



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



CAROLINA XAVIER DE JESUS SILVA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
ADSORÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO PELO HDL [Co-Al-Cl] EM
ÁGUAS**

UBERLÂNDIA

2019

CAROLINA XAVIER DE JESUS SILVA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
ADSORÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO PELO HDL [Co-Al-CI] EM
ÁGUAS**

Trabalho de Conclusão de
Curso de Química Industrial
da Universidade Federal de
Uberlândia, para obtenção do
título de Bacharel em
Química.

Orientadora: Prof.(a) Dr.(a):
Sheila Cristina Canobre.

Co-orientador: Prof. Dr Fábio
Augusto do Amaral

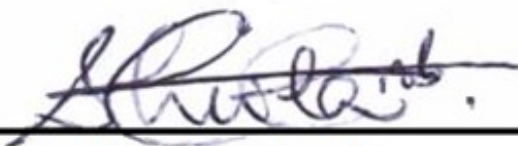
2019

CAROLINA XAVIER DE JESUS SILVA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
ADSORÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO PELO HDL [Co-Al-CI] EM
ÁGUAS**

Trabalho de Conclusão de
Curso de Química Industrial
da Universidade Federal de
Uberlândia, para obtenção do
título de Bacharel em
Química.

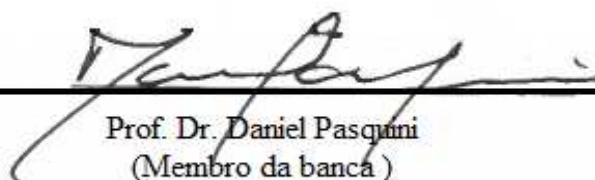
Uberlândia, 02 de dezembro de 2019.



Prof. (a). Dra Sheila Cristina Canobre
(Orientadora)



Dra Marcela Piassi Bernardo
(Membro da banca)



Prof. Dr. Daniel Pasquini
(Membro da banca)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por todas as oportunidades concedidas. Gostaria de trazer à memória para esse agradecimento a “Parábola dos talentos” feita por Jesus Cristo ao povo: *“A um deu cinco talentos, a outro, dois e a outro, um, a cada um segundo a sua própria capacidade; e, então, partiu. (Mt 25.15).”*

Agradeço a minha mãe Cleunice, que é minha fortaleza, meu exemplo de persistência, bondade, doação e amor. Meu pai, Adoniro que nunca mediu esforços para me ajudar em quaisquer etapas da graduação e da vida. Minha irmã Fernanda, que me ensina a lutar pelos direitos das mulheres e pelos desfavorecidos. Lara, Aurican e Tia Aparecida vocês são essenciais na minha vida.

A você, Maria Christina, obrigada por compartilhar a vida comigo, me ajudar em todos os momentos e não deixar eu desistir de nada. Agradeço a Migué por ser minha alma gêmea, psicóloga e melhor amiga. A Gordinha (Larissa), meu presente da Química Industrial, meu amorzinho, companheira de comissão, amiga que eu sempre vou ter comigo. A todos meus colegas e amigos da 6ª Turma e da Atlético EXATAS, eu jamais esquecerei vocês!

Agradeço a minha Professora Orientadora Sheila Cristina Canobre, pelo excelentíssimo trabalho e dedicação durante todos esses anos de Pesquisa e Ensino. Você é meu maior exemplo de mestra, pesquisadora e mãe que eu tenho muito orgulho. Ao meu Co-Orientador Professor Fábio Augusto do Amaral, obrigada pela dedicação e paciência.

A todos meus colegas do LAETE, obrigada pela colaboração, vocês fazem parte dessa conquista.

Aos meus colegas e amigos de trabalho da Adfert que dividem o maior tempo diário comigo, muito obrigada!

RESUMO

O crescimento das atividades industriais resulta em grandes danos ambientais causados por poluentes na atmosfera, nos solos e cursos d'água, além de produzir uma variedade de efluentes. Estes efluentes contêm quantidades apreciáveis de íons que dificultam o tratamento e reutilização da água. O tratamento do efluente reduz a concentração de nutrientes orgânicos e inorgânicos, porém os maiores contaminantes (cloretos, fosfato, entre outros cátions e ânions) do efluente são de difícil remoção. O aumento na concentração de fosfatos nos sistemas aquáticos pode causar eutrofização do meio e consequentemente, um grande impacto no ecossistema aquático. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são materiais promissores como adsorventes de poluentes em meio aquoso, portanto no processo de adsorção de contaminantes, esses materiais vêm sendo estudados nos últimos anos. No presente trabalho, realizou-se a síntese e caracterização do HDL [Co-Al-Cl] pelo método da co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$ e investigou-se os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL. As condições experimentais que permitiram a maior eficácia do processo de adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL (em torno de 98,0 % (58 mg g^{-1})) foram: tempo de agitação de 30 minutos, pH igual a 4,5, massa de HDL de 300 mg e 100 mg L^{-1} de dihidrogenofosfato a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O HDL [Co-Al-Cl] apresentou uma cinética de adsorção ajustada ao modelo Pseudo-Segunda ordem ($R^2=0,998$) e ao modelo de Freundlich ($R^2=0,98$), indicando o predomínio da adsorção física. Os valores de ΔH° de $-9,44 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 14,09$ e $\Delta G^\circ < 0$ indicaram que a adsorção é um processo exotérmico, com aumento do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas e espontâneo, respectivamente.

Palavras-chave: hidróxidos duplos lamelares; dihidrogenofosfato; cinética de adsorção.

ABSTRAT

The growth of industrial activities results in major environmental damage caused by pollutants in the atmosphere, soil and watercourse, as well as producing a variety of effluents. These effluents contain appreciable ions amounts that make water treatment and reuse difficult. Effluent treatment reduces the organic and inorganic nutrients concentration, but the major contaminants (chlorides, phosphate, among other cations and anions) of the effluent are difficult to remove. Increased phosphate concentration in aquatic systems can cause eutrophication and consequently a major environmental impact on the aquatic ecosystem. The Double Lamellar Hydroxide (HDL) are promising materials as adsorbents of pollutants in aqueous medium, so in the adsorption process of contaminants, these materials have been studied in recent years. In the present work, the synthesis and characterization of HDL [Co-Al-Cl] was performed by the co-precipitation method at constant pH 8.0 ± 0.5 and the kinetic and thermodynamic parameters of dehydrogen phosphate adsorption were investigated. The experimental conditions that allowed the highest efficiency of the dihydrogen phosphate adsorption process by HDL (around de 98,0 % (58 mg g^{-1})) were: 30 minutes stirring time, pH 4.5, HDL mass of 300 mg and 298 K and 100 mg L^{-1} dihydrogen phosphate. HDL [Co-Al-Cl] presented adsorption kinetics adjusted to the Pseudo-Second order model ($R^2 = 0.998$) and Freundlich model ($R^2 = 0.998$), indicating the predominance of physical adsorption. The ΔH° of $-9.44 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔS° of 14.09 and $\Delta G^\circ < 0$ indicated that adsorption is an exothermic process, with increase degree of freedom (disorder) between the adsorbed species and spontaneous, respectively.

