

### **3.6 Síntese pelo método da Hidrólise da Ureia.**

O HDL [Co-Al-Cl] também foi sintetizado a partir do método da ureia, utilizando-se 100 mL de uma solução aquosa contendo  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  e 1 g de glicerol. Esta solução foi colocada para reagir em um reator hermeticamente selado, aquecido em uma chapa de aquecimento a 120 °C durante 48 horas com agitação magnética constante. Após resfriamento a temperatura ambiente, os produtos sólidos foram filtrados à vácuo e lavado com solução de pH 9,0. O material foi seco em estufa a temperaturas de 60 °C a 80 °C. A Fig. 13 ilustra o reator utilizado para a síntese.



**Figura 13 – Fotos do reator hermeticamente selado utilizado na síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da hidrólise da ureia**



Fonte: O Autor.

### **3.7 Refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras de HDLs**

O refinamento de Rietveld (96) para tratar os dados de DRX das amostras de HDL, sintetizados pelas três metodologias consistiu nas seguintes etapas:

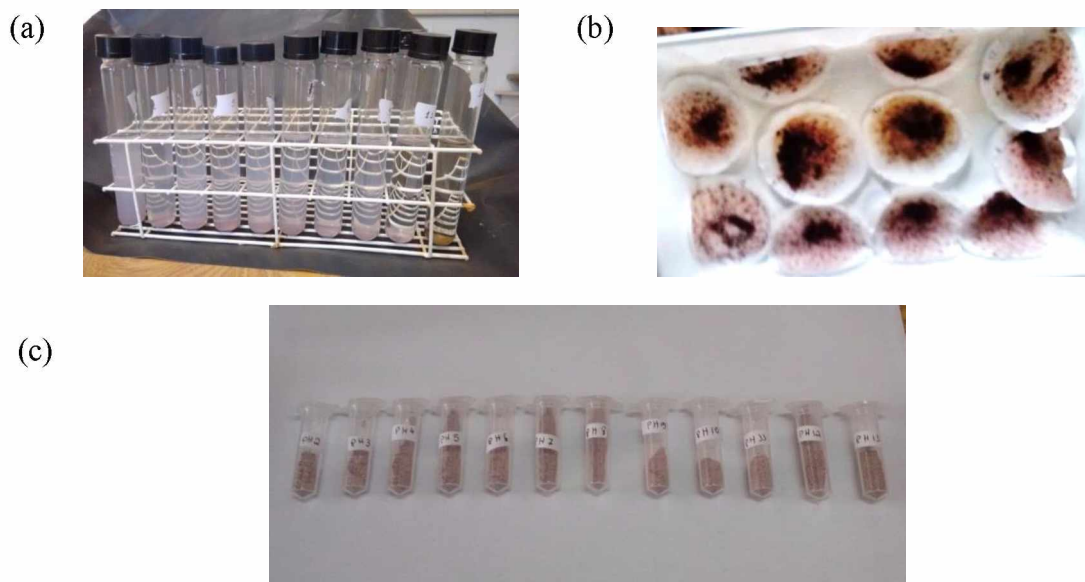
1. Medidas de difração de raios-X das amostras.
2. Utilização do programa Crystallographica Search-Match (CSM), com o objetivo de identificar a(s) fase(s) das amostras.
3. Utilização do programa Fullprof (Rodriguez-Carvajal, 2000) para a análise dos dados de difração de raios X através do Método de Rietveld.
4. Cálculos das distâncias basais, parâmetros  $a$  (distância entre os cátions) e  $c$  (altura da célula unitária).

### **3.8 Estudo da estabilidade química do HDL em diferentes pHs**

500 mg de HDL [Co-Al-Cl] sintetizados a pH constante  $8,0 \pm 0,5$  foram adicionados em 30 mL de água em tubos de ensaios rosqueados (Fig. 14 (a)). Em cada um dos tubos foram monitorados os pHs antes da adição do HDL. Os valores de pHs analisados foram de 2 a 12 com variações entre  $\pm 0,3$ . As soluções ficaram em repouso por 24 horas. Neste período foram realizadas várias dispersões através do ultrassom Unique modelo Ultrasonic Cleaner

USC 1400. Em seguida, as soluções foram filtradas e os produtos sólidos obtidos foram secos em estufa (60 a 80 °C) durante 24 h (Fig. 14 (a), (b) e (c)).

**Figura 14 – (a) HDLs em soluções aquosas com pHs diferentes, (b) pós de HDL obtidos após a filtração e (c) pós de HDL secos**



Fonte: O Autor.

### 3.9 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PZC</sub>) do HDL [Co-Al-Cl]

20 mg do adsorvente foram adicionados à 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em 11 diferentes pHs iniciais ( 2 à 12). As soluções foram filtradas e o pH final da solução após 24 horas de equilíbrio a 25 °C foi anotado (97). As soluções com pH em faixa ácida foram preparadas a partir de diluições da solução HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e aquelas em meio básico a partir de diluições da solução de NaOH, 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.10 Testes de Adsorção do Herbicida 2,4-D

500mg (98% de pureza) de 2,4-D foram dissolvidos em 35 mL de Metanol (VETEC) pois o 2,4-D é insolúvel em água. Foram preparados 250 mL de solução estoque de 1 mmol L<sup>-1</sup> de 2,4-D (massa molar: 221,04 g mol<sup>-1</sup>) e em seguida foram realizadas as diluições a partir dessa solução estoque, conforme mostrado na Tabela 6.

**Tabela 6 – Volume de diluição para um volume total de 100 mL para a Curva de Calibração**

Concentração / mmol L <sup>-1</sup>	Volume de diluição/ mL
0	0
0,01	1
0,025	2,5
0,05	5
0,06	6
0,075	7,5
0,09	9
0,1	10
0,15	15
0,17	17
0,2	20

Fonte: O Autor.

Um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> foi feito, usando o programa Statistica 10.0, para avaliação preliminar de três fatores que poderiam influenciar a porcentagem de adsorção: Concentração do 2,4-D (0,05 e 0,075 mmol L<sup>-1</sup>); Massa do HDL (100 e 150 mg) e pH (3 e 5) tendo como referência o valor obtido da determinação do pH<sub>PCZ</sub>. Os ensaios foram feitos em triplicata.

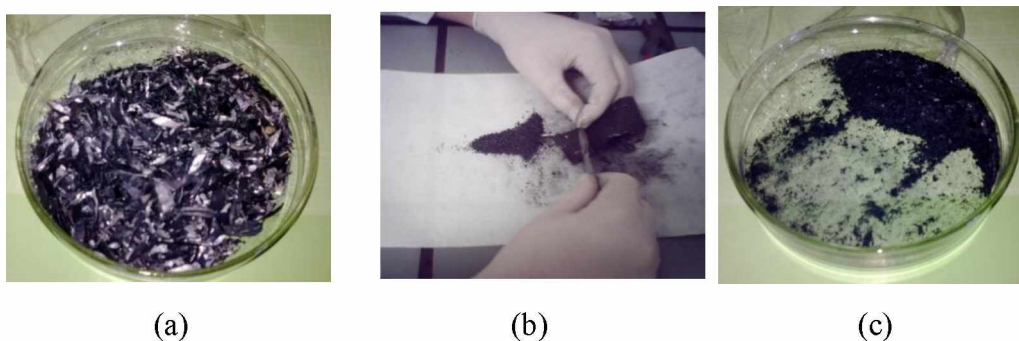
### **3.11 Obtenção de HDL [Co-Al-Cl] a partir do material catódico de baterias de íons lítio.**

#### **3.11.1 Abertura das baterias e separação do material catódico**

Inicialmente, as baterias foram abertas manualmente com o auxílio de alicates de corte e pressão. As baterias exauridas foram submetidas a tratamentos físicos como maceração, seguida da separação das folhas de alumínio e do material catódico, sendo este o tratamento primário dado as baterias. A abertura foi feita dentro de uma capela para evitar a dispersão de gases provenientes do eletrólito utilizado nas baterias em questão. Em alguns casos, os materiais foram deixados secar por alguns minutos. Posteriormente, o material anódico (LiC<sub>6</sub> depositado nas folhas de cobre) foi separado do material catódico (LiCoO<sub>2</sub> depositado em folhas de alumínio). O material anódico foi recolhido e guardado em tubos para uma futura recuperação. O procedimento foi: **(1)** o material catódico contendo as folhas de alumínio e LiCoO<sub>2</sub> foi apenas triturado conjuntamente com a folha de alumínio como mostra a Fig. 15

(a), (2) a outra forma consistiu na separação do  $\text{LiCoO}_2$  da folha de alumínio, como mostrado na Fig. 16 (b), resultando no material de interesse Fig. 15 (c). Este procedimento foi realizado para determinação de uma proporção estequiométrica ideal entre o cobalto e alumínio para o processo de síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) de interesse.

**Figura 15 – (a) material catódico ( $\text{LiCoO}_2$  e coletor de corrente de alumínio triturados conjuntamente; (b) separação do material catódico do coletor de corrente e (c) material catódico separado do coletor de corrente.**



Fonte: O Autor.

### ***3.11.2. Reprocessamento do material catódico (lixiviação)***

Após o processo de separação e divisão do material catódico, foi realizado o reprocessamento do material proveniente da raspagem e da trituração das folhas de alumínio contendo o cobaltato de lítio. No processo de lixiviação, foi utilizada uma solução de ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio em uma proporção de 1:3 (volume/volume). 50 mL da solução foram adicionados a um béquer contendo 20 g do  $\text{LiCoO}_2$  raspado da fita de alumínio, e mais 50 mL de solução foram adicionados a outro béquer contendo 20 g da fita de alumínio com  $\text{LiCoO}_2$  triturada.

Os béqueres foram mantidos sob aquecimento (70 °C) em um agitador magnético. Depois de cessada a lixiviação (quando a solução para de liberar gases) a solução contendo os metais de interesse, cobalto e alumínio, foram filtrados à vácuo, separando assim os resíduos de grafite.

### ***3.11.3 Quantificação de cobalto presente nas soluções lixiviadas***

Diversas soluções de cloreto de cobalto foram preparadas nas concentrações de 0,15; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 e 0,002 mol L<sup>-1</sup>. Utilizando um espectrofotômetro UV-Vis foram medidas as absorvâncias das soluções de cloreto de cobalto no comprimento de onda de 510 nm. Através dos dados de absorvância obtidos, uma curva de calibração foi criada relacionando a absorvância em função da concentração das soluções. Em seguida, foi medida a absorvância das amostras provenientes da etapa de lixiviação pela extrapolação dos valores na curva de calibração, determinando assim a concentração de cobalto lixiviado presente nas soluções.

#### ***3.11.4 Síntese do HDL proveniente da Recuperação do material catódico das baterias de íons lítio.***

Os HDLs [Co-Al-Cl] foram preparados por duas metodologias distintas a partir do material catódico das baterias de celulares exauridas:

**Metodologia (01):** A recuperação das baterias por essa metodologia, procedeu com a trituração conjunta da folha contendo alumínio e cobaltato de lítio (LiCoO<sub>2</sub>), 1 g dos materiais (LiCoO<sub>2</sub> e alumínio) em seguida a amostra foi lixiviada com HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção 1:1 (v/v) à 80 °C. Na síntese do HDL pelo método de Co-precipitação a pH constante, primeiramente foi utilizado 50 mL da solução lixiviada que continha somente cobaltato de lítio (material proveniente da raspagem das laminas) que, através da curva de calibração, apresentou concentração de 0,56 mol L<sup>-1</sup>. Para este caso não foi utilizada a solução de cloreto de alumínio, pois a solução lixiviada já continha o mesmo. Em seguida 50 mL de uma solução de cloreto de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> ajustada em pH 8,0± 0,5 com hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada. Após a síntese, o precipitado foi filtrado à vácuo e lavado diversas vezes com água destilada, em seguida seco em estufa à uma temperatura de 60 a 80 °C. Esse procedimento experimental foi adaptado da metodologia desenvolvida pelo nosso próprio grupo de pesquisa (136).

**Metodologia (02):** No processo de recuperação do material catódico o óxido foi raspado previamente. Para essa metodologia utilizou-se 1 g de LiCoO<sub>2</sub> e sal de alumínio. Através da curva de calibração, foi observado que o cobalto apresentava a concentração de 0,29 mol L<sup>-1</sup>, sendo preparada uma solução de 0,145 mol L<sup>-1</sup> de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e misturada com a solução lixiviada. Em seguida, 50 mL de uma solução de cloreto de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi preparada e seu pH ajustado em 8,0± 0,5 com uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup>.



Após a síntese, o precipitado foi filtrado à vácuo e lavado diversas vezes com água destilada, em seguida seco em estufa à uma temperatura de 60 a 80 °C. Esse procedimento experimental foi adaptado da metodologia desenvolvida pelo nosso próprio grupo de pesquisa (136).

### 3.12 Síntese do compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni, utilizando o HDL<sub>bateria</sub> obtido a partir do material catódico das baterias exauridas

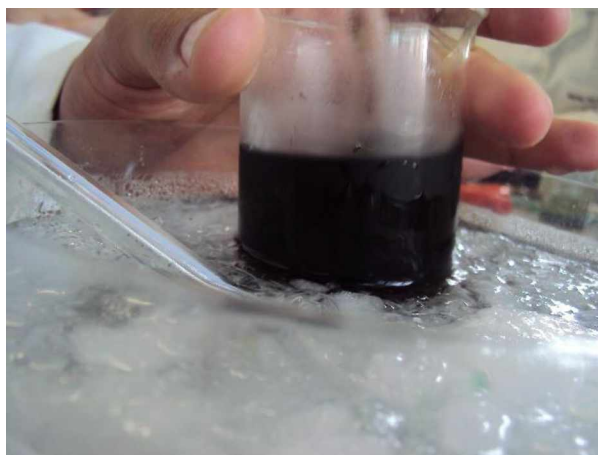
#### 3.12.1 Síntese HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT

400 mg de HDL<sub>bateria</sub> foram dispersos em 25 mL de água e acetonitrila (50% v/v) com  $6,24 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido cítrico, por 30 minutos no ultra-som. Em seguida, foram adicionados  $6,8 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de monômeros de DMcT à dispersão de HDL. Uma solução aquosa contendo  $3,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de agente oxidante FeCl<sub>3</sub> foi preparada e adicionada lentamente à solução anterior.

#### 3.12.2 Síntese do compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni via química

Uma solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl e 3 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,03 mol L<sup>-1</sup> foi adicionada à solução contendo 0,126 mol L<sup>-1</sup> de monômero anilina conjuntamente com os pós dispersos de HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT sintetizados anteriormente, sob agitação moderada e mantida resfriada a -10 °C, conforme observado na Fig. 16 (**O que garante que o agente oxidante não está oxidando o Co<sup>2+</sup> para Co<sup>3+</sup>??**) Citar uma referência. Posteriormente, esta solução foi filtrada e o pó resultante seco. A síntese de PAni foi realizada nessas mesmas condições para efeitos comparativos.

**Figura 16 – Arranjo experimental utilizado na síntese química da PAni.**



Fonte: O Autor.

### **3.13 Caracterizações dos materiais sintetizados**

Para caracterização dos materiais e determinação de suas propriedades, foram necessárias várias técnicas de análises, tais como:

#### ***3.13.1 Caracterização estrutural por Difratorômetro de Raio-X (DRX)***

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , na faixa de valores ( $2\theta$ ) de 5 a  $70^\circ$ .

#### ***3.13.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)***

As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura 7 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um SputterCoater, SCD modelo 50, em ampliações de 40000 vezes. Foram registradas, também, utilizando outro microscópio eletrônico de varredura acoplado ao sistema de energia dispersiva, o Vegas 3 Tescan, operado a 5 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura 5 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, em ampliações de 25000 vezes.

#### ***3.13.3 Quantificação do herbicida 2,4-Diclorofenoxiacético por Espectrofotometria por UV-vis.***

A determinação da concentração do herbicida 2,4-D foi efetuada por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 281 nm. A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV – 1650DC (UV – Visible Spectrophotometer), utilizando-se uma cubeta de quartzo ( $\ell = 1,0 \text{ cm}$ ). O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi água destilada, método idêntico à da medida da absorbância da concentração do 2,4-D.

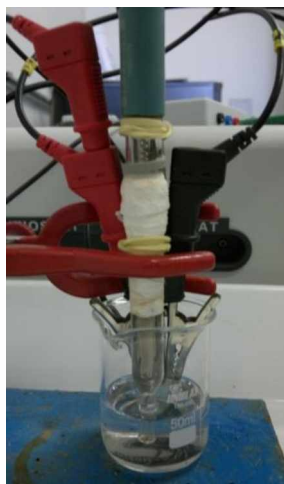
#### ***3.13.4 Caracterização da área superficial e características dos poros por B.E.T.***

As medidas de análise de área superficial foram realizadas no equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h para limpeza da superfície dos materiais (umidade e outras substâncias). A adsorção física do N<sub>2</sub> nos materiais foi feita na temperatura do N<sub>2</sub> líquido (77 K).

#### ***3.13.5 Caracterização eletroquímica dos constituintes e do compósito ternário por voltametria cíclica (VC)***

A caracterização eletroquímica dos constituintes e dos compósitos foi realizada em uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: contra-eletródo de Pt, eletródo de trabalho de Pt e eletródo de referência de Ag/AgCl<sub>saturado</sub>. Foram aplicados 5 ciclos voltamétricos em um intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V a 25 mV s<sup>-1</sup> em solução aquosa de NaCl 3 mol L<sup>-1</sup> / HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Para fins comparativos foi realizado a caracterização dos compósitos sintetizados via química nas mesmas condições, conforme observado na Fig. 17.

**Figura 17 – Arranjo experimental utilizado nas sínteses e caracterizações eletroquímicas, composta por contra-eletródo de Pt, eletródo de trabalho de Pt e eletródo de referência de Ag/AgCl<sub>saturado</sub>.**



Fonte: O Autor.



### ***3.13.6 Caracterização Térmica dos constituintes e do compósito ternário por análise termogravimétrica (ATG)***

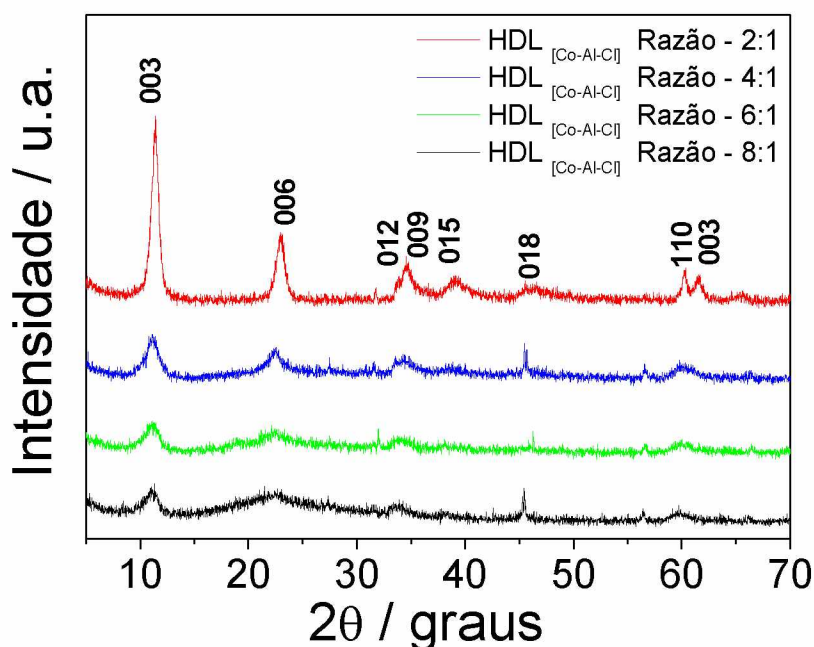
Os pós obtidos foram caracterizados em um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H simultaneous DTA-TG apparatus, a uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  em um intervalo de aquecimento de aproximadamente 25 (temperatura ambiente) a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A amostra de referência utilizada foi alumina.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo da Influência da razão molar entre $M^{2+}$ e $M^{3+}$ na estrutura do HDL [Co-Al-Cl]

O estudo da influência da razão molar entre os cátions metálicos  $Co^{2+}$  e  $Al^{3+}$  teve como principal objetivo a avaliação da estrutura do HDL em razão das diferentes concentrações das soluções dos sais de cátions utilizadas. Pode-se notar que o aumento nas razões molares de 4:1, 6:1 e 8:1 contribuiu para uma perda na definição dos picos de difração característicos da estrutura lamelar do HDL (139). Segundo BRINDLEY e colaboradores(98), altos valores da razão  $M^{II}/M^{III}$  (4:1, 6:1 e 8:1) de HDLs de Mg e Al e Ni e Al resultam em uma alta densidade dos octaedros de  $M^{II}$  na camada lamelar que atua como núcleo para a formação do hidróxido do  $Co^{2+}$  individual (Fig. 18). A amostra de HDL com razão molar de 2:1 apresentou picos de difração bem definidos centrados nos respectivos planos: (003), (006), (012), (015), (018) e (110), os quais foram indexados à estrutura hexagonal com simetria romboédrica característica da hidrotalcita (JCPDS N°. 14-0191).

**Figura 18 – DRX do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método co-precipitação a pH constante, nas proporções molares de 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1 entre os cátions  $Co^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .**



Fonte: O Autor.

A Tabela 7, apresenta os valores dos parâmetros de célula unitária dos HDLs [Co-Al-Cl] em diferentes razões molares das soluções dos sais dos cátions contendo  $Co^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Dentre eles, o HDL com a razão 2:1 foi o que apresentou valores mais próximos dos

parâmetros  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$  e  $volume$  da célula unitária quando comparados com os da hidrotalcita (JCPDS 14-191). Nota-se que os valores dos parâmetros ( $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$  e  $volume$ ) da célula unitária do HDL aumentam à medida que aumenta a razão molar em 4:1, 6:1 e 8:1 de  $Co^{2+}$ , em virtude do acréscimo de octaedros de  $Co^{2+}$  presentes nas lamelas (98). Também temos que o raio iônico do  $Al^{3+}$  é de aproximadamente 0,50 Å e o raio iônico do  $Co^{2+}$  é de 0,73 Å, o que indica que quanto maior a quantidade de íons  $Co^{2+}$  na lamela maior o parâmetro  $a$  da célula unitária que corresponde à distância entre dois cátions metálicos do íon complexo em octaedros adjacentes, isso pode ser observado na Tabela 8 que quanto maior a razão molar do  $Co^{2+}$  em relação ao  $Al^{3+}$  maior o parâmetro  $a$  (21).