Keywords: lamellar double hydroxides; dihydrogen phosphate; kinetic adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - IMAGEM ILUSTRATIVA REPRESENTANDO UM PROCESSO DE EUTROFIZAÇÃO.	15
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO HDL.	26
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA APLICAÇÃO DOS HDLS.	33
FIGURA 4 - APARATO EXPERIMENTAL DA SÍNTESE DO HDL [CO-AL-CL] A PH CONSTANTE 8,0±0,5.	36
FIGURA 5 - OBTENÇÃO DO HDL [CO-AL-CL] A PH CONSTANTE 8,0 ± 0. (A) PRECIPITADO OBTIDO APÓS A ETAPA DE FILTRAÇÃO. (B) HDL [CO-AL-CL] SECO.	37
FIGURA 6 -PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA LEITURA NO UV-VIS.....	41
FIGURA 7 - EQUIPAMENTO DE BANHO ULTRATERMOSTÁTICO DO LABREPOL - UFU	43
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMA DO HDL [CO-AL-CL] SINTETIZADOS PELO MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO A PH 8 ± 0,5.....	44
FIGURA 9 (A) : ESPECTRO DE EDS DO HDL [CO-AL-CL]. (B) IMAGEM DE MEV DO HDL [CO-AL-CL] COM APLIAÇÃO DE 25.000 VEZES.....	46
FIGURA 10 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS HDL [CO-AL-CL] ANTES E APÓS A ADSORÇÃO DO ÂNION DIHIDROGENOSFATO. ([DIHIDROGENOFOSFATO] = 100 MG L ⁻¹ , MASSA HDL = 165 MG, VOLUME = 100 ML, PH 4,5; ROTAÇÃO = 200 RPM; TEMPO DE AGITAÇÃO = 30 MIN).	47
FIGURA 11 - VALORES DO PH INICIAL VERSUS PH FINAL DO EXPERIMENTO DO PH DO PONTO DE CARGA ZERO PARA O HDL [CO-AL-CL].....	49
FIGURA 12 - DISSOCIAÇÃO DA MOLÉCULA DE DIHIDROGENOFOSFATO DE POTÁSSIO.	50
FIGURA 13 - CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL PELA ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS EM UMA SOLUÇÃO DE FOSFATOMONOPOTÁSSIO DILUÍDA.....	51
FIGURA 14 - REMOÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO PARA DIFERENTES TEMPOS DE AGITAÇÃO COM HDL [CO-AL-CL]. ([DIHIDROGENOFOSFATO] = 100 MG L ⁻¹ , MASSA HDL = 165 MG, VOLUME = 100 ML, PH 4,5; ROTAÇÃO = 200 RPM).	52
FIGURA 15 -REMOÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO PARA TRÊS VALORES DE PH COM HDL [CO-AL-CL] ([DIHIDROGENOFOSFATO] = 100 MG L ⁻¹ , MASSA HDL = 165 MG, VOLUME = 100 ML, ROTAÇÃO = 200 RPM; TEMPO DE AGITAÇÃO = 30 MIN).	54

- FIGURA 16** - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REPOUSO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO ADSORBATO PELO HDL [Co-AL-CL]. ([DIHIDROGENOFOSFATO] = 100 MG L⁻¹, MASSA HDL = 165 MG, VOLUME = 100 ML, PH 4,5; ROTAÇÃO = 200 RPM; TEMPO DE AGITAÇÃO = 30 MIN)..... 55
- FIGURA 17** - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE HDL EM MG NO PROCESSO DE ADSORÇÃO. ([DIHIDROGENOFOSFATO] = 100 MG L⁻¹, VOLUME = 100 ML, PH 4,5; ROTAÇÃO = 200 RPM; TEMPO DE AGITAÇÃO = 30 MIN; TEMPO DE REPOUSO = IMEDIATO)..... 57
- FIGURA 18**- VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO NA SOLUÇÃO VERSUS CAPACIDADE ADSORTIVA (MG G⁻¹) DO HDL. ([DIHIDROGENOFOSFATO] = 100 MG L⁻¹, MASSA HDL = 300 MG, VOLUME = 100 ML, PH 4,5; ROTAÇÃO = 200 RPM; TEMPO DE AGITAÇÃO = 30 MIN; TEMPO DE REPOUSO = IMEDIATO) 59
- FIGURA 19** - RESULTADOS DE TEMPO DE CONTATO DE 300 MG.L⁻¹ DIHIDROGENOFOSFATO COM 300 MG HDL[Co-AL-CL] AJUSTADOS AOS MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO: (A) PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B) PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. 60
- FIGURA 20** -AJUSTE MATEMÁTICO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA REMOÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO EM HDL [Co-AL-CL](T=298, 308, 318 E 333 K) (A) REGRESSÃO LINEAR DO MODELO DE LANGMUIR; (B) REGRESSÃO LINEAR DO MODELO DE FRENDELICH..... 62
- FIGURA 21** -VARIAÇÃO LNK_c EM FUNÇÃO DE 1/T PARA ADSORÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO PELO HDL [Co-AL-CL]..... 66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RAIO IÔNICO DE ALGUNS CÁTIONS.....	27
TABELA 2 - VALORES DOS PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA D(003), A, C E VOLUME PARA O HDL [Co-AL-CL] SINTETIZADO A PH $8 \pm 0,5$ E PARA A HIDROTALCITA.	45
TABELA 3 -VALORES E MODOS VIBRACIONAIS PARA AS ABSORÇÕES DE GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NOS HDL [Co-AL-CL] SINTETIZADOS A PH CONSTANTE $8 \pm 0,5$	48
TABELA 4 - VALORES OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DO TEMPO DE AGITAÇÃO PARA REMOÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO.....	53
TABELA 5 -VALORES OBTIDOS PARA O ESTUDO DO TEMPO DE REPOUSO PARA A REMOÇÃO DO DIHIDROGENOFOSFATO.....	56
TABELA 6 -VALORES OBTIDOS A PARTIR DO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE HDL EM MG NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.	58
TABELA 7 - VALORES DO ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO NO EFLUENTE.....	59
TABELA 8 -PARÂMETROS DOS AJUSTES À MODELOS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO COM CONCENTRAÇÃO 300 MG L^{-1} EM HDL[Co -AL- CL]. .	61
TABELA 9 – VALORES DOS AJUSTES MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA REMOÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO EM HDL[Co-AL-CL].	63
TABELA 10 - COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO HDL DESTE TRABALHO COM OUTROS MATERIAIS ADSORVENTES USADOS PARA A REMOÇÃO DE FOSFATOS EM ÁGUAS CONTAMINADAS.....	64
TABELA 11 - <i>PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE DIHIDROGENOFOSFATO EM HDL [Co-AL-CL].</i>	65

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CO –Carbono Orgânico

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX - Difração de Raios – X

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HDL - Hidróxido Duplo Lamelar

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Data

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

pH_{pcz} - pH do Ponto de Carga Zero

UV-Vis- Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 MEIO AMBIENTE E TRATAMENTO DE EFLUENTES	13
1.2 FÓSFORO E O MEIO AMBIENTE	14
1.3 A REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES	17
1.3.1 Tratamentos físico-químicos por precipitação	17
1.3.2 Tratamento biológico	17
1.3.3 Processos de adsorção	18
1.4 ADSORÇÃO	19
1.4.1 Tipos de Adsorção	19
1.4.2 Isotermas de Adsorção	20
1.4.3 Termodinâmica de adsorção	21
1.4.3.1 Derivada da constante de Equilíbrio da constante de Freundlich	22
1.4.4 Cinética de Adsorção	23
1.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	25
1.5.1 Efeito Memória	28
1.5.2 Capacidade de troca iônica	29
1.5.3 Síntese dos HDLs	31
1.5.4 Aplicações dos HDLs	33
2 OBJETIVO	35
2.1 Objetivos Específicos	35
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1 Síntese Do Hidróxido Duplo Lamelar pelo Método de Co-Precipitação a pH Constante $8 \pm 0,5$	36
3.2.1. Caracterização Estrutural por Difrátômetro de raios-x (DRX)	38
3.2.3. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	38
3.2.4. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do HDL	39
3.3- Ensaio de remoção do ânion PO_4^{3-} através da adsorção com HDL em Sistema de Agitação Magnético	39
a) Tempo de Contato entre o adsorvente e adsorbato:	39
b) Influência do pH na remoção do dihidrogenofosfato total:	39
c) Tempos de contato/repouso entre o adsorvente e adsorbato após agitação:	40
d) Variação da massa do adsorvente no processo de remoção do adsorbato:	40
e) Variação da concentração de adsorbato no efluente:	40

3.4- Quantificação de dihidrogenofosfato presente no efluente sintético após a adsorção	40
3.4.1 - Ensaios de Cinética de Adsorção	42
3.4.2 - Determinação das Isotermas de Adsorção	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Adsorventes	44
4.1.1 Caracterização Estrutural por Difratômetro de raio-x (DRX)	44
4.1.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	46
4.1.3 Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	47
4.1.4 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) do HDL[Co-Al-Cl]	49
4.2 Quantificação do dihidrogenofosfato	51
4.3 Ensaio de remoção do ânion PO₄³⁻ através da adsorção com HDL em Sistema de Agitação Magnético	52
4.3.3 Influência do tempo de repouso/contato entre o adsorvente e adsorvato	54
4.3.4 Variação da massa do HDL [Co-Al-Cl] no processo de remoção do dihidrogenofosfato	56
4.3.5 Variação da concentração de dihidrogenofosfato no efluente.....	58
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	60
4.5.1 Isotermas de Adsorção	61
4.5.2 Efeito da Temperatura nos Ensaios Termodinâmicos	64
6 REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

1.1 MEIO AMBIENTE E TRATAMENTO DE EFLUENTES

A racionalização do uso da água é um assunto que vem atraindo grande atenção nos últimos tempos, visto que este recurso está se tornando cada vez mais escasso, uma vez que 40% da população mundial tem sido afetada pela ausência deste recurso (OTTOBONI, 2019).

Esta escassez é resultado do crescente uso em diversos setores como no setor industrial, produção agropecuária, geração de energia elétrica, consumo doméstico, entre outros. Com relação aos efeitos climatológicos, a disponibilidade hídrica não está sendo suficiente para atender as demandas e manter as condições ambientais mínimas para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental na maioria dos espaços territoriais das bacias hidrográficas. Por esta razão, a escassez hídrica já é evidenciada em diversas bacias hidrográficas do Brasil (DETONI; DONDONI, 2008).

Em função da escassez de água, a necessidade de reutilização da mesma tende a aumentar progressivamente. As normas e leis ambientais cada vez mais rígidas impulsionam o desenvolvimento de pesquisas que tem como principal objetivo o tratamento de resíduos industriais, visando assim sua reutilização ou em último caso, o descarte no meio ambiente de acordo com a legislação ambiental vigente.

Grandes volumes de efluentes são produzidos por processos industriais e que muitas vezes não recebem tratamentos adequados, agredindo o meio ambiente e gerando um grande desperdício de água. Em virtude dessa situação, cada vez mais têm sido estudadas formas de tratar esses efluentes ou pelo menos minimizar os níveis de contaminantes presentes (GOGATE; PANDIT, 2004).

A redução da poluição causada pelos processos industriais pode ser realizada de duas maneiras: (a) o uso de “tecnologias limpas”, ou seja, prevenindo a poluição em cada etapa do processo; e (b) como tratamento “fim de tubo”, isto é, uso de técnicas para tratar resíduos ao final do processo, dando-lhe tratamento ao efluente gerado. A segunda alternativa é a mais adotada no Brasil. Ainda quando comparado há poucos anos quando eram descartados grandes volumes de efluentes sem nenhum tratamento (ALI e SREEKRISHNAN, 2001).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011). Dentre as principais substâncias contaminantes, pode-se citar os fertilizantes a base de fósforo no solo.

1.2 FÓSFORO E O MEIO AMBIENTE

O fósforo (P) é um elemento essencial à vida animal e vegetal, podendo ser naturalmente obtido através da dissolução de rochas da bacia de drenagem, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese. Artificialmente este elemento é oriundo de atividades domésticas, industriais e principalmente agrícolas (SOUZA, 2008; CHAO, 2006).

Em processos agrícolas, diversas regiões necessitam realizar adições periódicas de fósforo no solo, para manter o equilíbrio nutricional para produção de alimentos e fibras. Porém, mesmo que o fósforo inorgânico adicionado ao solo como fertilizante tenha baixa solubilidade em água e grande interação com partículas do solo, uma fração deste elemento é lixiviado alcançando sistemas aquáticos (KLEIN; AGNE, 2012).

No ecossistema aquático o fósforo é um macronutriente de grande importância. Este composto promove o crescimento de microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica, sendo um elemento indispensável para o crescimento de algas e plantas aquáticas (SOUZA, 2008). O fósforo está frequentemente presente em baixas concentrações nas águas residuais, no entanto, este elemento existe na forma de fosfato pentavalente, como por exemplo na forma de orto-fosfato, poli-fosfatos de cadeia mais longa, fosfato de ésteres orgânicos, fosfodiésteres, fosfonatos orgânicos e dihidrogenofosfato. Esses vários compostos de fósforo podem ser hidrolisados em ortofosfato, única forma que o fósforo poderia ser utilizado por bactérias, algas e plantas (SU et.al., 2013).

Contudo, o aumento de sua concentração em sistemas aquáticos pode conduzir a um crescimento excessivo das algas e plantas (processo denominado eutrofização, Figura 1), consumindo o oxigênio disponível (KLEIN; AGNE, 2012).