**Tabela 7 – Valores dos parâmetros de célula unitária  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$  e  $volume$  para o HDL [Co-Al-Cl], nas proporções molares de 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1 entre os cátions  $Co^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e hidrotalcita.**

Amostras	Espaçamento Basal / Å $d(003)$	$a$ / Å 2 x $d(110)$	$c$ / Å C = 3 x $d(003)$	$Volume$ (*) Å <sup>3</sup>
Hidrotalcita JCPDS 14-191	7,7433	3,0700	23,2300	189,60
HDL[Co-Al-Cl] Razão 2:1	7,7100	3,0704	23,1300	188,92
HDL[Co-Al-Cl] Razão 4:1	7,8454	3,1057	23,5363	196,60
HDL[Co-Al-Cl] Razão 6:1	7,8485	3,1068	23,5454	196,81
HDL[Co-Al-Cl] Razão 8:1	7,8735	3,1109	23,6207	197,96

(\*) Volume Célula Unitária  $-V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0,866a^2c$

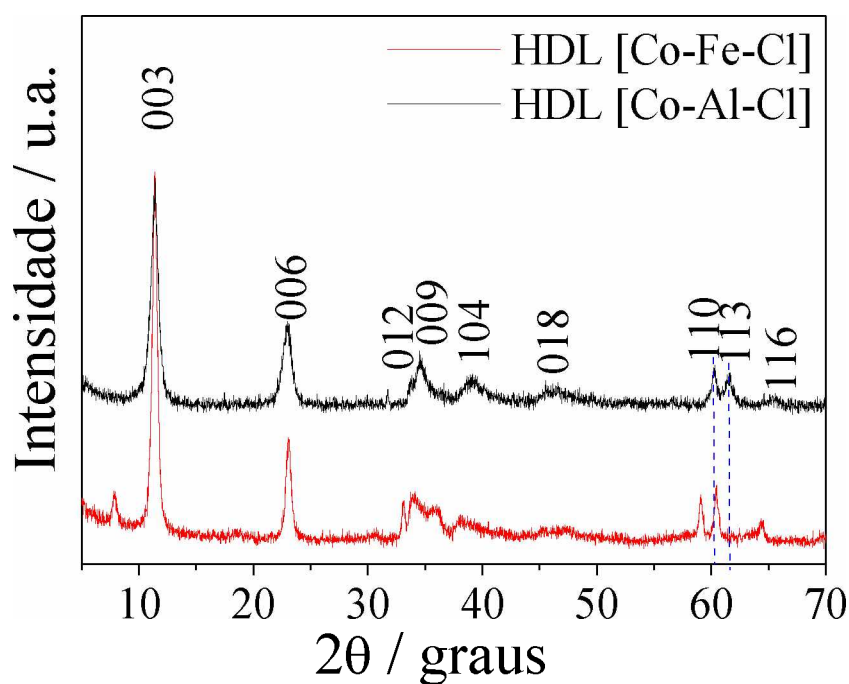
Fonte: O Autor.

## 4.2 Estudo da Influência do $M^{3+}$ ( $Al^{3+}$ / $Fe^{3+}$ ) na estrutura e morfologia do HDL

Em ambos DRXs dos HDLs [Co-Fe-Cl] e [Co-Al-Cl], há picos de difração bem definidos correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (015), (018) e (110) as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m), Fig. 19 (99). Sabendo-se que o parâmetro  $a$  (2x(110)) está relacionado a distância entre os cátions na lamela, ao se comparar o DRX dos HDLs [Co-Fe-Cl] e [Co-Al-Cl], observa-se um deslocamento em ângulos menores de  $2\theta$  dos picos correspondentes aos planos 110 e 113 para

o HDL [Co-Fe-Cl] decorrente da diferença de tamanho existente entre os raios iônicos dos elementos utilizados, que são de 0,64 e 0,50 Å para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , respectivamente(21).

**Figura 19 – DRX dos HDLs [Co-Al-Cl] e [Co-Fe-Cl] sintetizado pelo método co-precipitação a pH constante**



Fonte: O Autor

Nota-se na Tabela 8, que os valores dos parâmetros de célula unitária dos HDLs [Co-Al-Cl] e [Co-Fe-Cl] são semelhantes aos da hidrotalcita (JCPDS 14-191), comprovando a eficácia da síntese do HDL pelo método de co-precipitação a pH constante e obtenção de uma estrutura tipo hidrotalcita. O menor raio iônico do íon  $\text{Al}^{3+}$  favorece a atração eletrostática com os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$ , contribuindo dessa forma para a obtenção dos valores dos parâmetros das células unitária maiores que os obtidos para o  $\text{Fe}^{3+}$ , portanto, nota-se que os valores dos parâmetros  $d(003)$ ,  $a$  e  $c$  da célula unitária do HDL [Co-Al-Cl] estão mais similares aos obtidos para a hidrotalcita do que os do HDL [Co-Fe-Cl].

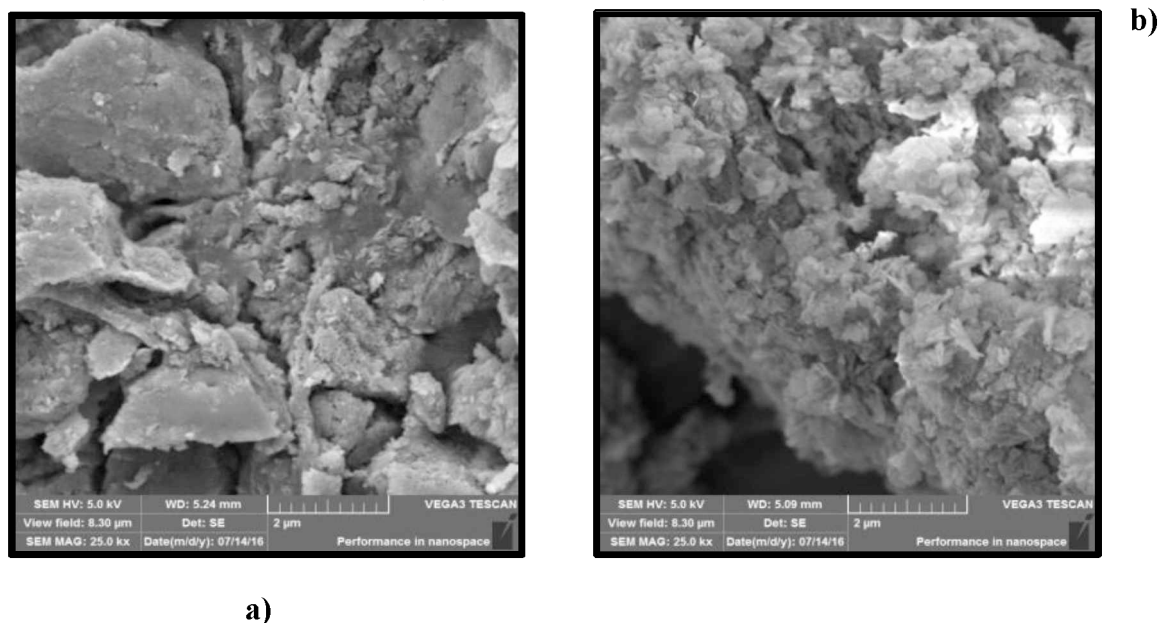
**Tabela 8 – Valores dos parâmetros de célula unitária  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $Volume$  para os HDL [Co-Al-Cl], [Co-Fe-Cl] e para a Hidrotalcita**

Amostra	Espaçamento <i>Basal</i> / Å $d(003)$	$a$ / Å $2 \times d(110)$	$c$ / Å $C = 3 \times d(003)$	$Volume$ Å <sup>3</sup>
Hidrotalcita JCPDS 14-191	7,7433	3,0700	23,2300	189,0
HDL[Co-Al-Cl]	7,7100	3,0704	23,1300	188,92
HDL[Co-Fe-Cl]	7,6533	3,0628	22,9600	186,52

Fonte: O Autor.

Já nas micrografias de MEV nota-se que o HDL [Co-Al-Cl] apresentou tamanhos de partículas menores com formatos irregulares e mais aglomeradas do que as obtidas para o HDL [Co-Fe-Cl] (Fig. 20 – (a) e (b)).

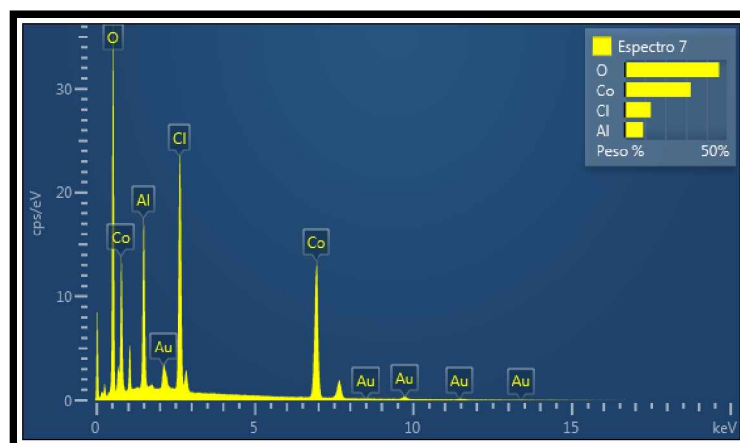
**Figura 20– Micrografias de MEV com ampliação de 25000 vezes a) HDL [Co-Al-Cl] e (b) HDL [Co-Fe-Cl].**



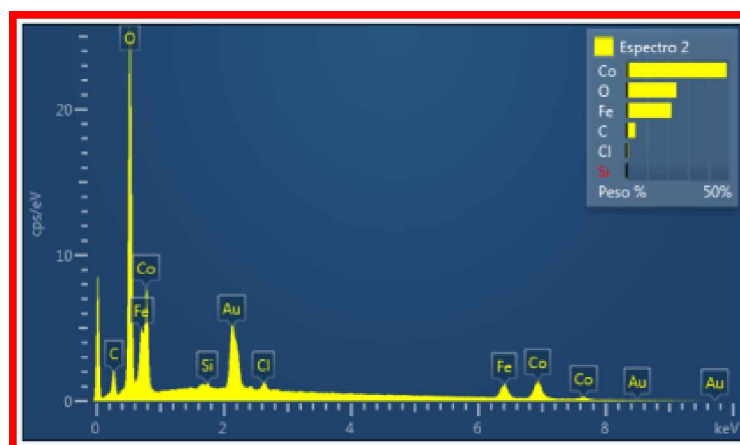
Fonte: O Autor

O EDS mostra a composição química das amostras de HDL [Co-Al-Cl] e o HDL [Co-Fe-Cl] e a porcentagem de cada elemento presente nas amostras (Fig. 21 (a) e (b)). Os resultados de EDS demonstram que ambas amostras apresentaram elementos típicos dos constituintes das amostras de HDL [Co-Al-Cl] e [Co-Fe-Cl].

**Figura 21: EDS dos pós de (a) HDL Co, Fe e Cl e (b) HDL Co, Al e Cl**



(a)



(b)

Fonte: O Autor.

A Tabela 10 (a) e (b) apresenta os resultados das porcentagens dos elementos presentes nos HDLs e nota-se que ambas amostras apresentaram em 100% de sua composição química presença dos elementos utilizados na síntese dos HDLs. Somente para o HDL [Co-Fe-Cl], os valores apresentados na Tabela 10 (b) são aproximados dos valores teóricos para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  de 2:1.

**Tabela 9 – Porcentagens dos elementos (a) HDL de [Co-Fe-Cl] e (b)HDL de [Co-Al-Cl].**

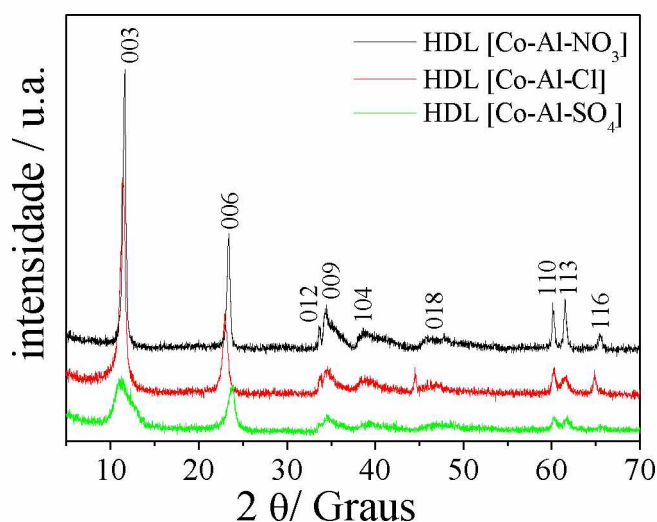
Amostra	Elemento	Porcentagem / %
(a) HDL [Co-Al-Cl]	Co	32,13
	Al	9,11
	Cl	12,77
	O	46,00
(b) HDL [Co-Fe-Cl]	Co	48,58
	Fe	21,87
	Cl	0,77
	O	24,22

Fonte: O Autor

#### 4.3 Estudo da influência do $A^-$ ( $Cl^-$ / $NO_3^-$ / $SO_4^{2-}$ ) na estrutura e morfologia do HDL de [Co-Al]

A fim de verificar a influência da natureza dos ânions sobre a estrutura do HDL, são apresentados os DRX e nota-se que os HDLs [Co-Al- $NO_3$ ], [Co-Al-Cl] apresentaram picos de difração mais bem definidos do que o HDL [Co-Al- $SO_4$ ] (Fig. 22). Ademais, o DRX do HDL [Co-Al- $SO_4$ ] não apresentou a intensidade do plano (003) o dobro da do plano (006) que é característica da estrutura lamelar da hidrotalcita. Portanto, para a estrutura hidrotalcita desejada apenas os HDLs [Co-Al- $NO_3$ ] e [Co-Al-Cl] foram os que obtiveram os perfis de DRX semelhantes.

**Figura 22 – DRX dos HDLs[Co-Al- $NO_3$ ], [Co-Al-Cl] e [Co-Al- $SO_4$ ] sintetizados pelo método co-precipitação a pH constante  $8,0 \pm 0,5$ .**



Fonte: O Autor

A diferença entre os ânions investigados, o  $\text{SO}_4^{2-}$  é o que apresenta o menor valor de espaçamento basal  $d(003)$ . Isto ocorre devido à ligação mais forte do íon divalente ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) com as lamelas metálicas, do que a ligação do íon monovalente ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ). Neste caso do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ , um menor número de ânions é necessário para a compensação da carga positiva, uma vez que estes possuem carga negativa maior, resultando em outro tipo de empacotamento com espaçamento interlamelar de 7,44 Å. Além disso, o ânion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) atua estabilizando a estrutura do HDL por apresentar coordenação tetraédrica o que proporciona um maior empacotamento do que os demais ânions e as cargas dos oxigênios não neutralizadas terão uma interação mais forte com as moléculas de água e com as lamelas, ocasionando uma maior aproximação das lamelas e consequentemente um espaçamento interlamelar menor (100).

Por outro lado, há a necessidade de um maior número de ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  para compensar a carga positiva, o que requer um empacotamento dos íons mais próximos entre si. Então, embora os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  apresentem raios iônicos similares (Tabela 12), o HDL intercalado com íons cloreto apresenta um espaçamento basal maior que o HDL intercalado com íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ademais, na Tabela 10 observa-se que os parâmetros  $a$ ,  $c$  e  $\text{volume}$  segue a mesma tendência de valores do espaçamento basal  $d(003)$ , para menores valores para o HDL [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] em seguida do HDL [Co-Al- $\text{NO}_3$ ] e por fim os maiores valores para o HDL [Co-Al-Cl].

**Tabela 10 – Valores dos parâmetros de célula unitária  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$  e  $\text{Volume}$  para os HDL [Co-Al-Cl], [Co-Al- $\text{NO}_3$ ], [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] e para a Hidrotalcita**

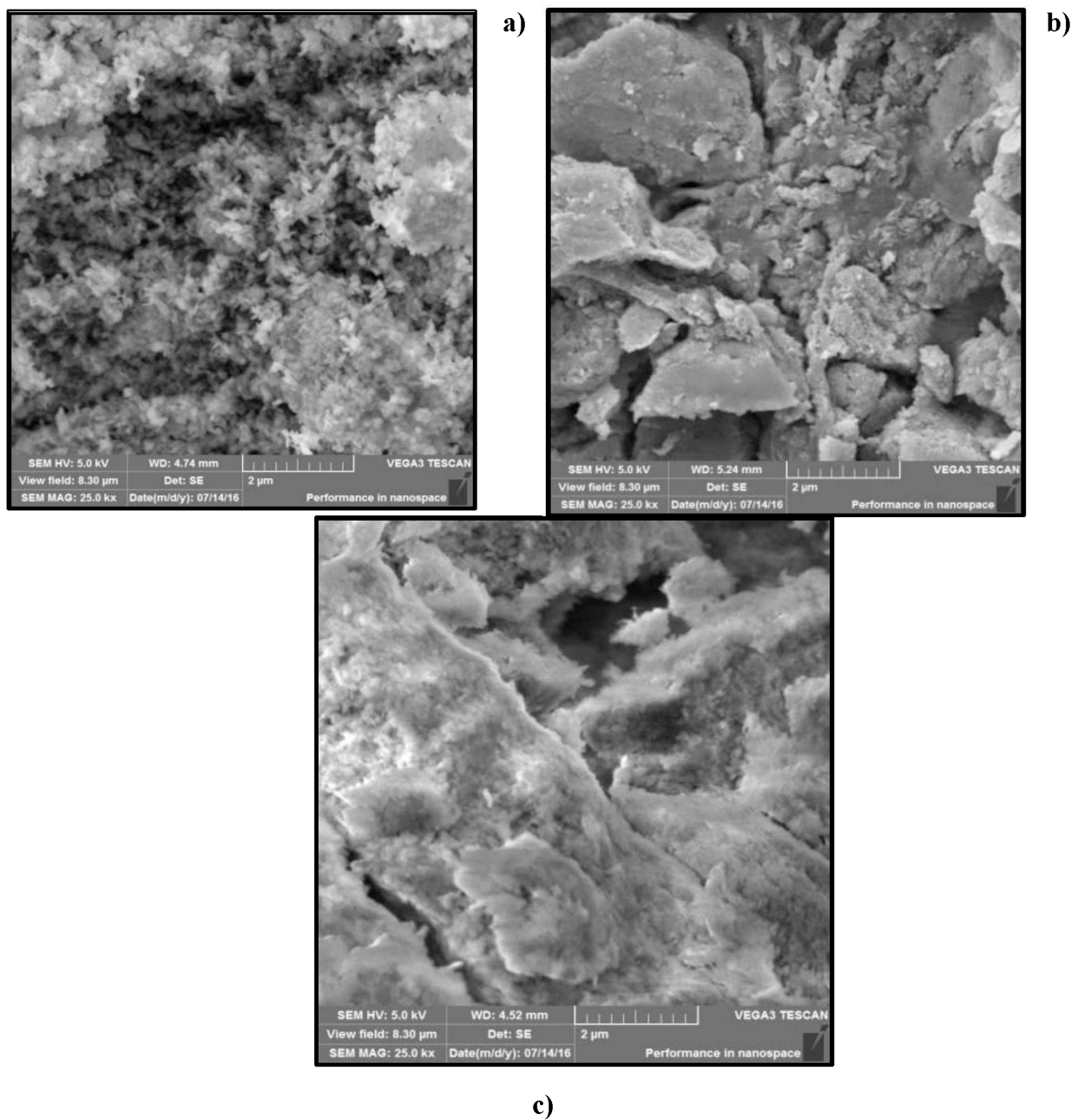
Amostra	<i>Espaçamento</i> <i>Basal / Å</i> $d(003)$	$a / \text{Å}$ $2 \times d(110)$	$c / \text{Å}$ $C = 3 \times d(003)$	<i>Volume</i> $\text{Å}^3$
Hidrotalcita JCPDS 14-191	7,7433	3,0700	23,2300	189,60
HDL[Co-Al-Cl]	7,7100	3,0704	23,1300	188,92
HDL[Co-Al- $\text{NO}_3$ ]	7,6067	3,0341	22,8200	181,94
HDL[Co-Al- $\text{SO}_4$ ]	7,4400	3,0268	22,3200	177,08

Fonte: O Autor.

Nas micrografias de MEV do HDL [Co-Al- $\text{NO}_3$ ] notam-se pequenas partículas aglomeradas com aspecto esponjoso. Já nas micrografias dos HDL [Co-Al-Cl] e [Co-Al- $\text{SO}_4$ ] há superfícies compactas do tipo placas sobrepostas (Fig. 23 (b), (c) e (d)).



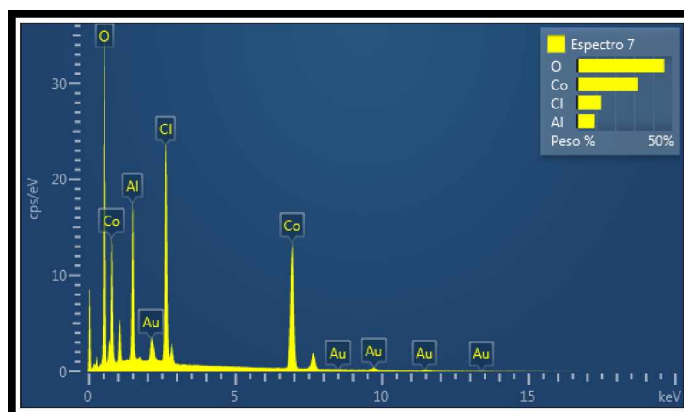
**Figura 23 – Micrografias de MEV com ampliação de 25000 vezes (a) HDL [Co-Al-NO<sub>3</sub>], (b) HDL [Co-Al-Cl] e (c) HDL [Co-Al-SO<sub>4</sub>].**



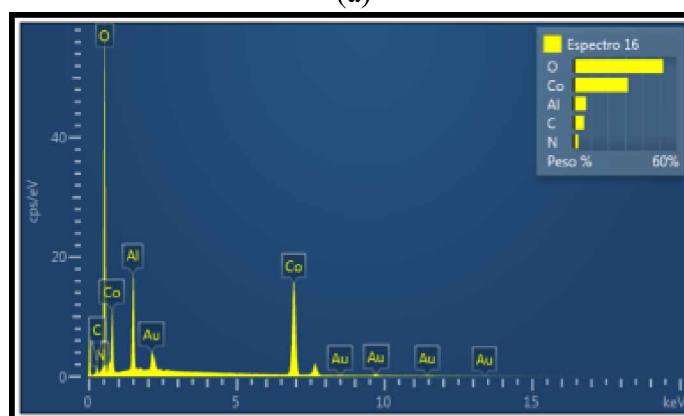
Fonte: O Autor

Os resultados EDS (Figs. 24 (a), (b) e (c)) para o HDL [Co-Al-Cl], [Co-Al-NO<sub>3</sub>] e [Co-Al-SO<sub>4</sub>] mostraram que todos os elementos químicos constituintes do HDL estão presentes (Tabela 11) o que comprova a eficácia da síntese pelo método de co-precipitação a pH constante  $8,0 \pm 0,5$ .

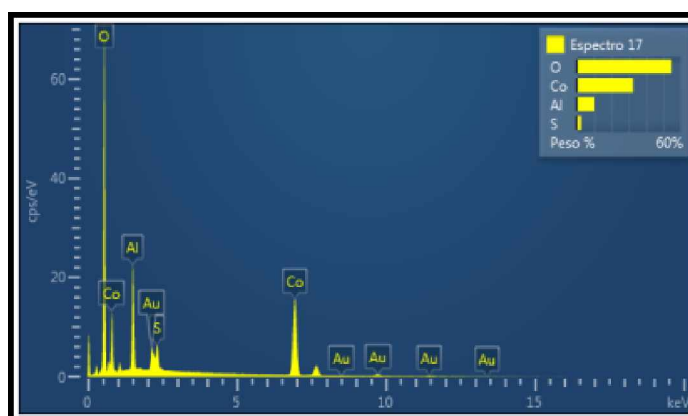
**Figura 24 – EDS dos pós de (a) HDL Co, Al e Cl, (b) HDL Co, Al, N e O e (c) HDL Co, Al, S e O.**



(a)



(b)



(c)

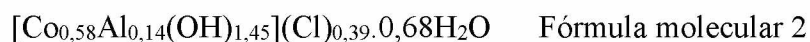
Fonte: O Autor.

**Tabela 11 – Porcentagens dos elementos no HDL de [Co-Al-Cl], HDL de [Co-Al-NO<sub>3</sub>] e HDL de [Co-Al- SO<sub>4</sub>].**

Amostra	Elemento	Porcentagem / %
<b>HDL [Co-Al-Cl]</b>	Co	32,13
	Al	9,11
	Cl	12,77
	O	46,00
<b>HDL [Co-Al-NO<sub>3</sub>]</b>	Co	31,63
	Al	7,42
	N	2,83
	O	52,11
<b>HDL [Co-Al-SO<sub>4</sub>]</b>	Co	32,66
	Al	10,22
	S	2,41
	O	54,72

Fonte: O Autor.

Então, o HDL escolhido para os próximos testes a serem realizados neste trabalho de mestrado foi o de [Co-Al-Cl] por apresentar os parâmetros de célula unitária mais próximos aos da hidrotalcita. Portanto, tendo como base a análise química (Tabela 12) e a Análise Termo Gravimétrica (ATG) propusemos a (Fórmula Molecular 2) dessa estrutura do HDL [Co-Al-Cl] baseado no Cálculo da fórmula da amostra a partir das porcentagens dos metais (Tabela14), (100), conforme mostrado a seguir:



**Tabela 12 – Análise química do HDL [Co-Al-Cl].**

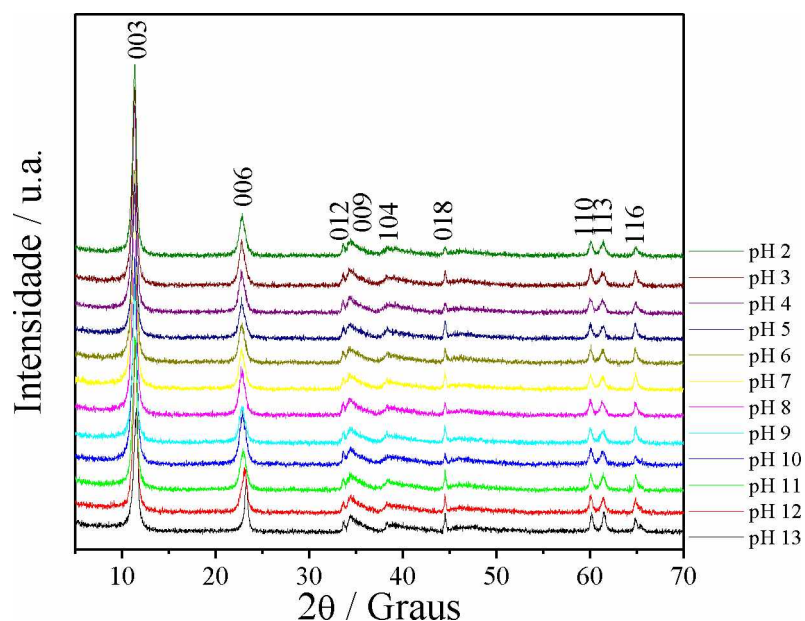
Elemento	Espectro 1 (%)	Espectro 2 (%)	Espectro 3 (%)	Média (%)
Co	29,17	32,12	41,64	34,31
Al	6,17	9,11	8,86	8,05
Cl	14,89	12,77	14,12	13,92
O	38,17	46,00	35,38	39,85

Fonte: O autor.

#### 4.4 Caracterização da estabilidade estrutural e morfológica do HDL [Co-Al-Cl] em diferentes pHs

Em sequência, a fim de testar a estabilidade do HDL no meio aquoso, foi verificado a influência do pH do meio. O HDL selecionado para o teste foi o HDL [Co-Al-Cl] obtido pelo método de co-precipitação a pH  $8,0 \pm 0,5$ , o qual foi suspenso em meios aquosos com intervalo de pH de 2 a 13. Nota-se pelo difratogramas de DRX do HDL[Co-Al-Cl] (Fig. 25), independente do pH, mantiveram repetição dos picos basais 003, 006, 009, 015, 018, 110 e 113, característica da estrutura lamelar do tipo hidrotalcita (JCPDS 14-191). O HDL apresentou perda de massa entre 4% e 5%, com coeficiente de variação de 1,7%, indicando boa estabilidade química em meio básico e ácido.

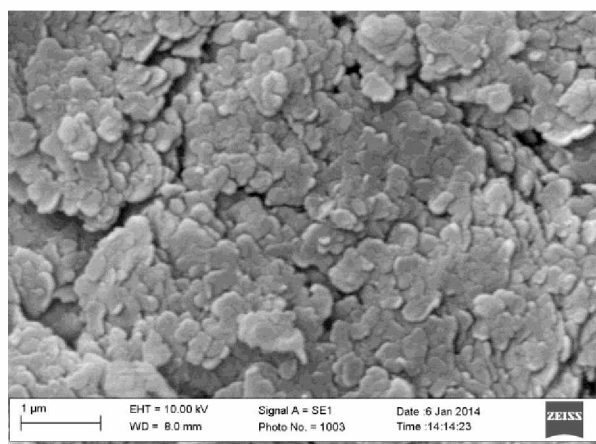
**Figura 25 – DRX dos HDLs [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante após a variação inicial do pH entre 2 a 13**



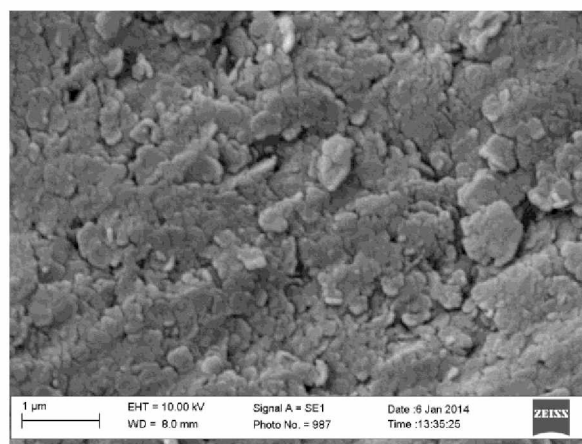
Fonte: O Autor.

No estudo da influência do pH na morfologia do HDL[Co-Al-Cl], nota-se a presença de placas sobrepostas e irregulares independentemente do pH do meio analisado. (Fig. 26 (a, b, c, d, e, f eg)). Portanto, não houve mudanças significativas das morfologias do HDL quando submetido em meios contendo diferentes pHs.

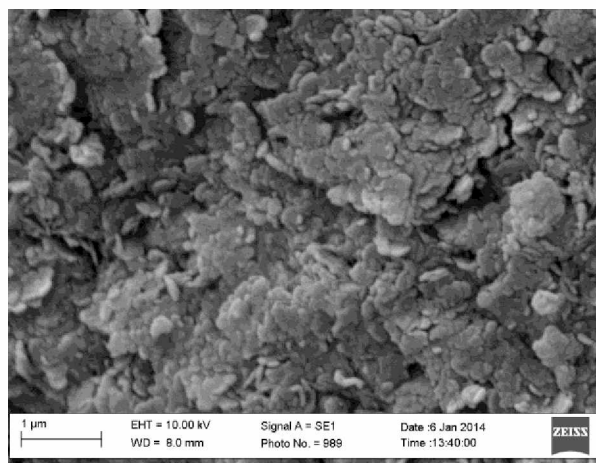
**Figura 26 – Micrografias de MEV dos HDLs [Co-Al-Cl] com ampliação de 40000x submetidos a pHs a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6 e g) 7**



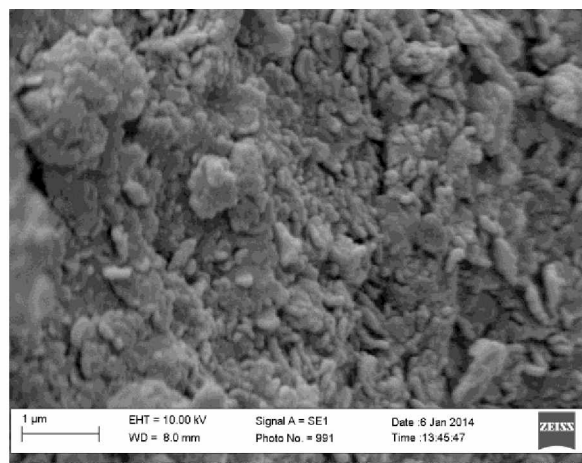
a)



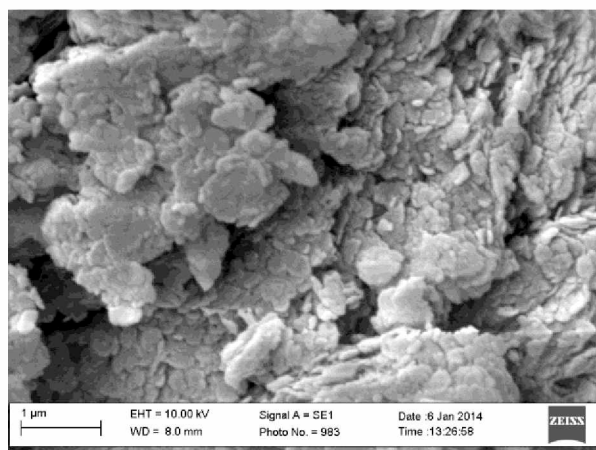
b)



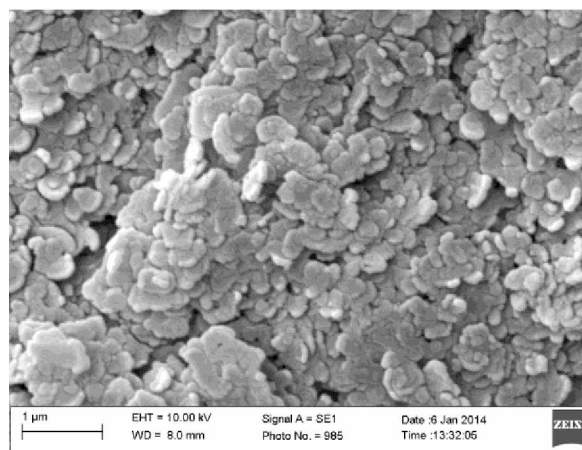
c)



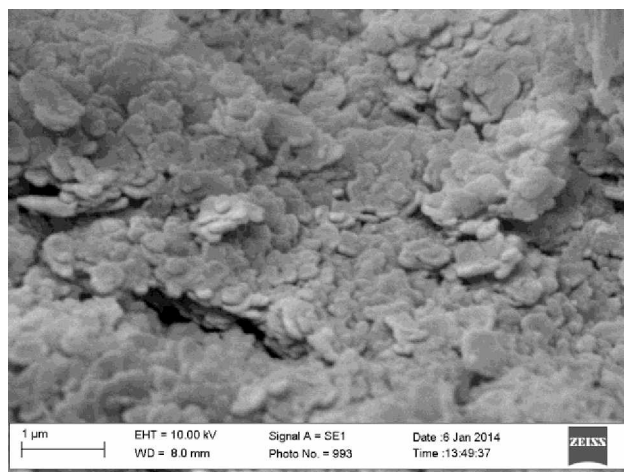
d)



e)



f)



g)

Fonte: O Autor.

#### **4.5 Síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH constante $7,0 \pm 0,5$ , $8,0 \pm 0,5$ e $9,0 \pm 0,5$ .**

A fim de investigar o pH ideal para a obtenção do HDL foi realizada a síntese pelo método de co-precipitação a pH constante  $7,0 \pm 0,5$  ,  $8,0 \pm 0,5$  e  $9,0 \pm 0,5$ . Foi possível obter HDLs com maiores purezas de fase, uma vez que a coloração do meio reacional manteve-se constante ao longo do tempo de síntese, indicando uma precipitação homogênea desses materiais nos respectivos pHs investigados (Fig. 27).

**Figura 27 – Fotografia do meio reacional de síntese do HDL Co-Al-Cl sintetizado por co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$ .**

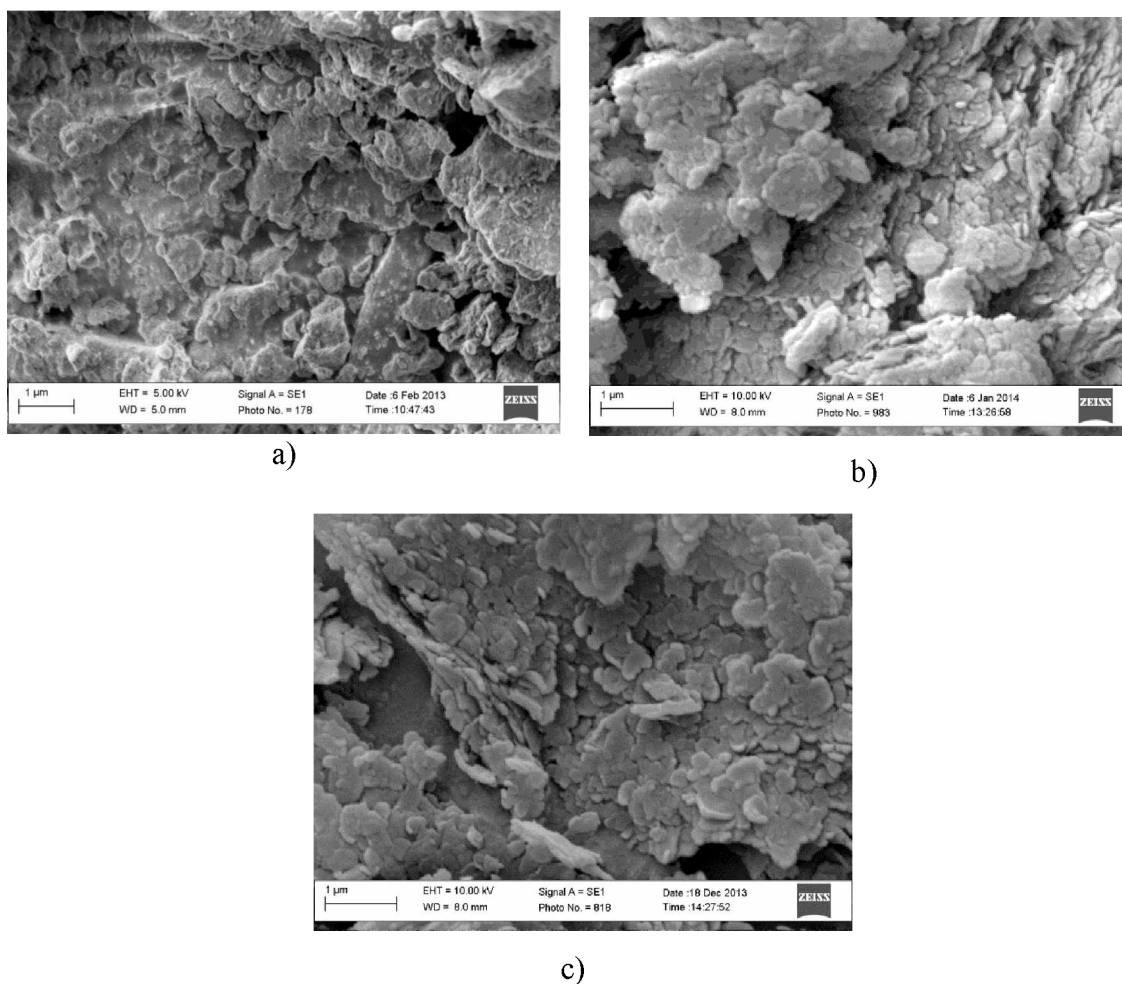


Fonte: NUNES (101).

**4.5.1 Caracterização morfológica por MEV do HDL [Co-Al-Cl] por co-precipitação pH constante pH  $7,0 \pm 0,5$ ,  $8,0 \pm 0,5$  e  $9,0 \pm 0,5$ .**

A caracterização morfológica por MEV é mostrada na Fig. 28 e nota-se Fig. 28 (a) observa-se na micrografia de MEV do HDL sintetizado a pH  $7,0 \pm 0,5$  uma morfologia compacta, já nos MEVs das Fig. 28 (b) e (c), nota-se que os HDLs sintetizados a pH  $8,0 \pm 0,5$  e  $9,0 \pm 0,5$  apresentam uma superfície constituída de placas sobrepostas com um formato típico da hidrotalcita (102, 103).

**Figura 28 – Micrografia de MEV do HDL [Co-Al-Cl] com ampliação de 40000 x do HDL sintetizado a (a) pH  $7,0 \pm 0,5$  e (b) pH  $8,0 \pm 0,5$  e o pH  $9,0 \pm 0,5$**



Fonte: O Autor.



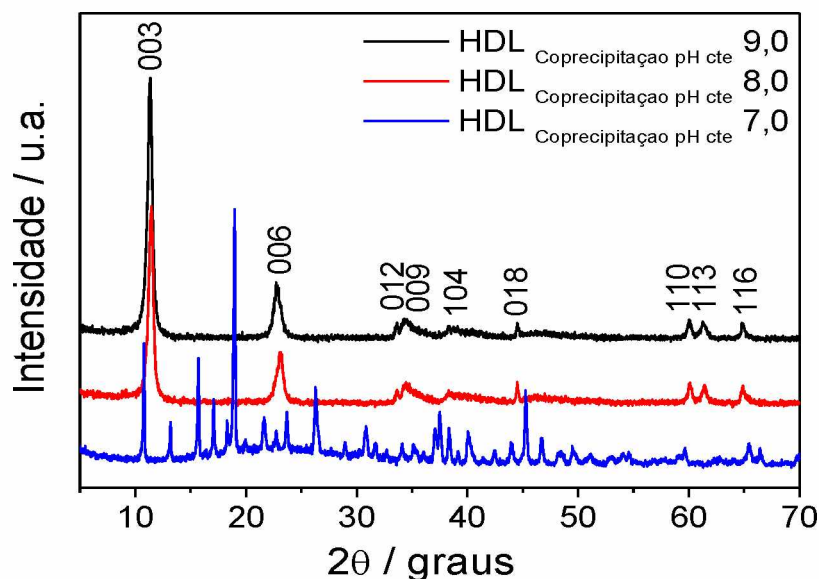
#### ***4.5.2 Caracterização estrutural por DRX dos HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH constante pH 7,0± 0,5 , 8,0± 0,5 e 9,0± 0,5.***

Os pHs de síntese de co-precipitação a pH constante investigados foram: 7,0± 0,5, 8,0± 0,5 e 9,0± 0,5. Observa-se na Fig. 29 que o DRX do HDL sintetizado a pH 7,0± 0,5 apresenta uma quantidade maior de picos de difração quando comparado com os difratogramas de raios x dos HDLs sintetizados a pH 8,0± 0,5 e 9,0± 0,5. Esta quantidade adicional de picos de difração indica uma mistura de fases e a obtenção de um HDL [Co-Al-Cl] com impurezas devido à precipitação de outros hidróxidos indesejáveis, (como por exemplo hidróxido de cobalto e hidróxido de alumínio) para o estudo a ser realizado. Já os HDLs sintetizados nos pHs 8,0± 0,5 e 9,0± 0,5 mostraram picos de difração centrados em 22,72°, 44,43° e 60,12° que correspondem às reflexões 006, 018 e 110 (JCPDS N. 14-191). Estes mesmos picos de difração foram encontrados para os HDLs de Zn e Al e de Co e Al (78, 104 e 105). Observa-se nos difratogramas de raios X (Fig. 29) de HDLs que foi possível indexar o difratograma a estrutura lamelar dos materiais preparados pela observação da repetição harmônica dos picos basais. O espaçamento basal pode ser obtido independentemente da indexação dos picos, já que é necessário apenas distinguir os picos basais, o que é relativamente simples (106).

Por meio do software livre Fullprof foi possível calcular o valor de  $d(003)$  referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, existentes nos HDLs sintetizados a pH 8± 0,5 e 9± 0,5. Os valores  $d(003)$  encontrados foram de 7,71 Å e 7,98 Å, respectivamente. As distâncias basais calculadas para os HDL [Co-Al-Cl] pH 8± 0,5 e HDL [Co-Al-Cl] pH 9± 0,5 são típicas para a intercalação de íons cloreto hidratados (107). Entre os dois pHs investigados, o HDL sintetizado a pH 8± 0,5 foi que apresentou o menor valor da distância interlamelar (7,7100 Å), levando em consideração a espessura da lamela, conforme observado na Tabela 15.



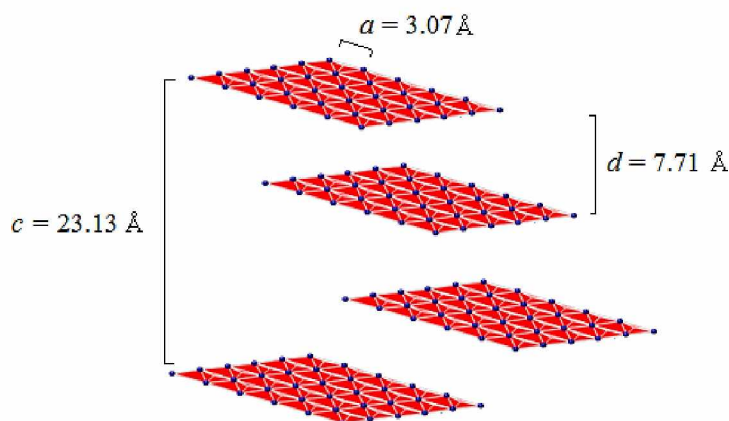
**Figura 29 – DRX do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método co-precipitação a pH constante  $7 \pm 0,5$ ,  $8 \pm 0,5$  e  $9 \pm 0,5$ .**



Fonte: O Autor.

A Fig. 30 mostra um esquema representativo da célula unitária do HDL sintetizado em pH  $8 \pm 0,5$  constante.

**Figura 30 – Esquema representativo da célula unitária do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por co-precipitação a pH  $8 \pm 0,5$  constante**



Fonte: O Autor.

A Tabela 15 mostra os parâmetros de célula unitária  $a$  e  $c$  dos HDL sintetizados nos pHs  $8 \pm 0,5$  e  $9 \pm 0,5$ , e da ficha cristalográfica (JCPDS 14-191) referente à hidrotalcita e nota-se que um aumento no pH de síntese, contribuiu para o aumento no volume da célula unitária, provavelmente devido a uma maior quantidade de ânions hidroxilas presentes na estrutura interlamelar.

O parâmetro  $c$  depende do tamanho de ânions (108). Os valores do parâmetro cristalográfico  $c = 23,1300\text{\AA}$  para HDL sintetizado a  $\text{pH } 8 \pm 0,5$  e  $c = 23,7567\text{\AA}$  para HDL sintetizado a  $\text{pH } 9 \pm 0,5$ , são característicos de HDLs que contém ânions cloretos solvatados na estrutura interlamelar. Esses valores estão de acordo ao encontrado na literatura para os HDLs que apresentam célula unitária hexagonal com o polítipo R-3m (109). Observa-se na Tabela 14 que o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado a  $\text{pH } 8 \pm 0,5$  foi o que apresentou os parâmetros de célula unitária ( $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$ , e  $\text{volume}$ ) mais próximos aos da hidrotalcita (JCPDS, n. 14-191).

**Tabela 13 – Valores dos parâmetros de célula unitária  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$ , e  $\text{volume}$  para os HDLs [Co-Al-Cl] sintetizados a  $\text{pH } 8 \pm 0,5$  e  $9 \pm 0,5$  e para a Hidrotalcita**

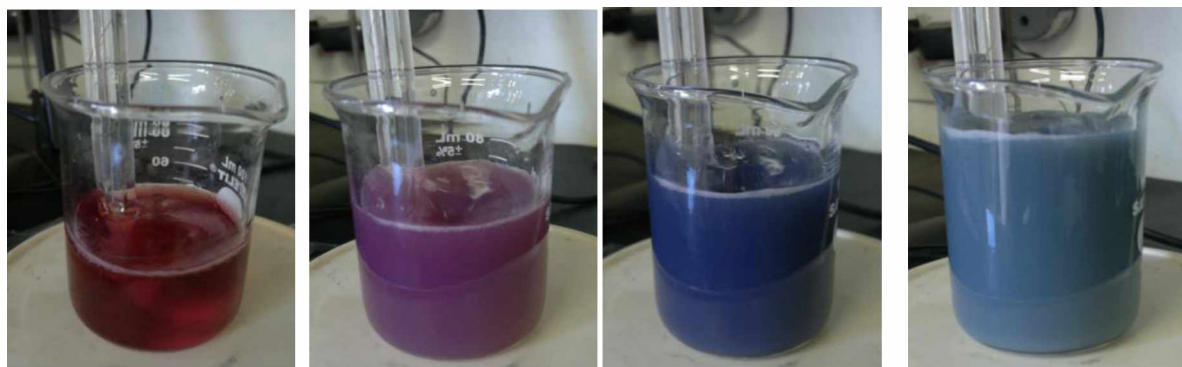
Amostra	Espaçamento	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Volume $\text{\AA}^3$
	Basal / $\text{\AA}$ $d(003)$	$2 \times d(110)$	$C = 3 \times d(003)$	
Hidrotalcita JCPDS 14-191	7,7433	3,0700	23,2300	189,60
HDL[Co-Al-Cl] - pH 8,0	7,7100	3,0704	23,1300	188,92
HDL[Co-Al-Cl] - pH 9,0	7,9789	3,1556	23,7567	204,87

Fonte: O Autor.