Além disso, o excesso de fosfatos pode causar a acidificação e a degradação dos corpos de água, decorrente da eutrofização. As algas formam uma camada densa e esverdeada na superfície, e impedem a luz de atingir a profundidade do respectivo corpo d'água. Assim, as plantas que ficam no fundo não conseguem fazer a fotossíntese e o nível de oxigênio dissolvido torna-se cada vez menor, causando a morte de muitos organismos, como peixes, por exemplo. O processo de decomposição dos organismos mortos também utiliza oxigênio. Então, quando a quantidade de oxigênio dissolvido não consegue ser quantificada, é considerado que o lago ou lagoa chegou ao estado de anóxia. (VON SPERLING, 2005). O processo de eutrofização é prejudicial ao meio ambiente por si só, e ainda tendo como agravante a existência de agentes decompositores da matéria orgânica que se multiplicam no respectivo meio. Esses agentes liberam toxinas que agravam a poluição na água, tornando-a imprópria para consumo.

Figura 1 - Imagem ilustrativa representando um processo de eutrofização.



Fonte: Companhia Ambiental do Estado De São Paulo – CETESB (2013, p.16).

Os tapetes de algas marinhas ocupam menos de 0,2% dos oceanos do mundo, mas armazenam 10% do carbono orgânico enterrado (CO) nos oceanos (DUARTE et al., 2005; FOURQUIREAN et al., 2012). Os tapetes de algas marinhas são substanciais sumidouros de carbono, sendo que CO é armazenado na biomassa viva de algas marinhas (PHANG et al., 2015). A exsudação da raiz e a decomposição de detritos de plantas marinhas (folhas, raízes e rizomas) contribuem para o depósito de carbono nos sedimentos (MIYAJIMA et al., 2015). As copas das plantas marinhas são eficientes na remoção de partículas orgânicas da água do mar e na prevenção da ressuspensão dos sedimentos (DUARTE et al., 2013a). Assim, os ecossistemas de plantas marinhas são locais de altas taxas de sequestro de carbono (FOURQUIREAN et al., 2012; ROZAIMI et al., 2016).

Infelizmente, uma variedade de distúrbios naturais e induzidos pelo homem resultaram em um declínio mundial recente de plantas marinhas (WAYCOTT et al., 2009), com a eutrofização como causa primária (FERRERA et al., 2016; RALPH et al., 2006; SCHMIDT et al., 2012; TANAKA et al., 2014). O enriquecimento excessivo de nutrientes diminuiu a fotossíntese das folhas de plantas marinhas induzindo toxicidade à amônia ou limitação de luz causada pela proliferação de algas (RALPH et al., 2006; TANAKA et al., 2014). Este processo inibiu a fixação do carbono fotossintético das folhas de plantas marinhas, levando a um declínio no teor de carboidratos e uma condição interna limitada por carbono (DAHL et al., 2016; JIANG et al., 2013b; LEONI et al., 2008; RALPH et al., 2006); a transferência de carbono do tecido acima do solo para o tecido subterrâneo e sua biomassa também foram reduzidas (LEONI et al. 2008), o que contribuí na morte de animais aquáticos.

A legislação brasileira não considera o fósforo em baixas concentrações como um poluente, reforçando a percepção do agricultor de que a adubação fosfatada deve obedecer a critérios produtivos e econômicos, não ambientais. No Brasil a legislação do CONAMA, 2005 (nº 357, alterada pela 430/2011) estabelece que o nível crítico de P total na água é de 0,020 – 0,025; 0,030 – 0,050 e 0,050 – 0,075 mg L⁻¹ nas Classes 1, 2 e 3 que refere-se às classes de qualidade da água (KLEIN; AGNE, 2012). Por este motivo, um grande esforço foi dedicado ao desenvolvimento de tecnologia eficiente e de baixo custo para controlar e reduzir a concentração de fósforo em água contaminadas (LU et al., 2013).

1.3 A REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES

A remoção de íons fosfato de efluentes industriais é de grande interesse devido à quantidade de material processado. As indústrias de fertilizantes, detergentes e pigmentos são as que mais produzem efluentes com este ânion originário de seus processos. Atualmente 3 técnicas de remoção de fósforo têm sido empregadas em meios aquáticos, que são; tratamentos físico-químicos por precipitação, tratamentos biológicos e os processos de adsorção.

1.3.1 Tratamentos físico-químicos por precipitação

O método mais utilizado atualmente é a precipitação química (CHUBAR et. al., 2005). Contudo, essa técnica tradicional está sujeita a custos elevados, problemas de manipulação do precipitado e neutralização do efluente (correção de pH), além de ser inadequada para a descontaminação de efluentes contendo íons em baixas concentrações (OZACAR, 2003). A precipitação química do fósforo ocorre através da adição de sulfato de alumínio ou cloreto férrico, no qual o fósforo é precipitado na forma de fosfato de alumínio ($AlPO_4$) ou fosfato férrico ($FePO_4$). A eficiência de remoção de fósforo por esta técnica de precipitação química é de cerca de 95%, entretanto suas desvantagens estão relacionadas com o custo operacional relativamente elevado e gastos com produtos químicos, além da necessidade de tanques de decantação e posteriormente a correção do pH final.

1.3.2 Tratamento biológico

O tratamento biológico é considerado o melhor método de remoção de fósforo com relação ao seu custo/benefício quando comparado aos tratamentos físico-químicos. Baseia-se na capacidade de algumas bactérias heterotróficas de consumir o fósforo. Estes microrganismos se localizam na biomassa dos lodos ativados, e, caso haja condições ótimas (temperatura, a disponibilidade de nutrientes, o fornecimento de oxigênio, o pH, a presença de elementos tóxicos e a insolação - no caso de plantas verdes) para seu crescimento e metabolismo, conseguem captar e acumular o fosfato solubilizado, na forma de polifosfatos, dentro da célula (HENRIQUE et al., 2010).

Todavia, a desvantagem da utilização deste tipo de tratamento é a formação de um grande volume de lodo e o grande espaço disponibilizado para o seu armazenamento.

1.3.3 Processos de adsorção

Os processos de adsorção também têm sido utilizados na remoção de fósforo devido a sua simplicidade operacional e sua alta eficiência em situações na qual os efluentes possuem baixa concentração de fosfato (na faixa de 6 a 10 mg L⁻¹). Este cenário é vantajoso em comparação com o processo de precipitação química, uma vez que este não consegue remover o fosfato presente em baixas concentrações [CHITRAKAR et. al, 2005].

Recentemente, o desenvolvimento de novos adsorventes para remoção de fosfato tem sido amplamente investigado, Ahmaruzzaman (2010) faz considerações interessantes sobre as perspectivas das cinzas, e que futuras pesquisas poderão estabelecer um grande potencial em aplicações ambientais e alternativas para substituir o carvão ativado e zeólitas para adsorção de contaminantes atmosféricos no ar ou no tratamento da poluição da água (CHEUNG; VENKITACHALAM, 2000), lama vermelha (HUANG et. al., 2008), rejeito de óxido de ferro (ZENG et. al., 2004), compostos à base de ferro (ZENG; FISHER; GIAMMAR, 2008), compostos à base de alumínio (SHIN et. al.; 2004) e hidróxidos duplos lamelares (GOH; LIM; DONG, 2008). As grandes vantagens da adsorção em relação às outras técnicas são a possibilidade de regeneração dos adsorventes, maior economia no processo e ser altamente eficaz mesmo em concentrações de fósforo menor que 10 mg L⁻¹ (OU et al., 2007).