#### 4.6 Síntese pelo método de Co-precipitação a pH Variável

No decorrer da síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método de co-precipitação a pH variável, nota-se a mudança de coloração do meio reacional à medida que o pH foi aumentado gradativamente com a adição de NaOH, até que se atingisse um pH final próximo a  $8 \pm 0,5$ . As mudanças de coloração da solução de síntese nos seus respectivos pHs (Fig. 31) são decorrentes das moléculas de águas estarem coordenadas ao  $\text{Co}^{2+}$  e apenas este apresentar orbitais d-d, contribuindo assim para a mudança da coloração ao longo do tempo de síntese. À medida que as moléculas de água são substituídas pelos ânions hidroxilas na esfera de coordenação do  $\text{Co}^{2+}$  ocorre a mudança de coloração de vermelho para azul.

**Figura 31 – Fotografias evidenciando as diferentes cores do meio de síntese do HDL Co-Al-Cl em seus respectivos pHs, no método de co-precipitação a pH variável**



pH (inicial) = 3,6

pH = 5,4

pH = 6,1

pH = 8,4

Fonte: NUNES (101).

Os sólidos obtidos no final de síntese para os dois métodos de co-precipitação estão apresentados na Fig. 32. Para o método de co-precipitação a pH constante, é possível observar a coloração rósea do HDL Co-Al-Cl característica do  $\text{Co}^{2+}$  devido às transições eletrônicas entre orbitais d-d semi-preenchidos. Já compostos de cobalto podem variar de rosa à azul dependendo dos ligantes coordenados ao  $\text{Co}^{2+}$ , já que neste método, devido a variação do pH, podem ocorrer a precipitação de outros complexos de  $\text{Co}^{2+}$  como por exemplo o  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

**Figura 32 – Fotografia dos sólidos finais obtidos na síntese do HDL Co-Al-Cl por co-precipitação (a) pH constante e (b) pH variável.**

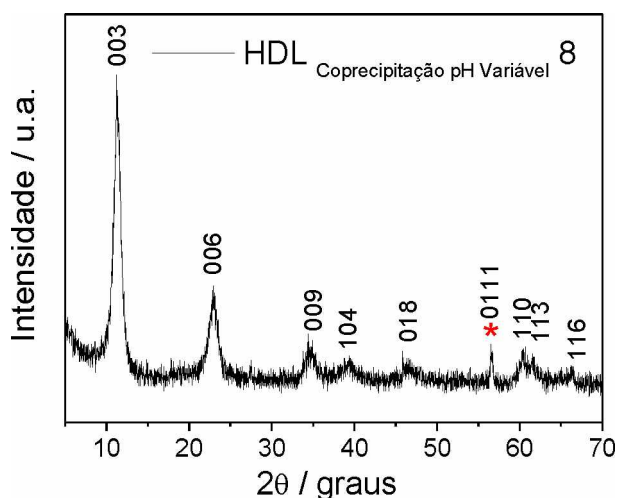


Fonte: NUNES (101).

#### 4.6.1 Caracterização estrutural por DRX dos HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH variável.

O HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação à pH variável apresentou picos de difração centrados em 22,72°, 44,43° e 0,12° (Fig. 33) que correspondem às reflexões 006, 018 e 110, semelhantes aos DRXs dos HDLs sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante.

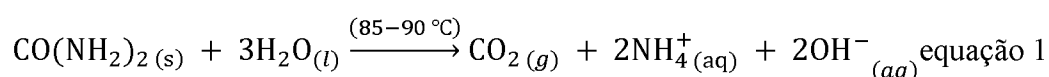
**Figura 33 – DRX do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH variável**



Fonte: O Autor.

#### 4.7 Síntese pelo Método da Hidrólise da Ureia.

Neste método, a ureia ao ser aquecida, hidrolisa aumentando a basicidade do meio homogeneamente, e resulta em partículas monodispersas. Com a decomposição térmica do agente precipitante (a ureia) em torno de 85-90 °C, houve a elevação do pH da solução ácida permitindo a formação lenta e gradual dos hidróxidos metálicos hidratados, pela geração das espécies hidroxila conforme a equação 1 descrita a seguir (110).



Para a síntese do HDL [Co-Al-Cl] por hidrólise da ureia, foi necessária a adaptação do procedimento com a utilização de um reator hermeticamente fechado contendo um recipiente interno de teflon. O sólido obtido após esse procedimento pode ser observado na Fig. 34.

**Figura 34 – Fotografia do sólido obtido na filtração após a síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da hidrólise da ureia**

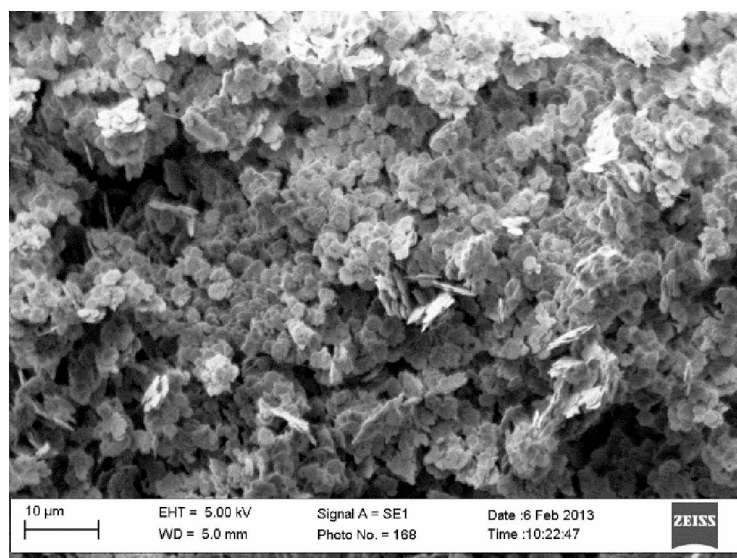


Fonte: NUNES(101).

#### ***4.7.1 Caracterização morfológica por MEV do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da Hidrólise da Uréia***

Observa-se no MEV da Fig. 35 que o HDL sintetizado pelo método da hidrólise da ureia apresentou camadas sobrepostas, mais definidas e dispersas (102, 103).

**Figura 35 – Micrografia de MEV do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método da hidrólise da ureia com ampliação de 40000 vezes**

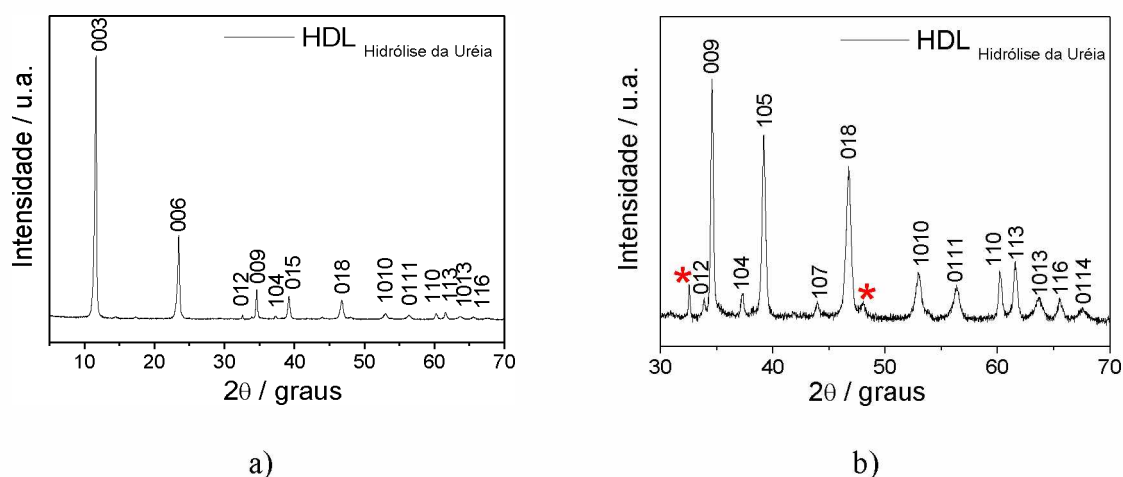


Fonte: O Autor.

#### 4.7.2 Caracterização estrutural por DRX dos HDL [Co-Al-Cl] pelo método da hidrólise da ureia.

O HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método da hidrólise da ureia apresentou os mesmos picos de difração que aqueles obtidos nos outros métodos de síntese. Porém, os picos de difração mostraram-se mais intensos e melhor definidos indicando alta cristalinidade, e empilhamento das lamelas (Fig. 36 (a)). Na região de  $2\theta = 32,54^\circ$  e  $48,18^\circ$ , notou-se a presença de dois picos de difração, indicando a formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido carboneto de alumínio), (Fig. 36(b)) que foi constatada a partir do banco de dados do programa Crystallographica Search-Match (CSM) (programa de pesquisa projetado para uso com dados do arquivo de difração de pó, produzido pelo Centro Internacional de Diffraction Data (ICDD)). A formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provavelmente ocorreu devido à presença do  $\text{CO}_2$  a temperatura acima de  $100^\circ\text{C}$ .

**Figura 36 –(a) DRX do HDL sintetizado pelo método da hidrólise da Ureia e (b)HDL sintetizado pelo método da hidrólise da Ureia na região de  $2\theta$  [30 – 70] graus.**



Fonte: O Autor.

A Tabela 14 compara os resultados dos espaçamentos interlamelares da hidrotalcita (111), com os obtidos através das 3 metodologias de síntese do HDL. Comprova-se que as três estruturas de HDLs obtidas pelos diferentes métodos de síntese são similares entre si e compatíveis com a estruturada hidrotalcita. Ademais, o HDL obtido pelo método de coprecipitação a pH constante foi o que apresentou o valor  $d(003)$  ( $7,71 \text{ \AA}$ ) mais próximo ao apresentado pela hidrotalcita (111).

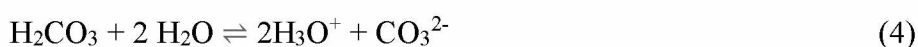


**Tabela 14 – Espaçamento interlamelares para os HDL [Co-Al-Cl] sintetizados pelas três metodologias investigadas.**

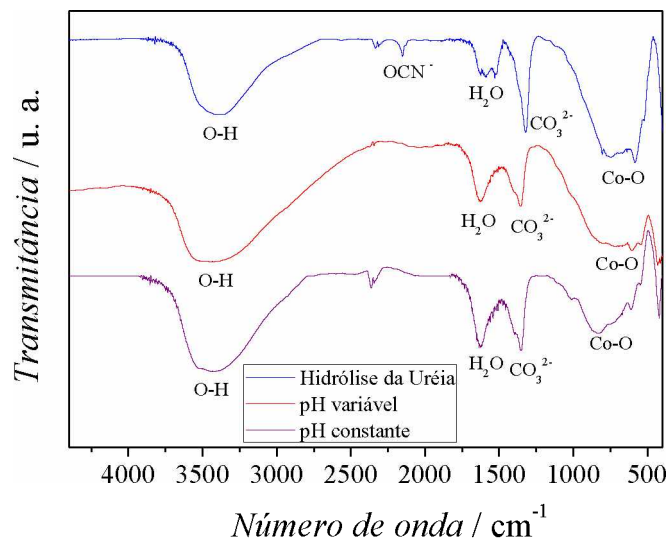
Hidrotalcita (JCPDS, nº 14-191)			Co-precipitação pH Constante 8		Co-precipitação pH Variável 8		Hidrólise da Ureia	
(hkl)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
(003)	11,40	7,63	11,40	7,71	11,63	7,84	11,62	7,53
(006)	22,92	3,82	22,92	3,88	23,38	3,80	23,38	3,80
(012)	34,85	2,56	34,85	2,57	34,79	2,62	34,79	2,58
(015)	39,24	2,28	39,24	2,29	39,35	2,29	39,34	2,28
(018)	46,45	1,94	46,45	1,95	46,81	1,93	46,81	1,93
(110)	60,79	1,52	60,79	1,54	60,59	1,54	60,58	1,53
(113)	62,08	1,49	62,08	1,49	61,93	1,46	61,93	1,50

Fonte: O Autor.

A Fig. 37 apresenta os espectros de IV para os HDLs Co-Al-Cl sintetizados nos três métodos investigados neste trabalho. Para os três espectros foram observados perfis similares, sendo possível identificar bandas esperadas para o HDL [Co-Al-Cl]: duas bandas fracas na região de baixa frequência em 721,3 e 630,7 cm<sup>-1</sup> correspondentes aos estiramentos metal – oxigênio – metal e uma banda larga de absorção de ν (O-H) na região de 3600-2600 cm<sup>-1</sup>, devido à presença de águas de hidratação, águas de cristalização e principalmente aos grupos hidroxilas das lamelas. A banda em 1596 cm<sup>-1</sup> representa o estiramento angular das moléculas de água presentes entre as lamelas ou como água de hidratação. A banda em aproximadamente 1350 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento assimétrico dos íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que pode estar relacionado à síntese não ter sido realizada em atmosfera inerte (reações 3 e 4) e no caso do HDL da hidrólise da ureia, pela dissociação do produto formado na reação (6) (106), (137) e (138). Ademais, é possível observar no espectro de IV do HDL da hidrólise da ureia, a presença de uma pequena banda adicional em aproximadamente 2150 cm<sup>-1</sup>, a qual pode ser associada à presença dos íons OCN<sup>-</sup> provenientes de NH<sub>4</sub>OCN formado a partir da hidrólise da ureia, como pode ser observado na reação (5) (138).



**Figura 37 – IV dos HDLs Co-Al-Cl obtidos pelos métodos de coprecipitação a pH constante e a pH variável e hidrólise da ureia.**

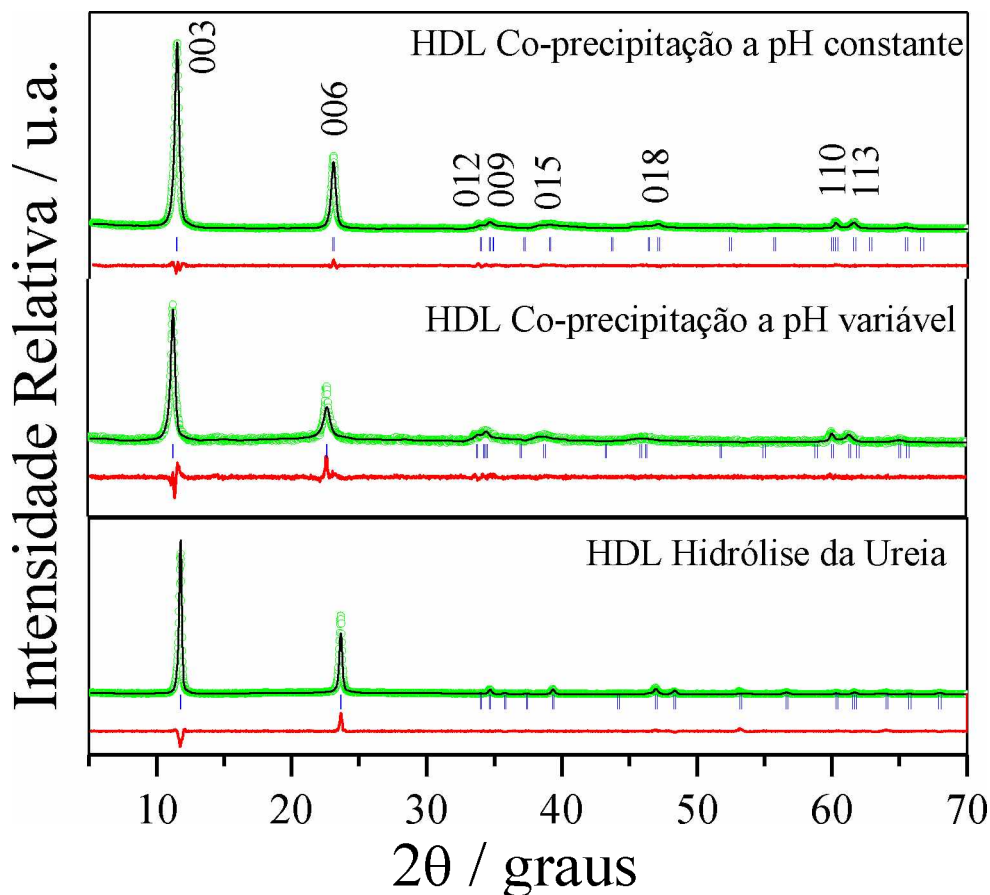


Fonte: NUNES, (101)

Na Fig. 37 é apresentado o refinamento após tratamento final para os HDLs [Co-Al-Cl] sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante e variável a  $\text{pH } 8 \pm 0,5$  e pela hidrólise da ureia. As barras verticais (azul) indicam as posições das reflexões de Bragg para fase cristalina com estrutura tipo hidrotalcita. Na etapa final do refinamento a linha de cor verde corresponde ao difratograma de raios-x calculado e deve sobrepor e acompanhar ao máximo a linha preta correspondente ao DRX que representa os dados experimentais. Nota-se que quanto menor a diferença entre esses dois difratogramas (calculado e o experimental), que é representada pela linha vermelha, mais preciso é o resultado. Nota-se que o difratograma de raios-x do HDL obtido pelo método de co-precipitação a pH constante foi o que apresentou a menor oscilação na linha vermelha e na sobreposição da linha verde sobre a linha preta quando comparado com os difratogramas do método de co-precipitação a pH variável e hidrólise da ureia, indicando que a estrutura do HDL obtida pelo método de co-precipitação a pH constante é a que mais se assemelha à estrutura da hidrotalcita.



**Figura 37 – Refinamento pelo método de Rietveld dos HDLs de [Co-Al-Cl] obtidos pelos métodos de co-precipitação a pH constante e variável a pH  $8 \pm 0,5$  e pela hidrólise da ureia**



Fonte: O Autor.

A Tabela 16 mostra os parâmetros de célula unitária  $a$  e  $c$  dos HDLs sintetizados por co-precipitação a pH constante e variável a pH  $8 \pm 0,5$  e pela hidrólise da ureia e sua comparação com os da ficha cristalográfica (JCPDS n.14-191) referente à estrutura da hidrotalcita. Os valores de  $R_{\text{BRAGG}}$ ,  $R_F$ ,  $R_{\text{WP}}$ ,  $R_{\text{EXP}}$  obtidos para o HDL de co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$  foram os valores que melhor se ajustaram ao perfil de uma estrutura semelhante à hidrotalcita. Os valores obtidos para o método de co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$  foram:  $R_{\text{BRAGG}}$  de 1,61,  $R_F$  de 3,48,  $R_{\text{WP}}$  de 5,07 e  $R_{\text{EXP}}$  de 3,85 e o indicador da qualidade do ajuste  $S$  de 1,32, o que representa a razão entre  $R_{\text{WP}}$  e  $R_{\text{EXP}}$  ( $R - \text{esperado}$ ). Tais valores de refinamento foram menores que os obtidos pelos outros métodos. Então, para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, calculou-se o  $X^2$ , o qual apresentou o valor de 1,73 (Tabela 15), indicando que o refinamento do DRX da amostra de HDL [Co-Al-Cl] a

pH constante  $8 \pm 0,5$  foi bem-sucedido e o que mais se assemelhou aos parâmetros da hidrotalcita.

**Tabela 15 – Ajuste dos parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos dados DRX para o refinamento Rietveld.**

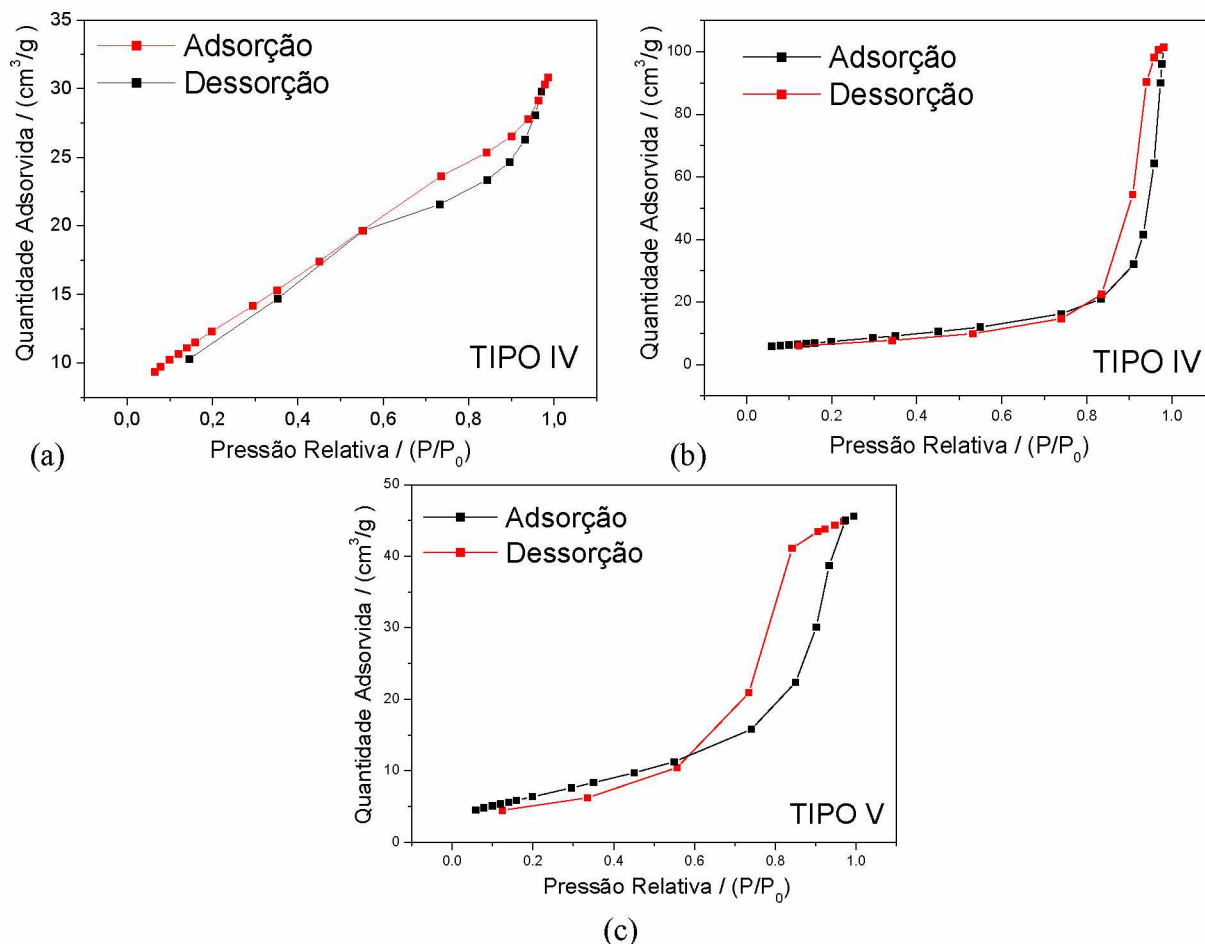
<b>Amostra</b>	<b>Co-precipitação pH Constante 8</b>		<b>Co-precipitação pH Variável 8</b>		<b>Hidrólise da Uréia</b>	
<b>Parâmetros de Rede / Å</b>	<b>a</b>	<b>C</b>	<b>A</b>	<b>C</b>	<b>A</b>	<b>C</b>
	3.0704	23.140	3.0793	23.524	3.0677	22.591
<b>Volume / Å<sup>3</sup></b>	188.92		193.17		184.11	
<b>d<sub>003</sub> / Å</b>	7.71		7.84		7.53	
<b>R<sub>BRAGG</sub></b>	1.61		6.79		11.0	
<b>R<sub>F</sub></b>	3.48		9.17		11.5	
<b>R<sub>wp</sub></b>	5.07		11.3		13.0	
<b>R<sub>exp</sub></b>	3.85		8.18		6.49	
<b>S</b>	1.32		1.38		2.00	
<b>χ<sup>2</sup></b>	1.73		1.92		4.04	

Fonte: O Autor.

#### 4.8 Caracterização da área superficial e dos poros por BET dos HDL [Co-Al-Cl] obtidos pelas três diferentes metodologias de síntese

Para a determinação da isoterma de adsorção da amostra de HDL [Co-Al-Cl], utilizou-se o método de adsorção física cuja finalidade é caracterizar a porosidade e a área superficial de sólidos porosos, usando o gás N<sub>2</sub> como adsorbato. Dentre as classificações para as isotermas, existem 6 tipos segundo Ruthven (112). Os perfis das isotermas dos HDLs [Co-Al-Cl] sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante e pH variável foram semelhantes ao da isoterma tipo IV (Fig. 38 (a) e (b)), a qual apresenta ciclo de histerese relacionado à condensação capilar em mesoporos e o ponto de inflexão na curva, ao estágio da monocamada que está completo e a adsorção em multicamada que está se iniciando. Já a isoterma obtida para o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método da hidrólise da ureia apresentou um perfil semelhante à do tipo V (Fig. 38 (c)) que resulta o pequeno potencial de interação entre adsorbato-adsorvente obtida para adsorventes porosos (113).

**Figura 38 – Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N<sub>2</sub> na temperatura de -196,15 °C para os HDLs [Co-Al-Cl] obtidos pelos métodos: (a) co-precipitação a pH constante, (b) co-precipitação a pH variável e (c) hidrólise da ureia.**



Fonte: O Autor.

Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro e largura. A classificação dos poros dos HDLs [Co-Al-Cl] pelos 3 métodos de síntese investigados foi de mesoporos tendo em vista que os valores de diâmetro médio dos poros e largura média dos poros estão entre 2 nm < $\Phi$ < 50 nm (114). Ademais, a área superficial do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante foi de 43,4854 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo a maior área obtida quando comparada com as dos HDLs obtidos pelas demais metodologias (Tabela 16). Este valor de área superficial encontrado está de acordo com os dados obtidos pelo HDL[Mg-Al<sub>0,25</sub>-PO<sub>4</sub>] sintetizado por Bernardo e colaboradores (115) e são maiores do que os obtidos para o HDL

[Mg-Al-CO<sub>3</sub>] (116) (Tabela 18). Portanto, os HDLs apresentam uma grande diversidade em tamanhos de área superficial tendo em vista as inúmeras metodologias de síntese e sistemas de composições possíveis (117).

**Tabela 16 – Valores de Área Superficial, Diâmetro médio e Largura média dos poros dos HDLs de [Co-Al-Cl] sintetizados por diferentes metodologias.**

Método de Síntese	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poros (nm)	Largura média dos poros (nm)
Co-precipitação a pH Constante	43,4854	3,9930	4,29852
Co-Precipitação a pH Variável	26,4419	19,1731	22,46897
Hidrólise da Ureia	23,3234	8,4552	11,48281

Fonte: O Autor.

**Tabela 17 – Valores de área superficial, volume dos poros, diâmetro médio dos poros e largura media dos poros do HDL sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constant e HDLs da literatura.**

	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro Médio dos Poros (nm)	Largura Média dos Poros (nm)	Referências
HDL [Co-Al-Cl]	43,48	0,048	3,99	4,2985	O Autor
HDL [Co-Mo-CO <sub>3</sub> ]	64,70	0,163	-	-	(116)
HDL [Mg-Al <sub>0.25</sub> -PO <sub>4</sub> ]	44,60	-	-	-	(117)
HDL [Mg-Al-CO <sub>3</sub> ]	24,74	0,084	13,55	-	(118)

Fonte: O Autor.

#### 4.9 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

A fim de determinar o pH do ponto de carga zero do HDL os ensaios foram realizados em triplicata e o pH<sub>PCZ</sub> foi calculado, primeiramente, a partir da média aritmética dos pontos que se apresentavam constantes para o pH final (Tabela 18), entretanto, para a determinação do ponto exato realizou-se a 1ª derivada da curva do pH<sub>pcz</sub>. Nota-se que o HDL [Co-Al-Cl]

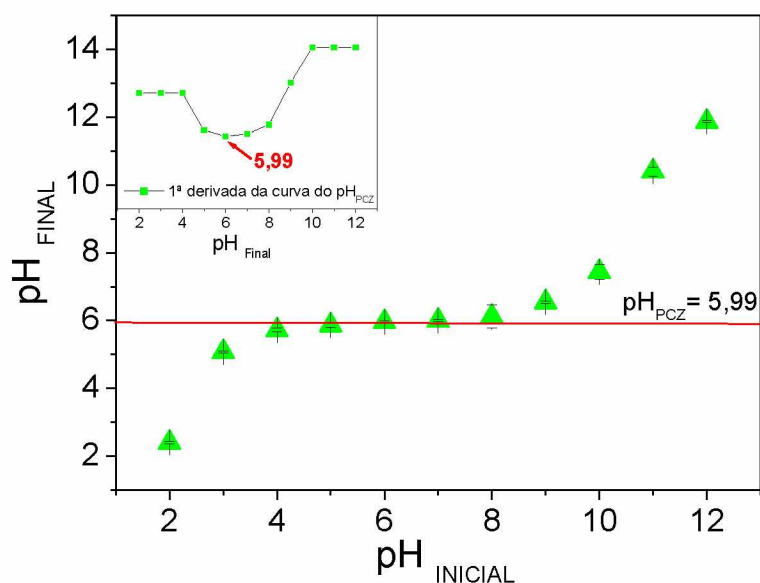
apresentou  $pH_{PCZ}$  em 5,99, ou seja, nesse ponto ocorre um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente (Fig. 39). Em valores de pH acima do  $pH_{PCZ}$ , os grupos ionizáveis perderam seus prótons e a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada. (118, 119). Já para pHs abaixo do  $pH_{PCZ}$ , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Neste caso, haverá uma maior eficácia na adsorção do 2,4-D por ser um herbicida aniônico. O herbicida 2,4-D quando dissociado em água é um anião e portanto, este terá uma melhor adsorção se o pH da solução for menor que o  $pH_{PCZ}$  do HDL. Nos experimentos de adsorção realizados, o pH da solução inicial de 2,4-D foi medido, em seguida foi acidificado e os valores de pH ajustados para 3, 4 e 5, conforme os dados do planejamento quimiométrico.

**Tabela 18 – Valores de pH em triplicata para a determinação do  $pH_{PCZ}$  do HDL [Co-Al-Cl]**

pH	1º Medida	2º Medida	3º Medida	Média	Desvio Padrão
2	2,4	2,42	2,48	2,43	0,04
3	5,08	5,02	5,06	5,05	0,03
4	5,72	5,78	5,83	5,78	0,06
5	5,86	5,93	5,95	5,91	0,05
6	5,96	5,93	5,96	5,95	0,02
7	6	6,02	6,05	6,02	0,03
8	6,12	6,09	6,7	6,30	0,34
9	6,54	6,49	6,48	6,50	0,03
10	7,44	7,15	7,01	7,20	0,22
11	10,4	10,15	10,33	10,29	0,13
12	11,87	11,83	11,89	11,86	0,03

Fonte: O Autor.

**Figura 39 – Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero com o HDL**

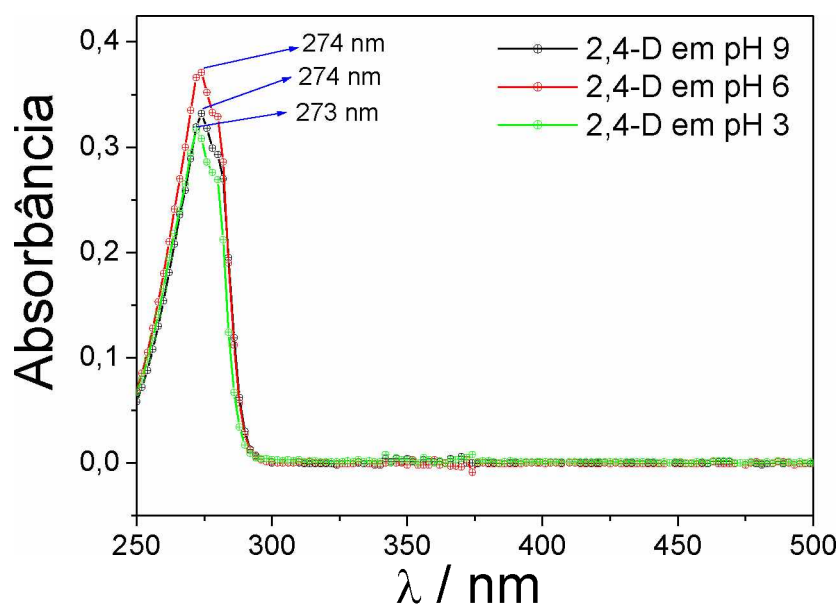


Fonte: O Autor.

#### 4.10 Adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

A molécula de 2,4-D é composta de um anel aromático sobre o qual estão ligados dois átomos de Cl e um grupo  $\text{—O—CH}_2\text{—C(O)OH}$ . Deste modo, o anel aromático é conjugado a um par de elétrons livres de ambos átomos, Cloro e oxigênio. Na região do UV próximo ( $< 280 \text{ nm}$ ) têm diferentes picos correspondentes as bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos compostos aromáticos, sendo um deles localizado em  $274 \text{ nm}$ (120). Com o intuito de se verificar a possível hidrólise da molécula de 2,4-D em função do pH, realizou-se a espectroscopia de absorção UV das soluções do 2,4-D na faixa de pH entre 3 e 9, com concentração de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Na Fig. 40 se observa a presença de absorbâncias máximas situadas em  $\sim 272, 274, 279$  e  $282 \text{ nm}$  e estes valores estão de acordo com o reportado na literatura (121). A partir da absorbância máxima observada em  $\lambda_{\text{máx}}$  de  $274 \text{ nm}$ , foi construída a curva de calibração de absorbância versus concentração de 2,4-D.

**Figura 40 – Espectros de absorção UV-vis das soluções 2 mmol L<sup>-1</sup> de 2,4-D nos respectivos pHs controlados: 3, 6 e 9.**

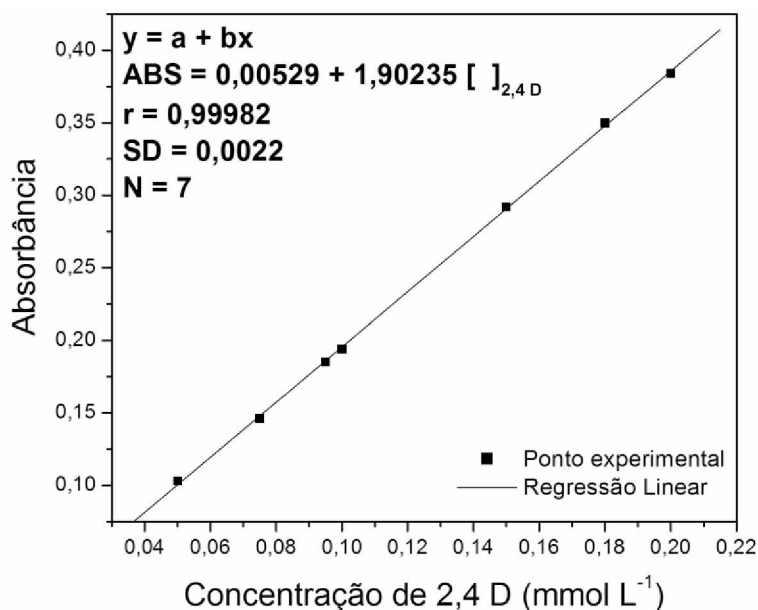


Uma curva de calibração foi construída para quantificar as taxas de adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético pelo HDL, a qual apresentou um comportamento linear para a faixa de concentração de 0,01 a 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação de 0,99967 (Fig. 41) e apresentou como equação de reta a equação 2. Frente aos resultados de caracterizações obtidos para os HDLs obtidos por diferentes metodologias, selecionou-se aquele sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante 8 para os testes de adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético por ter apresentado uma estrutura similar à hidrotalcita e a maior área superficial.

$$A = 0,00529 + 1,90235 \cdot C_{2,4-D \text{ em mmol L}^{-1}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: A (leitura da absorbância medida em um espectrofotometro UV-Vis) .  $C_{2,4-D \text{ em mmol L}^{-1}}$  (Concentração final do 2,4-D após a adsorção).

**Figura 41 – Curva de calibração do 2,4-D**



Fonte: O Autor.

#### 4.11 Otimização quimiométrica dos parâmetros usados na adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl]

A partir dos resultados da influência do quantidade de HDL, concentração de 2,4-D e pH do meio obtidos da triagem (Tabela 19) foi construído o gráfico de Pareto (Fig. 44) para determinar a tendência dos fatores como pH, quantidade de HDL e concentração do herbicida 2,4-D nos testes de adsorção.

**Tabela 19 – Matriz de experimentos do planejamento fatorial (2<sup>3</sup>) para o estudo da % adsorção do herbicida 2,4D pelo HDL [Co-Al-Cl]**

Experimento	pH	HDL / mg	2,4-D/ mmol L <sup>-1</sup>	Porcentagem de Adsorção*
1	3 (-1)	100 (-1)	0,050 (-1)	93,16
2	5 (+1)	100 (-1)	0,050 (-1)	94,44
3	3 (-1)	200 (+1)	0,050 (-1)	97,00
4	5 (+1)	200 (+1)	0,050 (-1)	99,56
5	3 (-1)	100 (-1)	0,150 (+1)	80,09
6	5 (+1)	100 (-1)	0,150 (+1)	77,53
7	3 (-1)	200 (+1)	0,150 (+1)	89,47

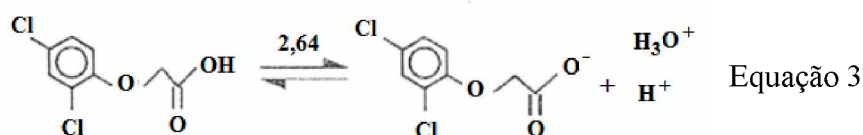


<b>8</b>	5 (+1)	200 (+1)	0,150 (+1)	86,06
<b>PC</b>	4	150	0,100	93,01
<b>PC</b>	4	150	0,100	92,98
<b>PC</b>	4	150	0,100	93,03

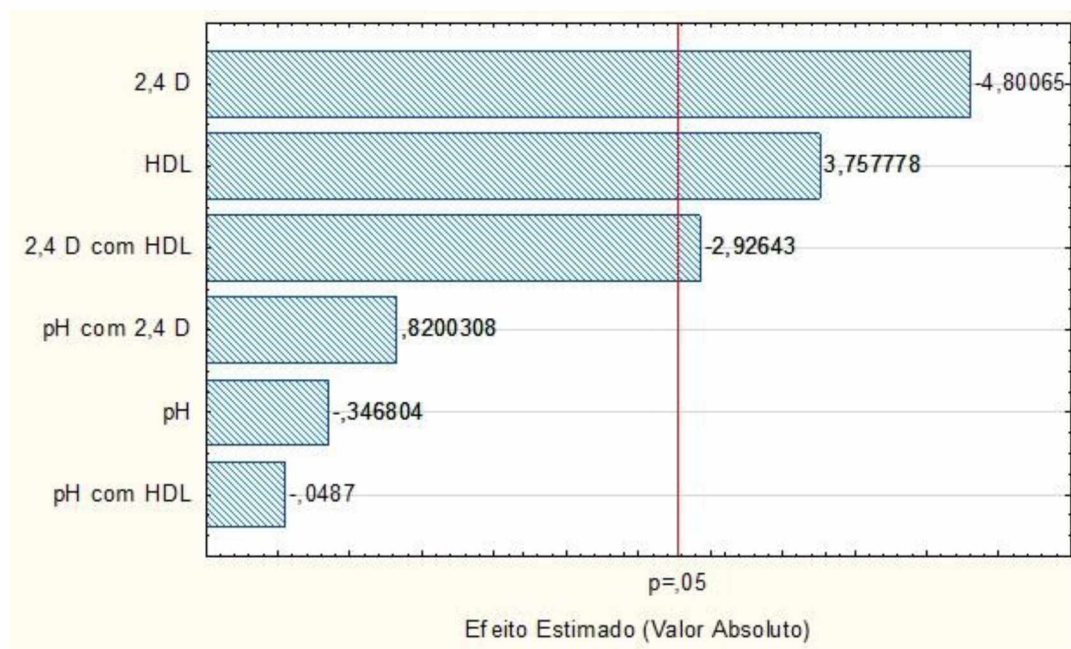
\*Média de Triplicatas.

Fonte: O Autor.

Inicialmente foram tratados os resultados usando o programa Statistica 10.0 (122) e uma das representações gráficas geradas pelo programa é o gráfico de Pareto, no qual avalia-se a significância de cada fator estudado, em determinado nível de confiança (geralmente 95 %) e a interação entre os fatores. Os resultados da análise quimiométrica estão apresentados na Fig. 42. O gráfico de Pareto é um gráfico de barras horizontais, no qual o comprimento de cada barra e seus sinais são proporcionais ao valor absoluto do seu efeito estimado associado. Sinais positivos indicam que a adsorção do herbicida aumenta com o aumento do valor da respectiva variável, dentro da faixa estudada. Valores negativos indicam que a adsorção é favorável com o decréscimo do valor da variável. Portanto, os fatores avaliados como, quantidade de HDL e concentração do herbicida 2,4-D, são significativos tendo em vista que a barra correspondente cruzou a linha vertical, já o pH não representa um valor significativo para o processo de adsorção. O gráfico de Pareto para a adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] mostrou que HDL e a concentração de 2,4-D são fatores significantes dentro dos limites dos níveis escolhidos para os ensaios, porém os sinais negativos demonstram que os melhores valores estão nos níveis mínimos. O fator que mais influenciou no aumento da remoção do herbicida 2,4-D foi a concentração de 2,4-D, seguida da massa do HDL e por último o pH do meio. Os melhores resultados de remoção foram obtidos com massa de 200 mg, pH 3 e concentração de 2,4-D de 0,05 mmol L<sup>-1</sup>. O pH da solução de 2,4-D tem influência nas taxas de adsorção do herbicida, pois este possui grupos ionizáveis dependentes do pH do meio. A equação da reação em equilíbrio (Equação 3), mostra que em pH abaixo de 2,64, tem-se 50% das moléculas dissociadas e, acima desse valor têm-se predominância da forma dissociada, ou seja, no pH 3 a molécula do 2,4-D encontra-se dissociada em maior quantidade(61), favorecendo a sua forma aniônica.



**Figura 42– Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado no planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para estudo da porcentagem de adsorção do herbicida 2,4 -D pelo HDL [Co-Al-Cl].**



Fonte: O Autor.

Considerando os resultados do planejamento fatorial, foi feito um planejamento composto central (CCD) para as variáveis como pH, quantidade de HDL e concentração do herbicida 2,4-D visando determinar as condições ótimas para a maior remoção do herbicida 2,4-D. O ponto central deste planejamento foi escolhido observando-se as tendências indicadas pelo planejamento fatorial (Tabela 20).

**Tabela 20 – Matriz de experimentos do planejamento Composto Central (CCD) para o estudo da % adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl].**

Experimento	pH	Massa HDL (mg)	2,4-D ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	%Adsorção*
1	3,0 (-1)	100,0 (-1)	0,050 (-1)	93,16
2	3,0 (-1)	100,0 (-1)	0,075 (+1)	94,44
3	3,0 (-1)	150,0 (+1)	0,050 (-1)	97,00
4	3,0 (-1)	150,0 (+1)	0,075 (+1)	99,56
5	5,0 (+1)	100,0 (-1)	0,050 (-1)	80,09
6	5,0 (+1)	100,0 (-1)	0,075 (+1)	77,53

<b>7</b>	5,0 (+1)	150,0 (+1)	0,050 (-1)	89,47
<b>8</b>	5,0 (+1)	150,0 (+1)	0,075 (+1)	86,06
<b>9</b>	2,38 (-1,68)	125,0 (0)	0,060 (0)	98,51
<b>10</b>	5,682 (+1,68)	125,0 (0)	0,060 (0)	97,50
<b>11</b>	4,0 (0)	83,0 (-1,68)	0,060 (0)	98,57
<b>12</b>	4,0 (0)	167,4 (+1,68)	0,060 (0)	97,50
<b>13</b>	4,0 (0)	125,0 (0)	0,039 (-1,68)	98,62
<b>14</b>	4,0 (0)	125,0 (0)	0,081 (+1,68)	83,15
<b>15(PC)</b>	4,0 (0)	125,0 (0)	0,060 (0)	95,57
<b>16(PC)</b>	4,0 (0)	125,0 (0)	0,060 (0)	97,51

\*Média em triplicatas, exceto para as leituras no ponto central.

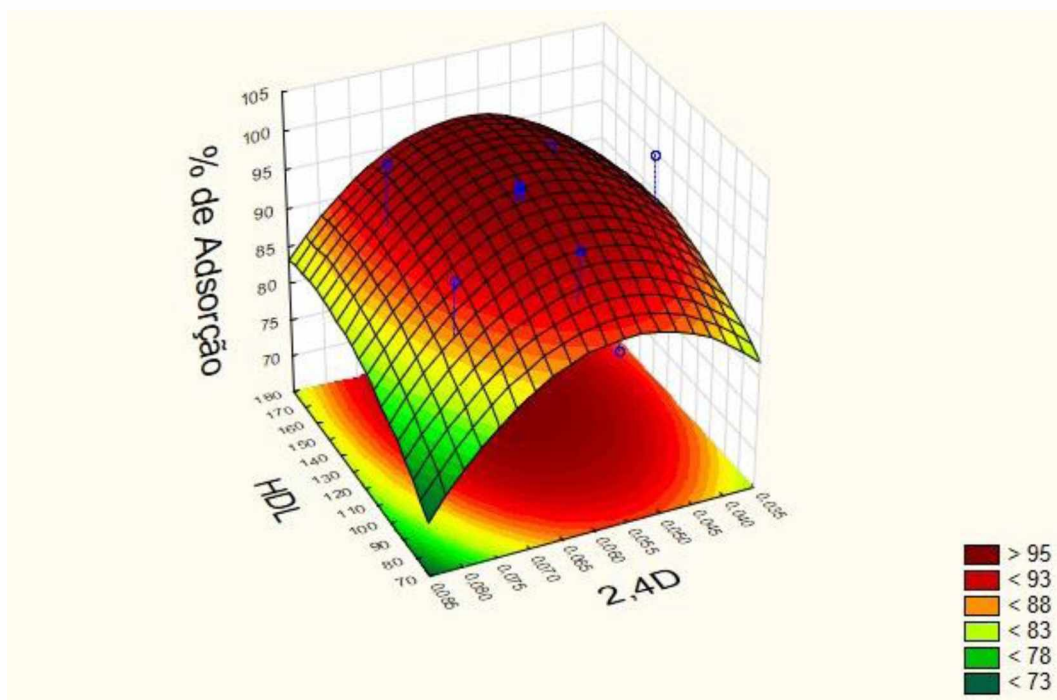
Fonte: O Autor.

A superfície de resposta obtida a partir dos resultados do CCD encontra-se na Fig. 43 e tem a equação 4 quadrática sendo:

$$\% \text{ de Adsorção} = 13,059 + 0,371 * [\text{HDL}(\text{mg})] - 0,002 [\text{HDL}(\text{mg})]^2 + 2009,728 [2,4\text{D} (\text{mmol L}^{-1})] - 19070,125 [2,4\text{D} (\text{mmol L}^{-1})]^2 - 1,128 [\text{HDL}(\text{mg})] * [2,4\text{D} (\text{mmol L}^{-1})]. \text{ Equação 4}$$

A solução desta equação quadrática representa as condições de processo otimizadas, onde uma adsorção máxima é obtida quando se utiliza 0,066 mmol L<sup>-1</sup> de 2,4-D e 167 mg de HDL .