1.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa, que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fases líquida ou gasosa, possibilitando a separação dos componentes dessas interfaces. Em um processo de adsorção, a substância presente no fluido é denominada de adsorbato enquanto a superfície sólida e chamada de adsorvente (CASTELLAN, 1999). Este fenômeno está diretamente relacionado com a área superficial disponível do adsorvente, a relação entre a massa do adsorbato e massa do adsorvente, o pH, a temperatura, a força iônica e a natureza química do adsorvente/adsorbato (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

A migração que ocorre do fluido, ou componentes do fluido para o adsorvente tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. De modo geral os adsorventes são compostos de partículas sólidas com superfícies porosas denominadas sítios ativos (ASSIS, 2012). Quando a fase fluida é continuamente passada por este material, é realizada a transferência de massa, onde o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, deste modo, quanto maior for a quantidade de sítios ativos do sólido, maior será a eficiência da adsorção (FANGMEIER; HOEHNE, 2012).

1.4.1 Tipos de Adsorção

De acordo com a natureza das interações produzidas entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente, pode-se ter dois tipos de adsorção: a física (fisissorção) ou a química (quimissorção).

A adsorção física, ou adsorção de Van der Waals, é resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do adsorbato e adsorvente, sendo este um fenômeno reversível, rápido e não-específico. Neste caso, o adsorbato não penetra na estrutura do adsorvente e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre sua superfície, ocorrendo a formação de multicamadas (SOUZA, 2008; NAIME FILHO, 2009).

Já a quimissorção, as moléculas se unem à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas, havendo o compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e o

adsorvente (ligações usualmente covalentes), resultando em uma nova ligação química bem mais forte que no caso da fisissorção. Assim, a adsorção química direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas, sendo um processo frequentemente irreversível e específico (SOUZA, 2008; NAIME FILHO, 2009).

1.4.2 Isotermas de Adsorção

O processo de adsorção de uma substância de uma fase fluida em uma superfície sólida adsorvente é expresso como a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, em uma dada temperatura constante. A essa curva dá-se o nome de isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984; RASHED, 1996). Portanto, as isotermas de adsorção são tratamento matemáticos que caracterizam e definem o tipo de adsorção existente entre um adsorvente/adsorbato. Existem alguns tipos de isotermas, dentre elas estão as mais comuns: a isoterma de Freundliche a isoterma de Langmuir.

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (NASCIMENTO et. al., 2014). Este modelo melhor se aplica a fenômenos de adsorção que ocorrem com formação de multicamadas (fisissorção). Sistemas descritos pelas isoterma de Freundlich, é descrito pela **Equação 1**(CASTELLAN, 1999):

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

Onde:

m – massa do adsorvente (g);

c – concentração do adsorbato (mol L⁻¹);

x – quantidade adsorvida (g);

a – constante relacionada com a área superficial de adsorvente;

b – constante relacionada com a entalpia de adsorção.

Na equação modelo de Langmuir, também muito utilizada para representação de processos de adsorção, apresenta os pressupostos:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada (quimissorção);
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (CASTELLAN, 1999); (NASCIMENTO et. al., 2014))

A isoterma de Langmuir pode ser descrita pela **Equação 2** (CASTELLAN, 1999):

$$\frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{(a.b)} + \frac{c}{a} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

m – massa do adsorvente (g);

c– concentração do adsorbato (mol L⁻¹);

x – quantidade adsorvida (g);

k – constante de proporcionalidade

n – constante relacionada com a intensidade de adsorção. Se 1/n é menor que 1, a adsorção é favorável.

1.4.3 Termodinâmica de adsorção

Outra uma ferramenta largamente utilizada no estudo do comportamento da adsorção é a termodinâmica. Quando realizado um tratamento matemático sobre os dados obtidos das isotermas (situação comum em casos de termodinâmica de adsorção), e aplicado diversos modelos, é possível obter dessa modelagem alguma correlação com uma suposta “constante termodinâmica de equilíbrio”. A partir disto, as **Equações 3 e**

4são utilizadas na obtenção dos parâmetros termodinâmicos, isto é, da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação de entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS) (TRAN et al., 2016).

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_c \quad \text{Equação 3}$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

K_c – coeficiente de distribuição do adsorbato ($L \cdot g^{-1}$);

T – temperatura (K);

R – constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

A linearização do processo termodinâmico (Equação 4) torna possível a geração do gráfico de $\ln K_c$ por $1/T$. O gráfico deve ser linear com inclinação da reta equivalente à $(-\Delta H/R)$, e interceptar o eixo y em $(\Delta S/R)$, fornecendo os valores de ΔH e ΔS . A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo. Um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se $\Delta G < 0$. Todas essas relações são válidas quando a variação de entalpia permanece constante na faixa de temperatura considerada (TRAN et al., 2016).

1.4.3.1 Derivada da constante de Equilíbrio da constante de Freundlich

A equação de Freundlich é coesa com a termodinâmica da adsorção heterogênea (CRITTENDEN; MONTGOMERY WATSON, 2012). A constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção ou força de adsorção (K_F). A constante de equilíbrio K_c pode ser obtida como um valor adimensional pela constante de Freundlich usando a Equação 5 e 6 (GHOSAL; GUPTA, 2015).

$$k_c = K_f \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad \text{Equação 5}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(K_f \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \right) \quad \text{Equação 6}$$

onde ρ é a densidade da água pura (pressuposto de 1,0 g / mL); R é a constante do gás ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura em Kelvin e K_c é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) (TRANA; YOUB,2016).

1.4.4 Cinética de Adsorção

A avaliação de equilíbrio de adsorção é importante para determinar a eficácia da adsorção. Porém, também é útil estudar o tipo de mecanismo para determinado processo de adsorção. Os parâmetros cinéticos fornecem informações relevantes, principalmente para selecionar condições de uma possível aplicação do processo de remoção em escala industrial. A cinética da reação pode fornecer informações como o tempo necessário para remover o adsorbato, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do mesmo na interface sólido-líquido (NASCIMENTO et. al., 2014).

De acordo com Cardoso (2002) a teoria da cinética de adsorção-dessorção desenvolvidas para superfícies sólidas heterogêneas foi viabilizada pelo advento da teoria de equilíbrio de adsorção. A cinética de adsorção é determinada pelas seguintes etapas:

1. Difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), que envolve o movimento do adsorbato através do seio da solução líquida para a camada limite ou filme que recobre as partículas do adsorvente;
2. Difusão de moléculas na fase contínua na região da interface (difusão externa) que corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até entrada nos poros do adsorvente;
3. Difusão das moléculas para o interior dos poros (difusão interna), que envolve o transporte do adsorbato pelos poros da partícula por combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente;
4. Adsorção e dessorção em processos elementares, ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente (CARDOSO, 2002).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo responsável pelo processo de adsorção, contudo os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (YU et al., 2016). Estes modelos assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química onde a velocidade de adsorção pode ser determinada pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordem. Os modelos apresentam a quimissorção como etapa de controle da velocidade da reação (NASCIMENTO et. al., 2014).