**Figura 43 - Superfície de resposta obtida no planejamento CCD para a % adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl]**



Fonte: O Autor.

Nota-se na Tabela 22 que os valores de porcentagem de adsorção do 2,4-D pelo HDL sintetizado neste trabalho foi de 99,56% para uma concentração de 0,066 mmol L<sup>-1</sup>. Este valor foi superior à adsorção do mesmo 2,4-D obtida por outros pesquisadores que sintetizaram HDLs de [Zn-Al-Zr] (62) e HDL [Zn-Al-Cl] (65), indicando que os parâmetros e a metodologia utilizados favoreceram a obtenção de uma maior eficácia na adsorção de 2,4-D.

**Tabela 21 – Comparação da porcentagem de adsorção de 2,4-D por diferentes adsorventes de HDLs da literatura e do próprio trabalho de mestrado.**

Adsorvente	Concentração de 2,4-D	Adsorção / %	Referências
HDL [Co-Al-Cl]	0,066 mmol L <sup>-1</sup>	99,56	O Autor
HDL [Zn-Al-Zr]	0,023 – 1,81mmol L <sup>-1</sup>	Até 98	(62)
HDL [Zn-Al-Cl]	0,08 - 4 mmol L <sup>-1</sup>	Até 98	(65)

Fonte: O Autor.

#### 4.12 Caracterização do tipo de adsorção que ocorre entre o herbicida 2,4-D e o HDL

A adsorção pode ser descrita como um fenômeno físico-químico o qual uma substância química reage no limite comum de duas fases contínuas, e se fundamenta na adesão de espécies denominadas adsorbato sobre uma superfície de um material referido como adsorvente. Uma das primeiras equações propostas para relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução foi a isoterma de Freundlich, a qual é dada pela Equação 5, em que  $m$  é a massa (g) adsorvida por unidade de massa do adsorvente,  $c$  é a concentração do adsorbato ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $x$  é a quantidade adsorvida (g) e  $k$  e  $n$  são constantes, na qual  $k$  é a constante de proporcionalidade e  $n$  está relacionado com a intensidade da adsorção (123).

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad \text{Equação 5}$$

Na adsorção física (fisissorção), representada pelo modelo de Freundlich, há uma interação de van de Waals entre o adsorbato e o adsorvente, essas interações são de longo alcance, mais fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação, na faixa de  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  a  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  (124). Estas pequenas energias podem ser adsorvidas por meio das vibrações da rede do adsorvente e dissipadas como movimento térmico. Essas pequenas variações são insuficientes para romper as ligações químicas e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície. A adsorção física pode então ser definida como uma adsorção não específica, rápida e reversível (125).

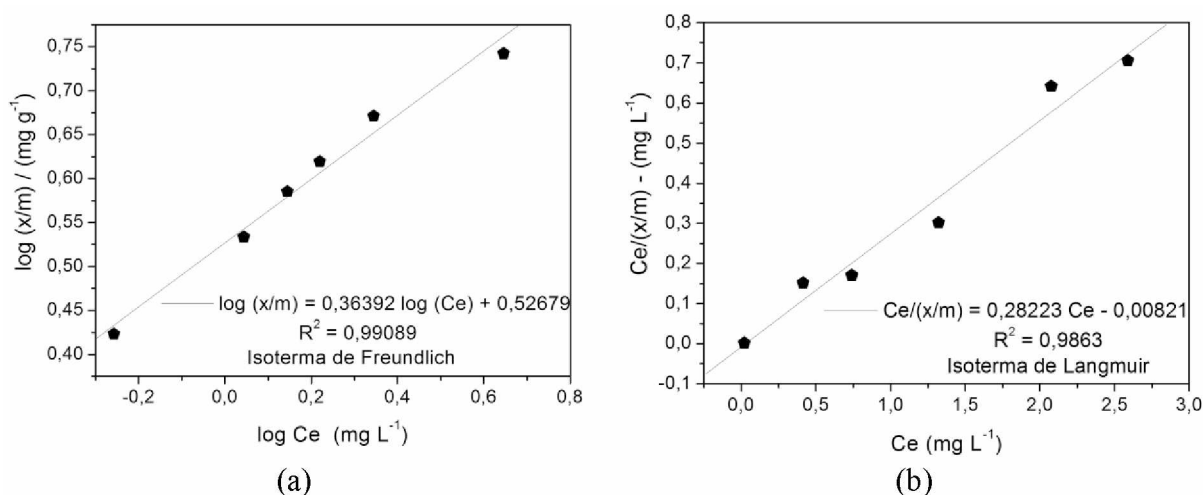
A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa a qual corresponde ao modelo de Langmuir ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida (126). Na adsorção química, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorbato é menor na quimissorção do que na fisissorção. Assim, a isoterma de Langmuir representa

simplificadamente o processo de adsorção como uma reação química entre o adsorvente e o adsorbato, e é expressa pela Equação (6), em que  $m$  é a massa do sólido (g);  $c$  é a concentração do adsorbato ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $x$  é a quantidade adsorvida (g),  $a$  é constante que está relacionada com a área do sólido, sendo uma medida da capacidade de adsorção do adsorvente para um dado adsorbato e  $b$  é a constante relacionada com a entalpia de adsorção (125).

$$\frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{(a.b)} + \frac{c}{a} \quad \text{Equação 6}$$

A fim de estabelecer o tipo de adsorção que prevalece entre o pesticida 2,4-D e o HDL, dois tipos de isotermas foram testados, os modelos descritos por Freundlich e Langmuir (Fig. 44 (a) e (b)) respectivamente. A isoterma obtida para a adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] se ajustou tanto ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,99089$ ), quanto para o modelo de Langmuir, ( $R^2 = 0,9863$ ). Isto sugere que a adsorção ocorre tanto pelo processo físico (com fracas ligações de van der waals) como pelo processo químico (ligações covalentes) entre o adsorvente e o adsorbato.

**Figura 44 – Gráficos da isoterma de adsorção do 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] seguindo o modelo de (a) Freundlich e (b) Langmuir**



Fonte: O Autor.

#### 4.13 Demais aplicações investigadas para o HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl] sintetizado neste trabalho

##### 4.13.1 Reprocessamento do material catódico para obtenção de HDL<sub>bateria</sub>(por lixiviação química).

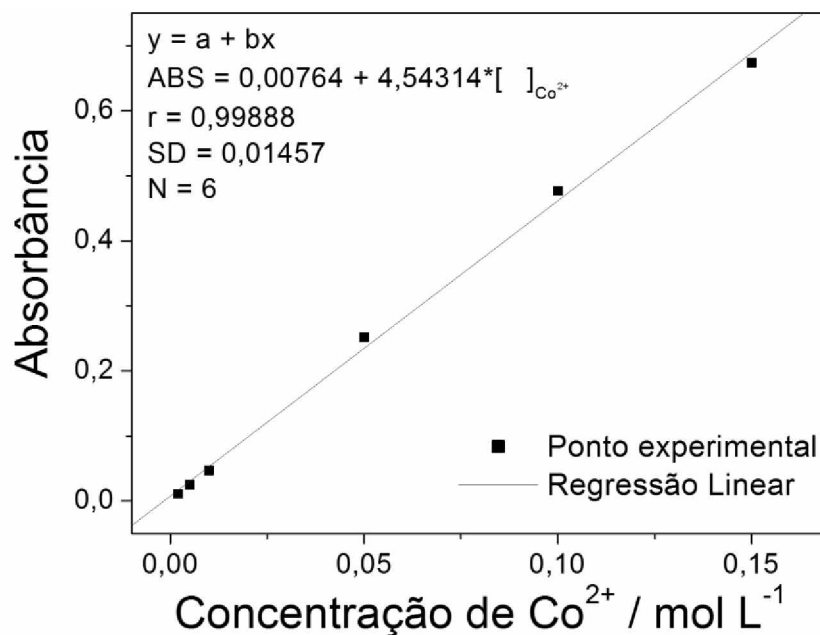
A fim de quantificar o cobalto presente nas soluções lixiviadas durante o processo de obtenção do HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl] uma curva de calibração para o cobalto foi construída através de soluções de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O pelo método de espectrofotometria UV-Vis em que ocorre a absorbância máxima do Co<sup>2+</sup> no comprimento de onda de 510 nm (127). Os dados de absorbância obtidos pelo método espectrofotométrico estão dispostos na Tabela 22.

**Tabela 22 – Relação entre as concentrações e absorbância das soluções de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.**

Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Absorbância (ABS)
0,15	0,674
0,1	0,477
0,05	0,252
0,01	0,047
0,005	0,025
0,002	0,011

A partir dos dados da Tabela 23, foi possível a construção de uma curva de calibração para a quantificação de cobalto presente nas soluções, relacionando a absorbância e a concentração das soluções permitindo assim a quantificação de cobalto, desde que para soluções diluídas e seguindo a lei de Lambert-Beer (110).A curva apresentou um comportamento linear para a faixa de concentração de 0,003 a 0,15 mol L<sup>-1</sup>, com coeficientes de correlação de 0,9972 demonstrando uma excelente relação de linearidade entre a concentração e o sinal analítico (Fig. 45).

**Figura 45 – Curva de calibração de soluções de  $\text{CoCl}_2$ .**



Fonte: O Autor.

A curva não foi construída para o alumínio, pois o cobalto é um interferente na quantificação de alumínio através de espectrofotometria UV-Vis (128). Assim, novas metodologias estão sendo estudadas para uma futura eliminação dos interferentes para quantificação de alumínio nas soluções lixiviadas.

#### ***4.13.2 Obtenção de $\text{HDL}_{\text{bateria}} [\text{Co-Al-Cl}]$ a partir do material catódico de baterias de íons lítio exauridas***

A quantificação do  $\text{Co}^{2+}$  presente na solução lixiviada de baterias íons lítio exauridas foi obtida a partir da curva de calibração realizada pelas análises espectrofotométricas de absorção de UV-visível. A razão  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  dos cátions é um fator muito importante para a síntese do  $\text{HDL}_{\text{bateria}}[\text{Co-Al-Cl}]$ . A densidade de carga tem influência direta na quantidade de ânions intercalados, uma vez que a intercalação depende da interação dos ânions com as cargas das lamelas (128). A proporção apropriada de cobalto e alumínio é de 2:1 em unidades de concentração. Assim, conhecendo a concentração de cobalto e respeitando esta estequiometria, adicionou-se à essa solução de cobalto uma outra de sal de alumínio, visando a preparação da solução de partida na proporção exigida para a síntese do  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$ .

Em seguida, as soluções resultantes foram submetidas ao método de síntese de coprecipitação em pH constante ( $\text{pH } 8 \pm 0,5$ ). O método consistiu em adicionar 50 mL de



solução de cloreto de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e de manter o pH constante em  $8 \pm 0,5$  da solução resultante do processo de lixiviação química, com a adição da solução aquosa de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  hidróxido de sódio.

A utilização do cloreto de sódio durante a co-precipitação foi necessária para que houvesse um ânion solvatado intercalador durante a formação das lamelas dos hidróxidos duplos lamelares. O ânion intercalador é necessário para que a estrutura do material formado encontre uma maior estabilidade, ou seja, a eletroneutralidade das camadas seja mantida, pois a carga negativa faz com que as cargas positivas provenientes das espécies  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  sejam parcialmente neutralizadas, ocorrendo o empilhamento sucessivo das camadas constituídas  $[\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]$ , sendo o x a razão molar entre o  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e o valor ideal apresentando anteriormente sendo de 2:1.

O processo co-precipitação foi acompanhado pela formação de precipitado a partir da solução proveniente do processo de lixiviação química. Observa-se na Fig. 46 (a), uma diferença entre as colorações dos precipitados formados, isso pode estar associado a diversos fatores como a proporção estequiométrica entre o alumínio e o cobalto, a capacidade do processo lixiviativo de oxidar o cobalto e alumínio à íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ .

Posteriormente, o precipitado do HDL<sub>bateria</sub> de [Co-Al-Cl] obtido a partir do material catódico de baterias de íons lítio, formado, foi filtrado à vácuo e deixado secar ao ar, conforme mostrado na Fig. 46 (a) e (b).

**Figura 46 – Fotos dos precipitados de HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] obtido a partir do material catódico de baterias de íons lítio (a) recém filtrados e (b) após a secagem.**

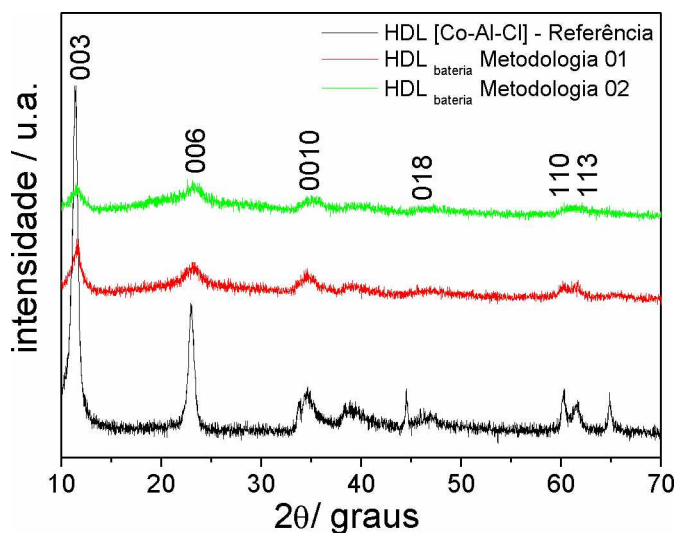


Fonte: FAUSTINO (129).

Na Fig. 46 (a), observa-se que ao atingir o pH  $8 \pm 0,5$  o material ao ser recém filtrado possui uma coloração diferente do material final obtido após a secagem Fig. 46 (b). Essa variação pode estar associada ao grau de hidratação interlamelar do material.

Após a obtenção dos materiais, estes foram caracterizados por DRX e comparados com o do HDL [Co-Al-Cl] obtido pelo método de síntese de co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$  adotado como referência neste estudo (com estrutura tipo hidrotalcita) e os demais HDL obtidos pela metodologia 01 (contendo folha alumínio e  $\text{LiCoO}_2$ ), e metodologia 02 (contendo  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{LiCoO}_2$ ). Os difratogramas de raios-X dos HDL<sub>bateria</sub> podem ser observados na Fig. 47.

**Figura 47 – DRX do HDL sintetizado por co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$  (referência) e os HDL<sub>bateria</sub> obtidos a partir do material catódico de baterias de íons lítio, pelas metodologias 01 e 02.**



Fonte: O Autor.

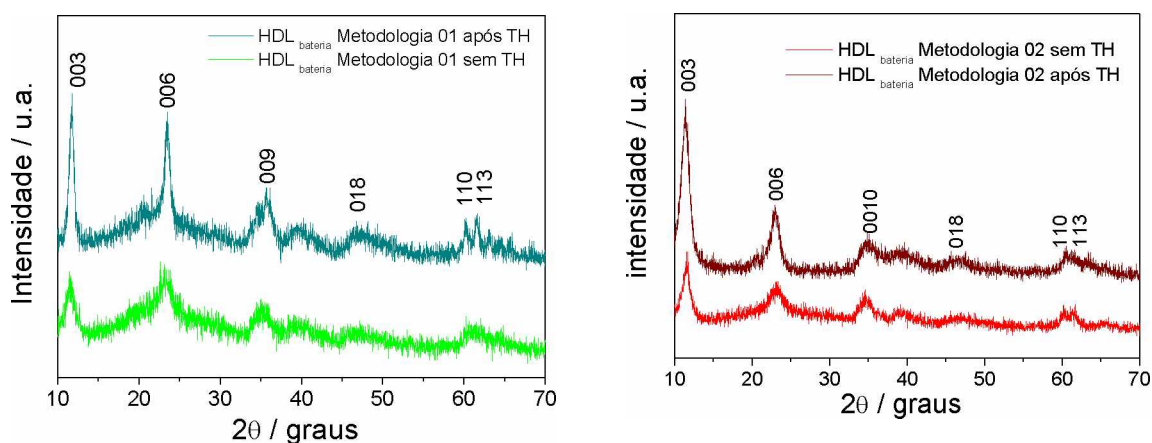
A partir dos resultados citados anteriormente, foi possível indexar a estrutura lamelar do HDL<sub>Referência</sub> [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação constante a pH  $8 \pm 0,5$  (Fig. 47). Os HDL<sub>bateria</sub> sintetizados a partir do material catódico de baterias de íons lítio apresentaram os mesmos picos de difração característicos nos mesmos planos cristalográficos que os considerados de referência, mas com menores intensidades, principalmente os picos de difração correspondentes aos planos 003 e 006.

O tratamento hidrotérmico é comumente aplicado após a síntese dos HDL<sub>bateria</sub>, com o intuito de melhorar a organização estrutural e pureza de fase destes materiais. Logo após a precipitação, o HDL<sub>bateria</sub> formado em suspensão foi lavado para a retirada de possíveis contaminantes, posteriormente resuspenso em solução aquosa contendo o íon interlamelar de interesse e submetido ao tratamento hidrotérmico, por um determinado tempo, à temperatura e pressão controladas (40). Então, o sólido presente em uma solução contendo o ânion de

interesse, neste caso o  $\text{Cl}^-$  em solução de pH 8, foi resuspensão. Para promover o tratamento hidrotérmico do  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$ , o tempo foi fixado em 48 h à 80 °C, baseado em trabalhos anteriores do grupo(101).

Observa-se na Fig. 48 (a) e (b), que após o período de 48h, os  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$  sintetizados pelas metodologias 01 e 02, submetidos ao tratamento hidrotérmico à 80 °C apresentaram os melhores perfis em relação aos materiais sem este tratamento, uma vez que os picos correspondentes aos planos 003 e 006 apresentaram melhor definição e maior intensidade do plano 003 em relação à do plano 006. Comparando as metodologias de síntese, observa-se que o DRX do  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$  obtido pela metodologia 02 após o tratamento hidrotérmico foi o que apresentou melhor definição dos picos de maiores intensidade do plano 003 e 006, conforme descrito na literatura para uma estrutura lamelar tipo hidrotalcita(104-106). Os picos de difração obtidos para os valores de  $2\theta$  iguais a 11,44°; 23,18° e 60,23° correspondem, respectivamente, aos planos de difração em (003), (006) e (110) e indicam que o material apresenta uma estrutura tipo hidrotalcita (JCPDS, nº 14-0191), semelhante ao material considerado referência cujas propriedades estruturais foram minuciosamente investigadas neste trabalho.

**Figura 48 – DRX do  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$  com e sem o tratamento hidrotérmico (TH) obtidos pelas metodologias: (a) metodologia 01 e (b) metodologia 02.**



Fonte: O Autor.

Os valores obtidos para os parâmetros  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$  e  $\text{volume}$  da célula unitária do  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$  [Co-Al-Cl] obtido da recuperação do material catódico da bateria exaurida por ambas as metodologias(01 e 02) apresentaram valores similares tanto para o HDL tido como referência, quanto para a hidrotalcita (Tabela 23), (JCPDS, nº 14-0191). No entanto, os valores dos parâmetros de célula unitária obtidos para o  $\text{HDL}_{\text{bateria}}$  sintetizado pela metodologia 02

foram os mais semelhantes aos da hidrotalcita e aos do HDL de referência. Portanto, concluiu-se que a metodologia 02 foi a mais adequada para a obtenção de HDL<sub>bateria</sub> a partir do material catódico de baterias celulares exauridas.

**Tabela 23 – Valores dos parâmetros  $d(003)$ ,  $a$ ,  $c$  e *volume* da célula unitária do HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl] obtido da recuperação do material catódico da bateria após tratamento hidrotérmico.**

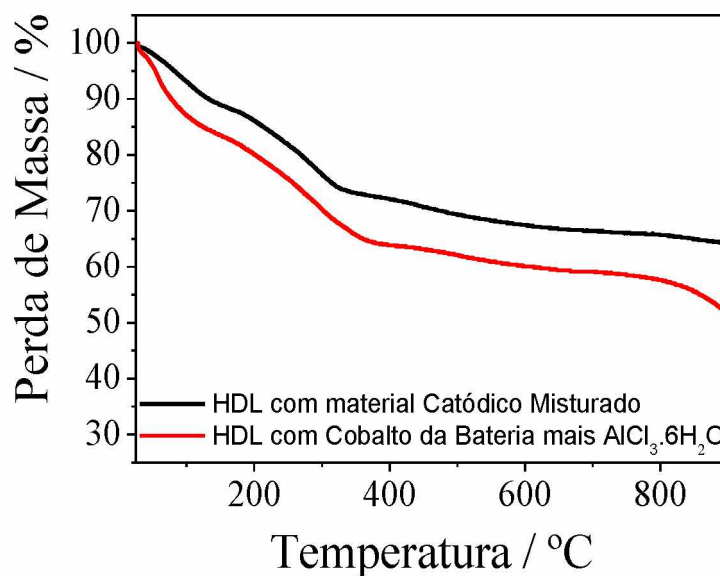
Amostra	Espaçamento <i>Basal</i> / Å $d(003)$	$a$ / Å $2 \times d(110)$	$c$ / Å $C = 3 \times d(003)$	<i>Volume</i> Å <sup>3</sup>
Hidrotalcita <i>JCPDS 14-191</i>	7,7433	3,0700	23,2300	189,60
HDL[Co-Al-Cl] - pH 8,0(referência)	7,7100	3,0704	23,1300	188,92
HDL [Co-Al-Cl] (LiCoO <sub>2</sub> e folha de alumínio) Metodologia 01	7,76655	3,07790	23,39740	191,95
HDL [Co-Al-Cl]( LiCoO <sub>2</sub> e sal de alumínio) Metodologia 02	7,72802	3,09488	23,47122	190,91

Fonte: O autor.

#### **4.13.3 Caracterização térmica dos HDL<sub>bateria</sub> obtidos a partir do material catódico de baterias de íons lítio por Análise Termogravimétrica (ATG)**

É possível observar na Fig. 49, as quatro etapas de decomposição em função da temperatura dos dois HDLs [Co-Al-Cl] sintetizados por diferentes metodologias: contendo a folha de alumínio e o LiCoO<sub>2</sub> (**metodologia 01**) e com LiCoO<sub>2</sub> e o sal de alumínio (**metodologia 02**) (Tabela 24).

**Figura 49 – Termogramas dos HDLs obtidos a partir do material catódico da bateria de íons lítio a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  em um intervalo de aquecimento de 25 à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**



Fonte: FAUSTINO (129).

**Tabela 24 – Perdas de massa com suas possíveis atribuições referentes às faixas de temperaturas. Dados retirados das curvas termogravimétricas dos HDL<sub>bateria</sub> sintetizados por: (a) metodologia 01 e (b) metodologia 02.**

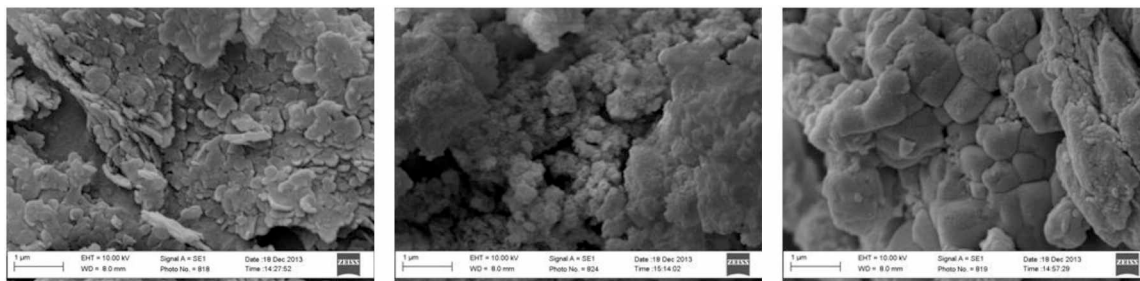
(a) Amostra - HDL <sub>bateria</sub>	Faixa de temperatura / $^{\circ}\text{C}$	Porcentagem de perda de massa / %	Atribuição
Folha de alumínio com o $\text{LiCoO}_2$ (Metodologia 01)	25,5 -100	6,96	Água adsorvida sobre a superfície do material
	100 – 190	6,20	Água interlamelar
	190 - 370	16,44	Desidroxilação das lamelas do HDL
	500 – 600	2,08	Decomposição residual das hidroxilas

	➤ 600	51,55	Formação de óxido misto de cobalto e alumínio.
(b) Amostra - HDL <sub>bateria</sub>	Faixa de temperatura / °C	Porcentagem de Perda de massa / %	Atribuição
	25,5 -100	12,98	Água adsorvida sobre a superfície do material
	100 – 190	6,06	Água interlamelar
LiCoO <sub>2</sub> e o sal de alumínio (Metodologia 02)	190 – 370	14,07	Desidroxilação das lamelas do HDL
	500 – 600	1,82	Decomposição residual das hidroxilas
	➤ 600	64,29	Formação de óxido misto de cobalto e alumínio.

#### 4.13.4 Caracterização morfológica por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

A figura 50 (a) apresenta a micrografia de MEV do HDL adotado como referência conforme resultados citados anteriormente e dos HDL<sub>bateria</sub> obtidos da precipitação da solução lixiviada da folha de alumínio triturada conjuntamente com o LiCoO<sub>2</sub> (**metodologia 01**) e do HDL<sub>bateria</sub> obtido da precipitação a partir da lixiviação do LiCoO<sub>2</sub> com adição do sal de alumínio (**metodologia 02**) Fig. 50 (b) e (c), respectivamente.

**Figura 50: Micrografias de MEV do HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl] obtido por: (a) co-precipitação em pH constante (adotado como referência); (b) trituração e lixiviação conjunta da folha de alumínio com o LiCoO<sub>2</sub> (metodologia 01) e (c) lixiviação de LiCoO<sub>2</sub> com adição de sal de alumínio (metodologia 02) em proporção estequiométrica e ampliações de 40.000x**



(a)

(b)

(c)

Fonte: O Autor.

Nas micrografias de MEV observou-se que na amostra de HDL<sub>bateria</sub> obtida da lixiviação do LiCoO<sub>2</sub> com o sal de alumínio apresenta uma estrutura com regiões onde é possível notar a sobreposição de camadas, enquanto a amostra contendo a folha de alumínio com LiCoO<sub>2</sub> apresenta uma morfologia compacta. Cabe ressaltar que a quantidade de alumínio presente durante o processo de obtenção dos HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl] é importante, pois este fator influencia significativamente a estrutura do material obtido, tendo em vista a análise do estudo da influência da razão molar entre  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  na estrutura do HDL [Co-Al-Cl] apresentado anteriormente.

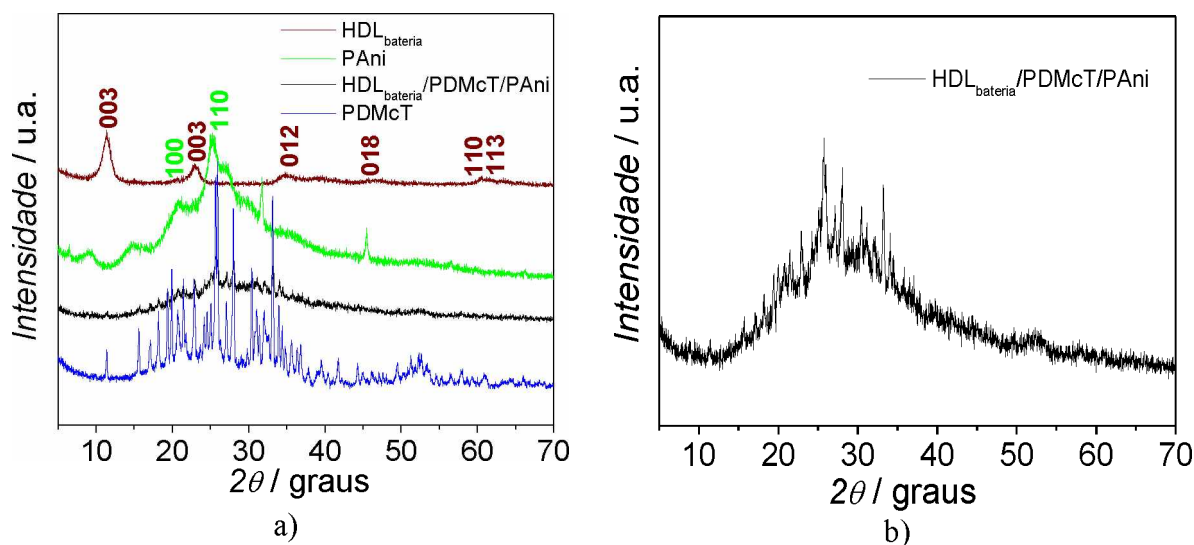
#### ***4.13.5 Síntese e caracterização do compósitoternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMCT/PAni visando a aplicação como eletrodos***

Na síntese do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni, pretendemos obter a associação da PAni ao HDL<sub>bateria</sub> (obtido a partir do material catódico) por intermédio do PDMcT para a obtenção de compósitos resultantes com maior intensificação das propriedades eletroquímicas.

A partir dos resultados citados anteriormente, foi possível indexar a estrutura lamelar ao HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a  $pH 8 \pm 0,5$  (Fig. 51 (a)). O difratograma da PAni (Fig. 51 (a)) apresentou o pico atribuído à reflexão (110) sendo mais intenso do que o correspondente à reflexão (100) reflexões referentes ao ângulo de inclinação do anel e à distância Cl-N(129). Nota-se que o difratograma de raios-x do compósito ternário Fig. 51 (b), não apresentou picos de difração característicos de apenas um constituinte, indicando que o comportamento amorfo da PAni, possivelmente tenha ocultado a coexistência dos picos de difração do PDMcT e do HDL<sub>bateria</sub>(130).



**Figura 51: (a) Difratomogramas de raios-x de amostras de HDL<sub>bateria</sub>, PDMcT, PAni, e HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni e (b) ampliação do DRX do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni.**

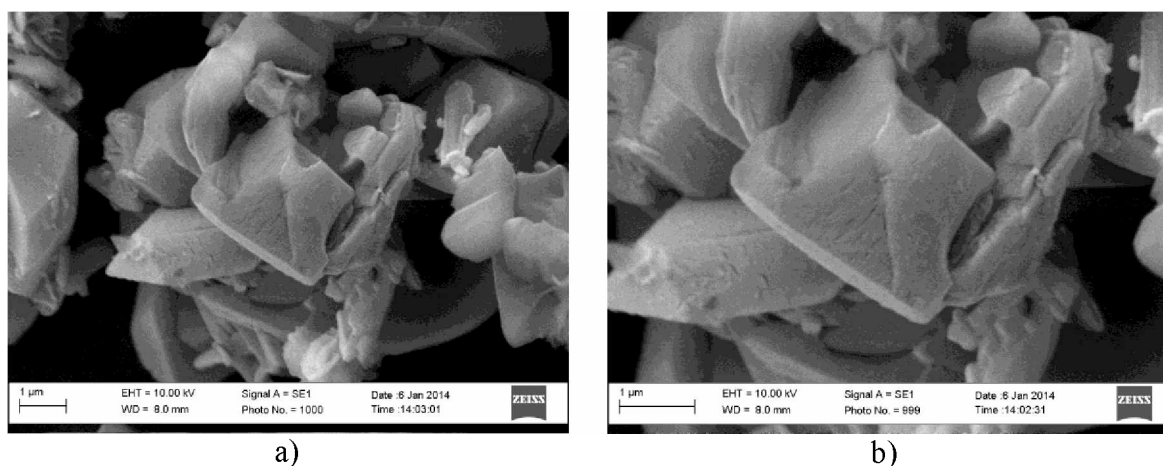


Fonte: O Autor.

#### 4.13.6 Caracterização morfológica do PDMcT, PAni, e HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni

Caracterizou-se a morfologia do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni e de seus materiais constituintes: HDL<sub>bateria</sub>, PDMcT e PAni por MEV. A morfologia do HDL HDL<sub>bateria</sub>, conforme já citada anteriormente, apresenta morfologia compacta com um formato irregular (Fig. 50 (b) e (c)). Observa-se na micrografia de MEV do PDMcT da Fig. 52 (a) e (b) que este apresenta uma morfologia cristalina e compacta, estando condizendo com aquela obtida por(131).

**Figura 52 – Micrografias de MEV do PDMcT a) ampliação de 25000 vezes e b) ampliação de 40000 vezes.**

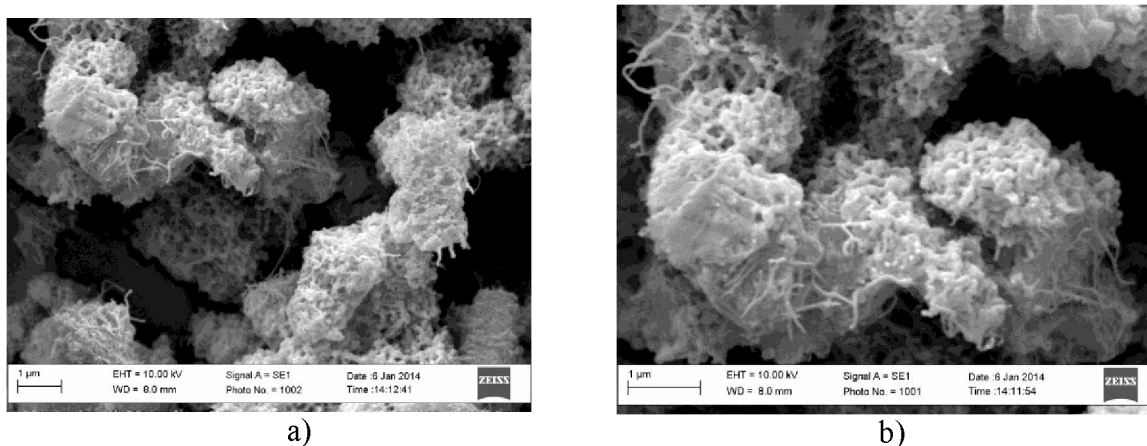


Fonte: O Autor.



Observa-se na micrografia de MEV da Fig. 53 (a) e (b) que a PANi apresenta uma morfologia porosa e com formação de nanofibras, similar a obtida por KANER e colaboradores (132).

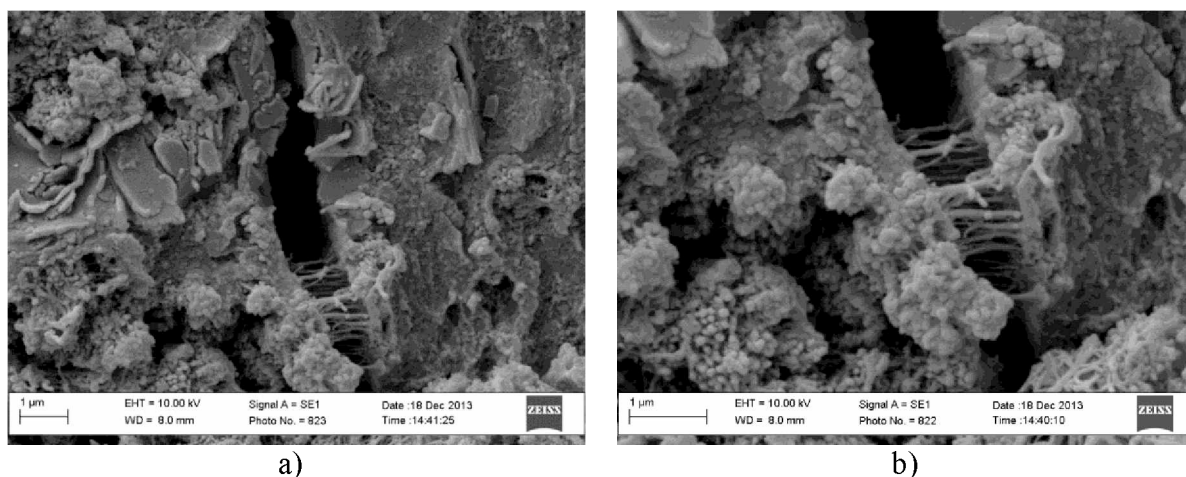
**Figura 53 – Micrografias de MEV da PANi a) ampliação de 25000 vezes e b) ampliação de 40000 vezes.**



Fonte: O Autor.

Observa-se nas micrografias de MEV do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni, apresenta um grande número de cristalitos compactos de diversas formas característicos do PDMcT e nanofibras de polianilina indicando uma associação entre os diferentes constituintes do compósito como pode ser observado na Fig. 54 (a) e (b).

**Figura 54 – Micrografias de MEV do compósito de HDL/PDMcT/PAni a) ampliação de 25000 vezes e b) ampliação de 40000x**



Fonte: O Autor.

#### ***4.13.7 Caracterização térmica dos materiais por Análise Termogravimétrica (ATG)***

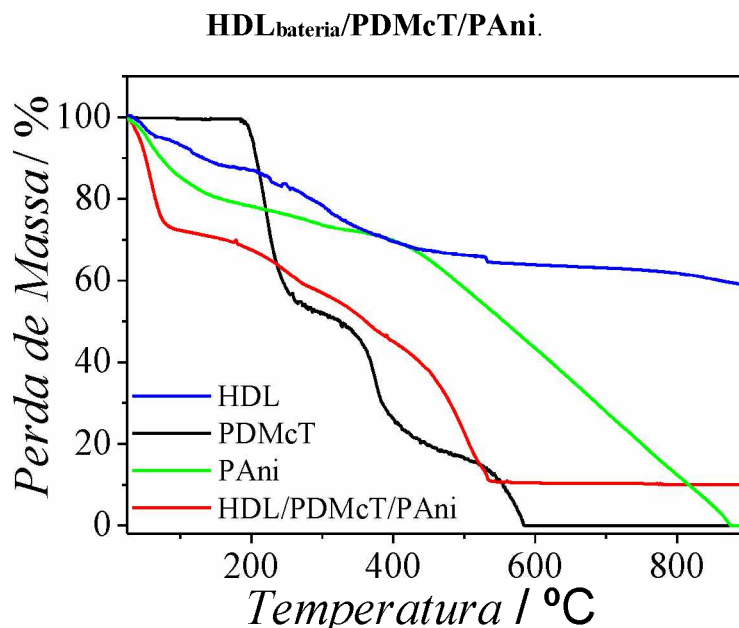
Observam-se na Fig. 55 as etapas de decomposição dos HDL<sub>bateria</sub> como já apresentado anteriormente a ATG da relação de perda de massa em função do aumento da temperatura indicando as perdas de massas em patamares característicos de uma estrutura tipo hidrotalcita.(133).

Quando analisamos as curvas ATG da Fig. 55 da polianilina há uma perda de massa de 15,2% a 25,5 °C à aproximadamente 100 °C que pode ser atribuída às moléculas de água fortemente ligadas ao polímero e que provavelmente não tenham sido removidas. A perda de massa de 5,9% a 190 °C foi atribuída à presença dos dopantes. A última perda de massa  $\approx 72,1\%$  observada nesta curva termogravimétrica é referente à decomposição total da polianilina em 345-900 °C (134).

Para o PDMcT há primeiramente uma perda de massa de 42,1 % na região de 150-250 °C correspondente à decomposição do polímero a oligômeros e uma outra a 23,4 % na região de 310 – 390 °C devido à decomposição do oligômero a dímeros e a última perda de 7,3 % na região de 560-570 °C atribuída à decomposição do PDMcT(135).

Para o compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni, há uma perda de massa de 27,3% de 25,5° até aproximadamente a 100 °C atribuída às moléculas de água e uma perda de 7,6 % na região de 150-250 °C correspondente devido à decomposição dos oligômeros e no intervalo 310 – 390 °C (10,1%) atribuída à decomposição de PAni e a última perda de 35,02 % em temperaturas superiores a 550 °C atribuída à decomposição do PDMcT, e uma massa residual de 10,3% correspondente a formação do óxido misto de Co e Al do HDL<sub>bateria</sub> (Fig. 55). Comparando o ATG do compósito ternário com os da PAni e do PDMcT podemos inferir que houve um aumento da estabilidade térmica.

**Figura 55 – Curvas termogravimétricas do HDL, PDMcT, PAni e do compósito**



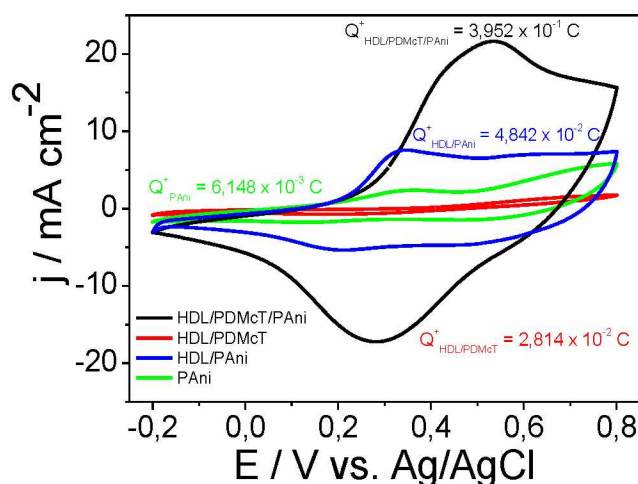
Fonte: O Autor.

#### **4.13.8 Caracterização eletroquímica materiais por Voltametria Cíclica (VC)**

No voltamograma cíclico da PAni (Fig. 56) observa-se pico de oxidação a 0,34 V vs. Ag/AgCl correspondente à oxidação da polianilina, ou seja, a transição da leucoesmeraldina (forma isolante) à esmeraldina (forma condutora) e um pico de redução a 0,11 V vs. Ag/AgCl correspondente à transição de esmeraldina (forma condutora) a leucoesmeraldina (forma isolante). Na VC do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PAni observa-se um aumento da densidade de corrente e consequentemente da carga anódica ( $4,8 \times 10^{-2}$  C) quando comparado àquela obtida para a PAni ( $6,1 \times 10^{-3}$  C). Em seguida, realizou-se a caracterização eletroquímica do compósito ternário para avaliar a influência do PDMcT nas propriedades eletroquímicas do compósito. A VC do compósito ternário apresentou um aumento significativo de carga anódica ( $3,6 \times 10^{-1}$  C) quando comparada com aquela obtida para o compósito HDL<sub>bateria</sub>/PAni ( $4,8 \times 10^{-2}$  C) (Fig. 52) e a presença de dois picos de corrente: uma de oxidação a 0,53 V e outra de redução a 0,28 V vs. Ag/AgCl correspondentes às formas esmeraldina e leucoesmeraldina, respectivamente. Após a adição PDMcT ao compósito binário houve um aumento significativo da densidade de corrente e consequentemente da carga anódica ( $3,6 \times 10^{-1}$  C), indicando uma intensificação eletroquímica nas propriedades do compósito. No voltamograma cíclico do compósito ternário há picos de oxidação/redução característicos da polianilina: pico catódico a 0,52 V vs. Ag/AgCl e o pico anódico a 0,27 V vs. Ag/AgCl,

indicando a presença de polianilina nos compósitos HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT como pode ser observado no MEV da Fig. 54.

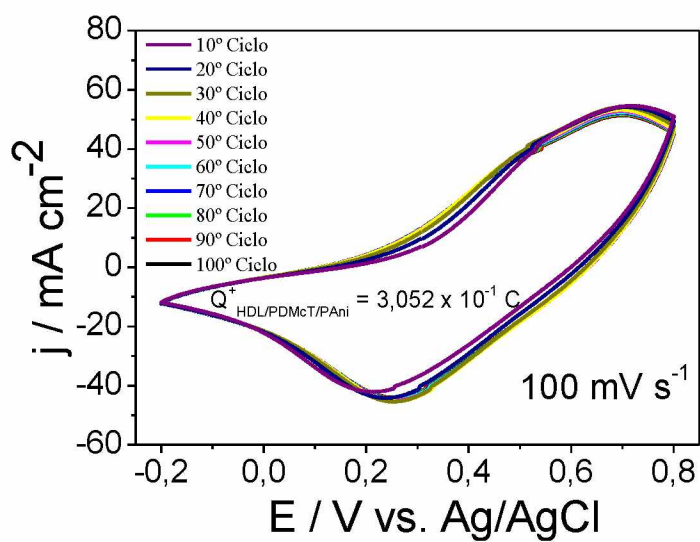
**Figura 56 – (a) Voltamogramas cíclicos da PAni, HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT, HDL<sub>bateria</sub>/PAni e HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni a 5 mV s<sup>-1</sup> após 05 ciclos voltamétricos em 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl e 3 mol L<sup>-1</sup> de NaCl**



Fonte: O Autor.

Nos voltamogramas cíclicos do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni correspondentes aos teste de estabilidade eletroquímica nota-se que os valores de densidade de corrente e consequentemente a carga anódica ( $3,05 \times 10^{-1}$  C) se mantiveram praticamente constantes após 100 ciclos, indicando uma boa estabilidade eletroquímica (Fig. 57). Além disso, observa-se nestes mesmos voltamogramas cíclicos que o comportamento faradaico prevalece ao capacitivo. A caracterização eletroquímica se faz necessária para verificar se a polianilina está na sua forma condutora (esmeraldina) (0,34 V vs. Ag/AgCl), indicando uma possível aplicação deste material como catodo em baterias secundárias. Porém, testes de carga e descarga deverão ser realizados para comprovar essa suposição.

**Figura 57 – Voltamogramas cíclicos correspondentes à estabilidade eletroquímica do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni em 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl e 3 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, a 25 mV s<sup>-1</sup> após 100 ciclos voltamétricos.**



Fonte: O Autor.

## CONCLUSÕES

A partir dos DRXs dos HDLs verificou-se que maiores razões molares de cátions metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  provocam uma diminuição da intensidade dos picos de difração em virtude da alta densidade dos octaedros de  $\text{Co}^{2+}$  na camada interlamelar. A amostra de HDL com razão molar de 2:1 apresentou picos de difração bem definidos e característicos da estrutura tipo hidrotalcita. Em ambos os DRXs de HDLs de  $[\text{Co-Fe-Cl}]$  e  $[\text{Co-Al-Cl}]$  obteve-se uma única fase de estrutura tipo hidrotalcita. A única diferença obtida nos difratogramas foi um ligeiro deslocamento dos picos de difração correspondentes aos planos (110) e (113) que estão relacionados aos diferentes raios iônicos do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Al}^{3+}$ . Nas micrografias de MEV o HDL  $[\text{Co-Al-Cl}]$  apresentou tamanhos de partículas menores com formatos irregulares e mais aglomeradas do que as do HDL  $[\text{Co-Fe-Cl}]$ . Já no estudo da influência dos aniões ( $\text{Cl}^- / \text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ ) na estrutura dos HDLs de  $[\text{Co-Al}]$ , observou-se nos DRXs que independente da composição do sistema utilizada obteve-se uma única fase do material com estrutura tipo hidrotalcita. O HDL de  $[\text{Co-Al-SO}_4]$  apresentou o menor valor de espaçamento basal ( $d(003)$ ) em virtude da sua força de ligação ser mais forte do que àquelas obtidas para os íons monovalentes ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ).

O HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$  sintetizado por co-precipitação a pH constante  $7 \pm 0,5$  apresentou uma quantidade adicional de picos de difração, indicando uma mistura de fases. Já os HDLs sintetizados nos pHs constantes  $8 \pm 0,5$  e  $9 \pm 0,5$  mostraram picos de difração bem definidos com reflexões 006, 018 e 110, podendo ser indexados à estrutura lamelar tipo hidrotalcita.