A equação de pseudo-primeira ordem, após passar por integração e aplicando condições de contorno, é dada pela **Equação 7**:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a **Equação 8**, após os devidos tratamentos matemáticos.

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

Onde:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

1.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Nas últimas décadas, uma classe de materiais semelhantes às argilas, sendo consideradas "argilas aniônicas", conhecidas como hidróxidos duplos em camadas (HDL's) ou compostos semelhantes a hidrotalcita tem atraído atenção substancial da indústria e da academia. Embora os HDL's existam como minerais de ocorrência natural, eles também são relativamente simples e econômicos de sintetizar. A estrutura dos HDL's é baseada em camadas de brucita carregadas positivamente, sendo equilibradas pela intercalação de ânions nas regiões de camada intermediária hidratada.

Os HDL's possuem uma ligação entre camadas relativamente fraca e como consequência, exibem uma excelente capacidade para capturar ânions orgânicos e de realizar trocas iônicas. As propriedades mais interessantes dos HDL's incluem grande área superficial, boa estabilidade térmica e alta capacidade de troca aniônica (2 a 3 meq / g), sendo comparáveis às resinas de troca aniônica (CAVANI et al., 1991, GOH, LIM, DONG, 2008).

Desde o início do século XX, tinham-se relatos de mineralogistas sobre a existência de minerais da família das argilas aniônicas. O primeiro deles ocorreu na Suécia em 1842, através da descoberta de um mineral branco, facilmente macerável e foi sintetizado a partir da reação de soluções diluídas de sais metálicos com base, denominado hidrotalcita (CARDOSO, 2002). Um século mais tarde, Feitknecht realizou sínteses seriadas de compostos do tipo hidrotalcita, o qual nomeou como estruturas de dupla camada, compostos por uma camada de hidróxido de um cátion (+2), intercalados em uma camada de hidróxidos de outro cátion (+3) (CUNHA, 2011).

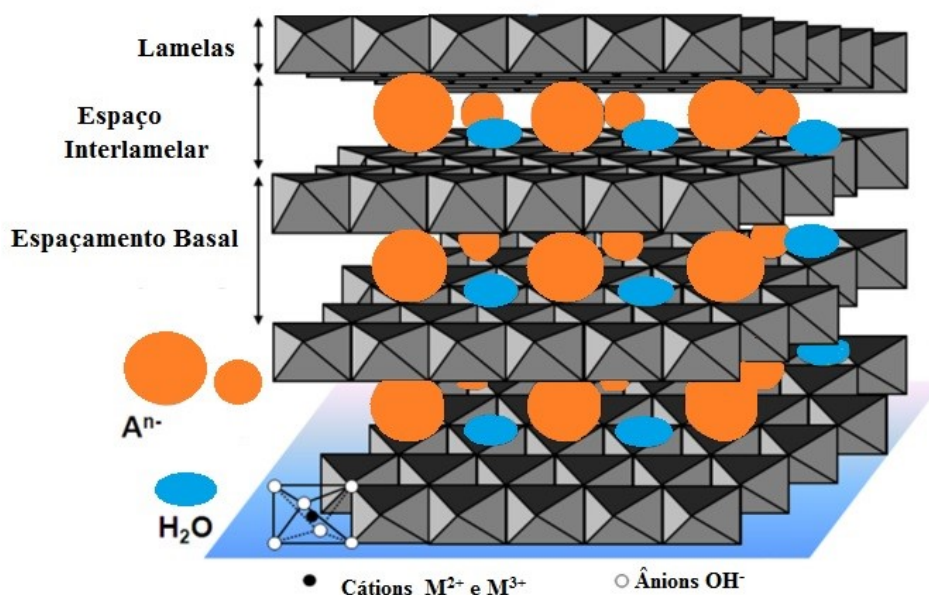
A hidrotalcita ocorre na substituição de uma parte do magnésio da brucita ($Mg(OH)_2$) por alumínio, criando um excesso de carga positiva. A estrutura da hidrotalcita formada possui espaços interlamelares que podem ser ocupados por ânions para manter a neutralidade, formando um empilhamento. Sendo o termo hidrotalcita reservado para uma argila aniônica que contém ânions carbonatos intercalados em lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI; VALIM, 1998).

Em 2012, Mills et. al. revisaram o grande grupo de hidrotalcita e fizeram recomendações para a nomenclatura dessa classe de materiais. Em primeiro lugar, Mills et. al. (2012) recomendam que os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintéticos não

fossem descritos usando o nome do mineral correspondente. Além disso, vários HDLs minerais que eram simplesmente politipos dos minerais existentes foram extintos.

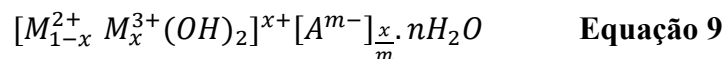
O termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e refere-se a características estruturais de compostos naturais ou sintéticos que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas (MILLS et. al., 2012). Nos HDLs, quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtêm-se as lamelas carregadas positivamente, apresentando uma estrutura octaédrica. Estas lamelas são estabilizadas pelos ânions interlamelares e solvatados com moléculas de água, que se apresentam de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem por meio de quebra e formação de ligações (CUNHA, 2011) (MEDEIROS, 2013). A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, poderão ocupar este domínio (MILLS et. al., 2012). A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da estrutura octaédrica do HDL.

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura do HDL.



Fonte: Adaptado de GOH, LIM, DONG, 2008.

Os HDLs são representados pela fórmula geral, apresentada na **Equação 9**.



Onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} representa um cátion metálico trivalente, A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m , m^- representa a carga do ânion, $x = M^{2+}/M^{3+}$, sendo x a razão molar.

Tabela 1 – Raio iônico de alguns cátions.

Cátion Divalente	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Raio Iônico / Å	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
Cátion Trivalente	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Raio Iônico / Å	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Fonte: Adaptado Cavani (1991, p.174)

Nos HDLs estão presentes cátions metálicos que apresentem coordenação octaédrica, o que define o raio iônico a valores entre 0,50 e 0,74 Å. Sendo nesse trabalho utilizado os metais bivalentes Co^{2+} o qual possui raio iônico 0,73 Å, já o metal trivalente utilizado foi o Al^{3+} , o qual possui raio iônico de 0,50 Å, atendendo ao critério para organização octaédrica. Podem ser utilizados cátions com raios iônicos maiores, no entanto, o arranjo octaédrico é instável.

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (descrito na **Equação 9**) de 0,14 a 0,5 (CREPALDI; VALIM, 1998). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica; uma redução nesta razão (ou aumento da densidade de carga) dificulta a cinética do processo de troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material

(CARDOSO, 2002). A razão entre os raios iônicos dos íons $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ é de 1,46, o qual está dentro da faixa estabelecida da razão entre os cátions para os HDL.

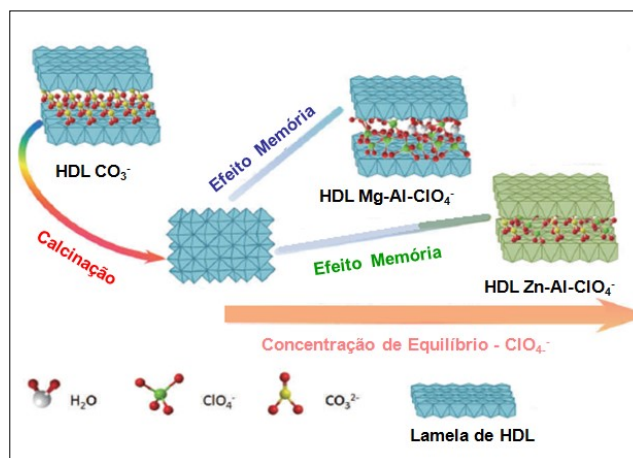
Quanto à natureza dos ânions utilizados na síntese do HDL, praticamente não há limitações relativas que podem compensar a carga positiva da lamela, o único problema está relacionado com a preparação de um material puro e bem cristalino (SOUZA, 2008).

Uma das vantagens mais competitivas dos HDLs é que esses materiais são constituídos de hidróxidos de metais comuns e abundantes nos minérios e pode ser sintetizado a baixos custos. Processo de adsorção oxianion usando HDLs também apresenta uma cinética consideravelmente mais rápida em comparação com a maioria dos processos de tratamento biológico. As principais vantagens de HDLs sobre as resinas de permuta aniônica convencionais incluem a sua maior capacidade de permuta e a sua boa estabilidade térmica. Além disso, os HDLs podem ser totalmente regenerados devido ao seu efeito memória num curto espaço de tempo para reutilização.

1.5.1 Efeito Memória

O efeito memória pode ser um método para sintetizar HDL por meio da reconstrução ou reidratação, que envolve a calcinação para remover água e grupos hidroxilas resultando em óxidos metálicos mistos, os quais posteriormente serão submetidos a um tratamento hidrotérmico em uma solução contendo o ânion interlamelar desejado (GOH, LIM, 2010, SANDIP et al., 2013, ZHANG et al., 2012). Esta propriedade é utilizada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da decomposição térmica (calcinação) do HDL precursor, representado na Figura 3. Assim, é possível reutilizá-lo como adsorvente em outras bateladas além de permitir a recuperação do material adsorvido, podendo destinar este para outros fins (MASCOLO, MOSCOLO, 2015).

Figura 3 - Esquema representativo da capacidade de "efeito memória" de um HDL Mg^{+2}/Al^{+3} .



Fonte: Adaptado de LIN, FANG, CHEN, 2014.

No entanto, a temperatura de calcinação é o parâmetro chave a ser controlado nesse processo. Ela deve ser conduzida no máximo a 400°C- 550°C (para o HDL [Co-Al- Cl]) para eliminar a maior parte dos ânions interlamelares e recolocados em suspensão em sequência, evento este denominado efeito memória (FREITAS, 2017).

1.5.2 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica é uma propriedade de grande importância e largamente utilizada pois permite a formação de novos compostos pela troca do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado. As interações interlamelares nos HDLs são regidas pelas interações de Coulomb entre a carga positiva na lamela e o ânion interlamelar ou por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da lamela com os ânions e as moléculas de água interlamelar (SOUZA, 2008).

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: $CO_3^{2+} > OH > F > Cl > SO_4^{2-} > Br > NO_3 > I^-$, portanto, de acordo com essa sequência, o ânion de troca iônica mais favorável seria o I^- (REIS, 2004). Porém, quando ânions orgânicos estão envolvidos, as

interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar, não podendo analisar somente a densidade de carga (SOUZA, 2008).

Radha et al (2005) sugerem que a troca iônica ocorre em duas etapas, na primeira o HDL se dissolve e então na segunda etapa ele precipita com o ânion em questão, este mecanismo é conhecido como dissolução-reprecipitação (D-R). Este mecanismo ocorre em poucos tipos de troca iônica envolvendo hidróxidos duplos de Al com Mg e Ca.

Estudos relativos à troca aniônica mostram uma certa dificuldade de estudar a cinética desta reação, exceto se a reação de troca iônica for conduzida in situ. Os intermediários formados durante a reação são altamente instáveis e reagem rapidamente formando produtos. A dificuldade também ocorre no isolamento e caracterização da fase (RADLHA et al, 2005).

1.5.3 Síntese dos HDLs

Embora muitos HDLs tenham sido identificados na natureza como minerais, muitos outros podem ser sintetizados tanto em escala laboratorial quanto industrial. Podem ser considerados como uma classe de materiais de fácil preparação, oferecendo relativamente um baixo custo de síntese (CARDOSO, 2006). Para a obtenção de um produto com propriedades desejadas, deve-se controlar alguns fatores, tais como: pH durante a síntese, a concentração das soluções, a velocidade de adição das soluções e a temperatura utilizada durante a reação (GONÇALVES, 2012).

A síntese permite um controle preciso da composição e estrutura do material, o que é importante para muitas aplicações. Impurezas presentes em HDLs variam de indesejáveis ânions intercalados, substituição parcial dos cátions de interesse na camada e até mesmo intercrescimento de outros minerais (ASHWAL; CAIRNCROSS, 1997).

Existem numerosos métodos para a preparação de HDLs, sendo divididos em duas categorias (TRONTO, 2006; BOTAN, 2010):

- os métodos de síntese direta, na qual pode-se citar a co-precipitação (que será abordado neste trabalho), o sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, métodos sol-gel e preparação eletroquímica; e
- os métodos de síntese indireta, tais como o método de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração do material calcinado e troca aniônica, usando fase dupla, com a formação de um sal entre os tensoativos.

1.5.3.1 Método de co-precipitação a pH constante

A co-precipitação é o método mais comum usado para preparar esses materiais e é frequentemente descrito como um método simples e barato. A co-precipitação também permite a síntese direta de HDLs com uma gama extremamente ampla de possíveis ânions interlamelares, desde ânions inorgânicos simples até ânions orgânicos complexos (THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

Uma das vantagens deste método é a facilidade de execução da síntese a temperatura ambiente. Além disso, apresenta um rendimento de 95%. Em contrapartida, algumas variáveis devem ser controladas na síntese, como a concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, controle do pH durante e no final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e de um tratamento hidrotérmico para a cristalização do material (TRONTO, 2006).