A partir do software livre Fullprof foi possível calcular o valor de  $d$  (plano 003) para os HDLs sintetizados a pH  $8 \pm 0,5$  e  $9 \pm 0,5$ . Os valores  $d(003)$  encontrados foram de 7,71 Å e 7,98 Å, respectivamente. Entre os dois pHs investigados, o HDL sintetizado a pH 8 foi o que apresentou o menor valor da distância interlamelar (7,7100 Å), e a maior pureza de fase. Além disso, esses HDLs apresentaram uma superfície constituída de placas sobrepostas com um formato irregular, típico de material com estrutura lamelar.

O difratograma de raios-x do HDL obtido pelo método de co-precipitação a pH constante foi o que apresentou a menor oscilação e melhor ajuste entre os dados teóricos e experimentais quando comparado com os difratogramas dos HDLs obtidos pelos demais métodos (co-precipitação a pH variável e hidrólise da ureia). Portanto, o refinamento Rietveld da amostra de HDL  $[\text{Co-Al-Cl}]$  a pH constante  $8 \pm 0,5$  foi bem sucedido e o que mais se assemelhou aos parâmetros de célula unitária da hidrotalcita.

Nos testes de adsorção do 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl], o pH da solução foi mantido abaixo do  $pH_{PCZ}(5,99)$  (predomínio do comportamento catiônico do HDL) para garantir uma maior eficácia da adsorção do herbicida aniônico 2,4-D.

A partir dos resultados obtidos da triagem foi construído o gráfico de Pareto, o qual sugeriu que o fator que mais influenciou na remoção do herbicida 2,4-D foi a massa do HDL, seguida da concentração de 2,4-D e do pH do meio. Então, os melhores resultados de remoção foram obtidos com massa de 150 mg de HDL, e concentração de 2,4-D de  $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$  e pH 3. Ademais, a superfície de resposta obtida a partir dos resultados do CCD tem uma equação quadrática que representa as condições do processo de adsorção otimizadas nas condições de  $0,066 \text{ mmol L}^{-1}$  de 2,4-D, 167 mg de HDL [Co-Al-Cl] e pH 4. Quanto à caracterização do tipo de adsorção, a isoterma obtida para a adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] se ajustou tanto ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,99089$ ), quanto para o modelo de Langmuir, ( $R^2 = 0,9863$ ), sugerindo que a adsorção ocorre tanto pelo processo físico como pelo processo químico.

O HDL<sub>bateria</sub> [Co-Al-Cl] obtido a partir do material catódico de baterias de íons lítio exauridas pelo método de co-precipitação a pH constante  $8 \pm 0,5$  apresentou estrutura tipo hidrotalcita. A partir dos resultados de DRX pode-se observar que os HDL<sub>bateria</sub> após o tratamento hidrotérmico apresentaram picos de difração mais bem definidos podendo indexá-los à estrutura tipo hidrotalcita. Portanto, o HDL<sub>bateria</sub> obtido a partir do material catódico de baterias de íons lítio exauridas pela metodologia 02 este foi utilizado na síntese do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni.

A síntese química de materiais híbridos condutores foi realizada tendo como agente ponte organotiól, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol entre o HDL<sub>bateria</sub>[Co-Al-Cl] e a polianilina. No DRX do compósito ternário, a amorficidade da PAni ocultou os picos de difração característicos do PDMcT e do HDL<sub>bateria</sub>. A partir das micrografias de MEV observou-se que o compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni, apresenta um grande número de cristalitos compactos de diversas formas característicos do PDMcT e nanofibras de polianilina indicando à associação entre os diferentes constituintes. Os voltamogramas cíclicos do compósito ternário HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni apresentaram um perfil voltamétrico característico da polianilina, no entanto, com maiores valores de densidade de corrente, indicando uma intensificação das propriedades eletroquímicas do compósito resultante. Ademais, nos voltamogramas cíclicos do compósito HDL<sub>bateria</sub>/PDMcT/PAni correspondentes aos testes de estabilidade eletroquímica nota-se que os valores de densidade de corrente e consequentemente a carga anódica ( $3,05 \times 10^{-1} \text{ C}$ ) se mantiveram praticamente constantes após 100 ciclos, indicando uma

boa estabilidade eletroquímica do composto ternário, indicando uma possível aplicação deste material como catodo em baterias secundárias. Porém, testes de carga e descarga deverão ser realizados para comprovar essa suposição. Concluiu-se que o HDL<sub>bateria</sub> é promissor para diversas aplicações, dentre elas: a adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos e eletrodos de dispositivos de energia.



## REFERÊNCIAS

- [1] FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1089-1093, mar. 2011.
- [2] SHREVE, N. R.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977. 732 p.
- [3] BARNABAS, M. J. et al. Highly efficient and selective adsorption of  $\text{In}^{3+}$  on pristine Zn/Al layered double hydroxide (Zn/Al-LDH) from aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 233, p. 133–142, Oct. 2016.
- [4] MOSTAFA, M. S. et al. Water decontamination via the removal of Pb (II) using a new generation of highly energetic surface nano-material:  $\text{Co}^{+2}\text{Mo}^{+6}$  LDH. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 461, p. 261–272, Sept. 2016.
- [5] XINHONG Q. et al. Sorption of  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$  on calcined LDHs including different divalent metals. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 445, p. 183 – 194, Jan. 2015.
- [6] SUN, Y. et al. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 349, p. 897–903, May. 2015.
- [7] XU, Y. et al. Synchronous cyanide purification with metals removal in the co-treatment of Zn–CN and Ni electroplating wastewaters via the  $\text{Ni}^{2+}$ -assisted precipitation of LDH. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 145, p. 92–97, Mar. 2015.
- [8] MA, W. et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound. **Desalination**, Amsterdam, v. 268, p. 20–26, Mar. 2011.
- [9] CHAARA, D. et al. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 50, p. 292–298, Nov. 2010.
- [10] LV, L. et al. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl- $\text{NO}_3$  layered double hydroxides as anion-exchanger. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, p. 1444–1449, jan. 2009.
- [11] PERGHER, S. B. C. et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 5, p. 1077-1081, Jul. 2007.
- [12] BRUNA, F. et al. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 33, p. 116–124, July. 2006.
- [13] ZHU, M. X. et al. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 120, p. 163–171, Apr. 2005.

- [14] OLIVEIRA-SILVA, J. J. et al. Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 130, fev. 2001.
- [15] PAVAN, P. C.; CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Sorption of Anionic Surfactants on Layered Double Hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 229, p. 346–352, Sept. 2000.
- [16] PAVAN, P. C.; GOMES, G. A.; VALIM, J. B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 21, p. 659-665, May. 1998.
- [17] MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 330, p. 303-309, Feb. 2009.
- [18] ARIZAGA, G.G.C., SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F. Layered hydroxide slats: synthesis, properties and potential applications, **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 178, p. 1143-1162, June. 2007.
- [19] CURSINO, A. C. T.; **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [20] ARIZAGA, G. G. C. et al. Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 320, p. 168-176, Apr. 2008.
- [21] CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v.11, p.173-301, Jan. 1992.
- [22] CARDOSO, W. S.; GUSHIKEM, Y. Preparação de compostos lamelares: Síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**. São Paulo, v. 28, p. 723-726, jul. /ago. 2005
- [23] LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 65, p. 553 - 563, Mar. 2004.
- [24] WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2004. 566 p.
- [25] RADHA A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. Disorder in layered hydroxides: synthesis and DiffaX simulation studies of Mg(OH)<sub>2</sub>, **Materials Research Bulletin**, New York, v. 38, p. 731 - 740, Apr.2003.
- [26] CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, p. 85-93. jan./mar. 2011.

- [27] DOMÉNECH, A. et al. Solid-state electrochemistry of LDH-supported polyaniline hybrid inorganic-organic material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 624, p. 275-286. Dec. 2008.
- [28] SCHOLLHOM, R. Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials. **Chemistry of Materials**, Whashington, v. 8, p. 1747, Aug. 1996.
- [29] RODRIGUES, J. C.; **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [30] VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, Shanghai, v. 41, p. 53-71. May. 1998.
- [31] MIYATA, S. Anion Exchange Properties Of Hydrotalcite-like Compounds. **Clays and clay minerals**. New York, v. 31, p. 305. 1983.
- [32] REIS, M. J. dos. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- [33] CAVANI, F.; TRIFFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v. 11, n. 2, p. 173, Dec. 1991.
- [34] REIS, M. J. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.
- [35] NAIME FILHO, J. F. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- [36] TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. **Cattech**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 206-217, Dec. 2003.
- [37] AMINOFF, G.; BROOME, B. Contribution to the knowledge of the mineral pyroaurite. **Kungl. Svenska. Vetenskaps Handel**, v. 3, p. 23 – 37, 1930.
- [38] SILVÉRIO, F. **Preparação e caracterização de materiais híbridos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e siliconas aniônicas**. 2009. 131 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- [39] CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 11, p. 64-70, Jan./Feb. 2000.
- [40] DE ROY, A. et al. Anionic clays: Trends in pillaring chemistry. **Synthesis of microporous materials**, New York, p. 69 – 108, Nov. 1992.

- [41] CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- [42] TRONTO, J. et al. Organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods. **Molecular Crystals and liquid Crystals**. London, v. 356, p. 227-237, Sept. 2001.
- [43] CHVÁTAL, M. **Mineralogia para principiantes – Cristalografia**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 2007. 232 p.
- [44] ZENG, S. et al. Sand flower layered double hydroxides synthesized by co-precipitation for CO<sub>2</sub> capture: Morphology evolution mechanism, agitation effect and stability. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 140, p. 159-167, June. 2013.
- [45] BIALAS, A. et al. Hydrotalcite-derived cobalt–aluminum mixed oxide catalysts for toluene combustion. **Applied Surface Science**, Amsterdam v. 362, p. 297–303, Jan. 2016.
- [46] TAO, Y. et al. Nickel/cobalt layered double hydroxide hollow microspheres with hydrangea-like morphology for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, New York, v. 152, p. 530-537, Jan. 2015.
- [47] LAI, F. et al. Controllable preparation of multi-dimensional hybrid materials of nickel-cobalt layered double hydroxide nanorods/nanosheets on electrospun carbon nanofibers for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, New York, v. 74, p. 456-463, Aug. 2015.
- [48] CUNHA, B. N.; SÁ, F. P.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>). **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 215–216, p. 122-127, Jan. 2013.
- [49] LIN, Q. et al. Facile synthesis of pyroaurite-type Co–Fe layered double hydroxides for anionic dye adsorbents. **Micro & Nano Letters**; Berlin, v. 7, n. 1, p. 476-479. May. 2012.
- [50] ZHANG, X. et al. Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system. **Water Research**; v. 96, p. 280-291, 2016.
- [51] WU, Y. et al. Effective removal of pyrophosphate by Ca–Fe–LDH and its mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 179, p. 72–79, Jan. 2012.
- [52] KAMEDA, T. et al. Removal of SO<sub>2</sub> with a [Mg–Al] oxide slurry via reconstruction of a Mg–Al layered double hydroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 88, n. 1, p. 250–254, June. 2012.
- [53] KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T., Ni–Al layered double hydroxides modified with citrate, malate, and tartrate: Preparation by coprecipitation and uptake of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 72, n. 06, p. 846-841, June. 2011.

- [54] MA, W. et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound. **Desalination**, Amsterdam, n. 268, p. 20–26, Mar. 2011.
- [55] CHU, W.; MA, C.W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, New York, v. 34, p. 3153-3160, Aug. 2000.
- [56] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, jun. 2002.
- [57] KASPRZYK-HORDERN, B.; ZRÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 46, p. 639, Dec. 2003.
- [58] TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, New York, 4<sup>o</sup> ed., Metcalf and Eddy Inc. 2003. 1819 p.
- [59] FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, New York, v. 30, n. 7, p. 953-971, Sept. 2004.
- [60] GREENE, R. P; POHANISH, S. A. **Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals**. New York: William Andrew, 2005. 1189 p.
- [61] AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). **Caderno de Pesquisa**, Santa Cruz do Sul, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan. 2002.
- [62] CHAPARADZA, A; HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 363, p. 92 – 97, Nov. 2011.
- [63] NEJATI, K.; DAVARY, S.; SAATI, M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 280, p. 67-73, Apr. 2013.
- [64] CHAO, Y. F.; CHEN, P. C.; WANG, S. L. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer density. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 40, p. 193 – 200, June. 2008.
- [65] LEGROURI, A. et al. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water Research**, New York, v. 39, p. 3441–3448, Sept. 2005.
- [66] CAMPOS, S X.; VIEIRA, E. M. Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.4, p. 529-532, jul. 2002.
- [67] SILVERMAN, J. HowStuffWorks - **Como funcionava o agente laranja**. Disponível em <<http://ciencia.hsw.uol.com.br/herbicida-agente-laranja.htm>> acesso 5 de set. 2016.

- [68] SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; PÉREZ, S.; TADEO, J. L. Determination of phenoxy ester herbicides by gas and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 522, p. 235-240, Aug. 1991.
- [69] CERDEIRA, A. L.; et al. Metodologia analítica de resíduo do herbicida 2,4-d (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) em amostras de água em área de cultivo de cana-de-açúcar. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 99-110, dec. 2002.
- [70] CARNEY, M. European drinking water standards. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 83, p. 48-55, June. 1991.
- [71] WALKER, A. E.; HOLMAN, R. E.; LEIDY, R. B. Elisa and GC/MS analysis of pesticide residues in North Carolina. **Journal of the American Water Resources Association**, New York, v. 36, p. 67-74, Feb. 2000.
- [72] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Portaria N° 518 de 25 de Março de 2004**. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf)>. Acesso em: 5 set. 2016.
- [73] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução n° 396 de 03 de Abril de 1998**. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA\\_RES\\_CONS\\_2008\\_396.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf)> Acesso em: 05 de set. 2016.
- [74] SMITH, W.F., HSHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Brasil, Bookman, 2010. 734 p. Versão portuguesa do original inglês.
- [75] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 28, n. 1, p. 1-63, 2000.
- [76] VILELA, S.O. et al. Compósito condutor de polianilina/argila: obtenção e caracterização, **Anais do 17º CBECIMat**, 2006.
- [77] DOMÉNECH, A. et al. Solid-state electrochemistry of LDH-supported polyaniline hybrid inorganic-organic material. **Espanha**, v. 624, p. 275-286. 2008.
- [78] TRONTO, J. et al. New layered double hydroxides intercalated with substituted pyrroles. 1. In situ polymerization of 4-(1H-pyrrol-1-yl) benzoate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 67, p. 968 - 972, May-June. 2006.
- [79] COSTA, F.R. et al. Nanocomposites based on polyethylene and [Mg-Al] layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization. **Polymer**. v.46, p. 4447-4453, 2005.
- [80] KIYA, Y. et al. Elucidation of the redox behavior of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMcT) at poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-modified electrodes and application of the DMcT-PEDOT composite cathodes to lithium/lithium ion batteries. **Langmuir**. v. 25. p. 10554 – 10563, dec. 2006.

- [81] CHI, T. et al. Synthesis and electrochemical performance of hierarchically porous carbon-supported PDMcT–PANI composite for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**. v. 96, p. 206– 213, Abr. 2013.
- [82] EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION (EPBA). **Iniciatives**. Disponível em <<http://www.epbaeurope.net/epbainit.html>> acesso 17 de fev. 2016.
- [83] PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. **Cerâmica**. v. 54, n. 330, 2008.
- [84] LUPI, C.; PASQUALI, M.; DELL'ERA, A. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. **Waste Management**. v. 25, p. 215, 2005.
- [85] DAMASCENO, E. C. Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia. **Centro de Tecnologia Mineral-CETEM**. 2006.
- [86] RESOLUÇÃO CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso 18 de janeiro 2016.
- [87] RESOLUÇÃO CONAMA n° 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso 19 de março 2016.
- [88] RESOLUÇÃO CONAMA n° 396, de 03 de abril de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso 05 de maio de 2016.
- [89] RESOLUÇÃO CONAMA n° 257, de 30 de junho de 1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25799.html>>. Acesso 02 de abril de 2016.
- [90] RESOLUÇÃO CONAMA n° 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA\\_RES\\_CONS\\_2008\\_401.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_401.pdf)>acesso 06 de mar. 2016.
- [91] ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of nickel-cadmium batteries using coal as reducing. **Journal of Power Sources**. v. 157, p. 600-604, 2006.
- [92] GRUNKRAUT, M. 2013. Pilhas e Baterias. Disponível em: <[http://www.coopermiti.com.br/coopermiti\\_admin/pdfs/9e05fe429f0156e01a8554c828f30493.pdf](http://www.coopermiti.com.br/coopermiti_admin/pdfs/9e05fe429f0156e01a8554c828f30493.pdf)>. Acesso em 13 de nov 2016.
- [93] CALGARO, C. O.; et al. Recuperação de cobalto de baterias íon-lítio através de lixiviação ácida e eletro-obtenção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental REGET/UFSM**. v. 5, n° 5, p.867-874, 2012.
- [94] PROVAZI, K. et al. Electrochemical study of metals recovery from spent batteries. **Metallurgy and Materials**. v. 65 n° 3, p.335-341, jul.2012.
- [95] SANTOS, V. E. O.; et al. Método hidrometalúrgico para reciclagem de metais terras raras, cobalto, níquel, ferro e manganês de eletrodos negativos de baterias exauridas de Ni-MH de telefone celular. **Química Nova**, v. 37, n°1, p. 22-26, 2014.

- [96] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. Copenhagen, v. 2, n. 2, p.65 – 71, June, 1969.
- [97]REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illionis,Chicago, 2004.
- [98] BRINDLEY, G. W. AND KIKKAWA, S. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates:**American Mineralogist**. v. 64. p. 836-843. 1979.
- [99] FRACCAROLLO, A.; COSSI, M. & MARCHESE, L. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the odide/triiodide redox couple. **Chemical PhysicsLetters**,Amsterdam, v. 494, p. 274-278, July. 2010.
- [100] KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Porto Alegre: Bookman, 2016, 716 p.
- [101] NUNES, B. N. **Preparação de Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl] e seus compósitos de Polipirrol para aplicação como adsorventes de 2,4-D**. 2015. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- [102] HIBINO, T.; OHYA, H. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. **Applied Clay Science**,Amsterdam, v. 45, p. 123 – 132, July. 2009.
- [103] IYI, N.; TAMURA, K. et al. One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates: Extended “homogeneous precipitation” method. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 340, p. 67 – 73, Dec. 2009
- [104] ARAI, Y.; OGAWA, M. Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. **Applied Clay Science**. Amsterdam, v. 42, p. 601- 604, May, 2008.
- [105] TRONTO, J. et al. Synthesis, characterization and electrochemical study of layered double hydroxides intercalated with 2-thiophenecarboxylate anions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 65, p. 493 - 498, Mar. 2004.
- [106] TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 2006. 242 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- [107]CORDEIRO, C.S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. 2008. 187 f. Tese de doutorado (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [108] DE ROY, A.; BESSE, J.P.; BONDOT, P. Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides  $Zn_2Cr(OH)_6X.nH_2O$  (x = anion) by xanes, exafs and X-ray diffraction. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 20, p. 1091-1098, Set, 1985.



- [109] BRITTO, S. et al. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. **Solid State Sciences**. Amsterdam, v. 9, p. 279-286, Mar. 2007.
- [110] SKOOG, A. D.; et al. **Fundamentos de Química Analítica**, Thonson, Learning, 8 ed., 2006. 1124 p.
- [111] CONCEIÇÃO, L. et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.5, p. 1077-1081, jul, 2007.
- [112] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.
- [113] WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology**; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997; p 24.
- [114] GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**; Academic Press; London, 1982; p. 41.
- [115] BERNARDO, M. P. et al. Physico - chemical assessment of [Mg-Al-PO<sub>4</sub>]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 497, p. 53-62. Fev. 2016.
- [116] LI, B. et al. Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water. **Journal of Alloys and Compounds**. China v. 673, p. 265-271. Mar. 2016.
- [117] MOSTAFA, M. S.; MOHAMED, N. H. Towards novel adsorptive nanomaterials: Synthesis of Co<sup>2+</sup> Mo<sup>6+</sup> LDH for sulfur and aromatic removal from crude petrolatum. **Egyptian Journal of Petroleum**. Cairo. v. 25 p. 221-227, Dec. 2016.
- [118] CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.
- [119] SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, Oct. 2011
- [122] FEIGENBRUGEL, V.; LE CALVÉ, S.; MIRABEL, P. Molar absorptivities of 2,4-D, cymoxanil, fenpropidin, isoproturon and pyrimethanil in aqueous solution in the near-UV. **Spectrochimica Acta**, London, A, v.63, n.1, p.103-110, Jan. 2006.
- [121] THOMAS, O.; BURGESS, C. (eds), **UV-visible spectrophotometry of water and wastewater**, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [122] **STATISTICA** for windows, Statisoft, Inc. 2300 East 14th Street , Tulsa OK741014, USA, 1999.
- [123] CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

- [124] GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda. 1988. 315 p.
- [125] ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 9 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 488 p.
- [126] FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 756 p.
- [127] AGILENT TECHNOLOGIES, Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods, 2012. Disponível em: <  
[http://hpst.cz/sites/default/files/uploaded\\_files/flame\\_analytical\\_methods.pdf](http://hpst.cz/sites/default/files/uploaded_files/flame_analytical_methods.pdf)>. Acesso 05 de janeiro 2016.
- [128] LÓPEZ-SALINAS, E.; GARCIA-SÁNCHEZ, M.; RAMÓN-GARCIA, M. L. New Gallium-substituted hydrotalcites:  $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ . **Journal of Porous Materials**. v. 3, p. 169 – 174, Set. 1996.
- [129] FAUSTINO, L. A. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDLs), biolixiviação de LiCoO<sub>2</sub> de baterias íons-lítio descartadas utilizando a rota biohidrometalúrgica e obtenção de materiais de cátodo nanoestruturados por calcinação em microondas**. 2015. 35 f. Relatório Final de pesquisa FAPEMIG. (Graduação em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- [129] ZENGİN, H. et al. Studies of Solution Properties of Polyaniline by Membrane Osmometry. **Synthetic Metals**. v. 157, p. 147-154, Fev. 2007.
- [130] CANOBRE, S. C. et al. Development of composites based on lithium manganese nickel oxide and electroactive polymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 350 - 355, 2009.
- [131] CANOBRE, S. C. et al. Performance of a polyaniline(DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**. v.154, p. 281-286, Mar. 2006.
- [132] KANER, R. B. et al. The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures. **Journal of Materials Chemistry**. v. 21, p. 3534-3550, 2011.
- [133] DEL ARCO, M. et al. Effect of the Mg:Al Ratio on Borate (or Silicate)/Nitrate Exchange in Hydrotalcite. **Journal Solid State Chemical**. v. 151, p. 272-280, Mai. 2000.
- [134] BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cu-montmorillonite nanocomposite. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1941 - 1947, Dez. 2010.
- [135] Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), 17º, 2006, Foz do Iguaçu. **Caracterização estrutural e termogravimétrica de compósitos PAni(PDMcT-LiMnNiO<sub>x</sub>)**. Anais do 17º CBECIMat. p. 3041 – 3052. CD-ROM.

- [136] AMARAL, F. A. et al. Synthesis of Co-Al-Cl LDH by Cathodic Material Reprocessing from Cellular Phone Batteries. **Materials Research**. v. 17, n. 1, p. 9-14, Jan. 2014.
- [137] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons – New York, 2005.
- [138] HU, M. et al. Structural and electrochemical stability of Co-Al layered double hydroxide in alkali solutions. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 261– 274, Aug. 2013.
- [139] LEROUX F. et al. Effect of layer charge modification for Co/Al layered double hydroxides: study by X-ray absorption spectroscopy. Solid State Sciences, v. 3, p. 81-92, Feb. 2001.