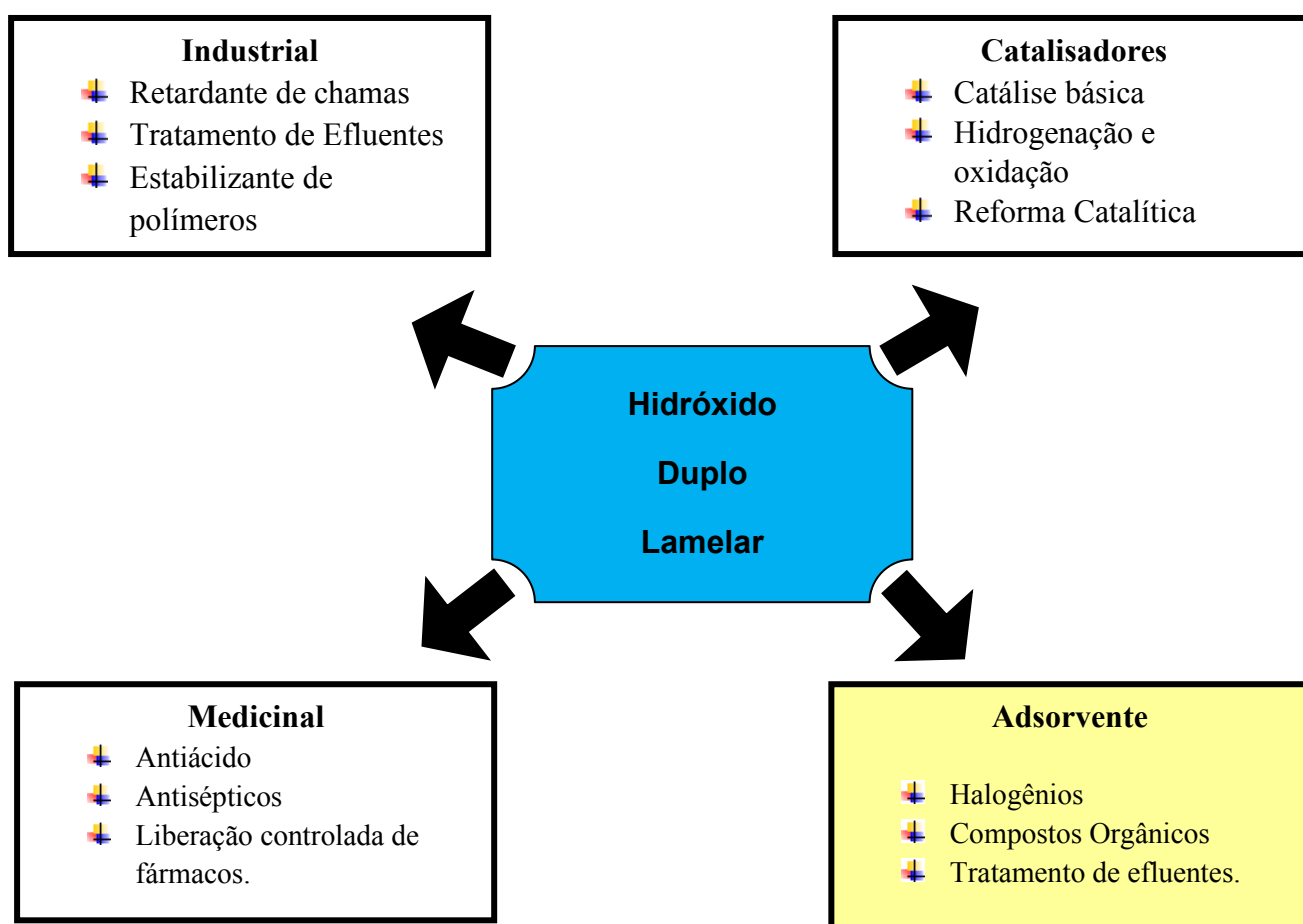
O tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos HDLs. Outros fatores que têm influência na área superficial são o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na co-precipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto formado.

A síntese de co-precipitação a pH constante permite a seleção de melhores condições de síntese a fim de se obter materiais cristalinos e puros, evitando a precipitação de outros hidróxidos indesejados, os quais provocam o surgimento de fases secundários na estrutura do HDL. Geralmente, este método é aplicado entre pH de 8 a 10, dependendo dos íons metálicos utilizados e da composição do hidróxido duplo lamelar desejada, diferentemente do que ocorre na síntese por co-precipitação a pH variável em que não se tem um controle rigoroso de pH. A partir de soluções aquosas dos metais adicionadas lentamente à solução diluída de NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃ ou NaHCO₃ se obtém a co-precipitação dos pares de íons metálicos (CARDOSO, 2006).

1.5.4 Aplicações dos HDLs

Devido à grande diversidade de combinações em sua composição, a cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações (CARDOSO, 2002). Entre as aplicações destaca-se o uso como adsorvente de pesticidas (CALISTO, 2019), metais pesados (YANG et al., 2016), corantes (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013) e fármacos (GHEMIT; BOUTAHALA; KAHOUL, 2017), (PACHECO, 2019). A possibilidade de sintetizar uma alta diversidade de HDL em decorrência dos vários tipos de cátions existentes, variação da proporção entre eles e da substituição do ânion intercalado abrange uma diversidade de áreas de pesquisa (Figura 3).

Figura 3- Representação esquemática da aplicação dos HDLs.



Fonte: Adaptada (PACHECO, 2019), (CAVANI, 1992).

GUPTA (2019), estudou a adsorção de fosfato pelo HDL Zn-Fe sintetizado pelo método da co-precipitação, seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartículas. A isoterma de adsorção ajustou-se bem ao modelo de Freundlich ($R^2= 0,99$). A partir do valor de capacidade de adsorção de fosfato obtida $\sim 36 \text{ mg g}^{-1}$ (a pH 6, 20 mg L^{-1} de fosfato) em 5 minutos e a boa seletividade em relação aos ânions inorgânicos e orgânicos, os autores concluíram que o Zn-Fe LDH é um adsorvente promissor para a remoção de fosfatos.

A biocompatibilidade do HDL com a composição da hidrotalcita (Mg-Al-CO_3) o torna um interessante aliado nas áreas medicinal e farmacológica e desenvolvimento de novos sistemas de entrega em ciência biomédica (RAHMAN et al., 2004). A hidrotalcita é encontrada comercialmente com o nome Talcid[®], um antiácido patentado pela empresa Bayer AG (CUNHA et. al., 2010).

FREITAS (2017) estudou o uso do HDL como adsorventes do pesticida 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas contaminadas e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para aplicação como eletrodo. 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 0,5a temperatura de 25°C, utilizando 66 mol L^{-1} do poluente, 167 mg de HDL e pH=4.

PACHECO (2019) estudou o uso de argilas aniônicas para a remoção do contaminante emergente diclofenaco e estudo cinético, onde o HDL[Co-Al- NO_3] usado como adsorvente para o diclofenaco apresentou uma cinética de adsorção ajustada ao modelo pseudosegunda ordem ($R^2=0,9936$), e à isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9909$). A adsorção de Ibuprofeno em HDL [Zn-Al- NO_3], também se ajustou ao modelo cinético pseudosegunda ordem ($R^2=0,9945$), e ao modelo de Freundlich ($R^2= 0,9931$) predominantemente em relação ao modelo de Langmuir ($R^2= 0,9145$), indicando que a adsorção física favorece a regeneração da estrutura lamelar após o tratamento térmico do HDL, podendo ser aplicado novamente ao processo.

Na agricultura, o HDL é aplicado como um novo conceito de fertilizante (López-Rayó, et al., 2017), o material lamelar é dopado com Zn (micronutriente essencial na indústria de fertilizante) com a finalidade desse nutriente ser captado pela cevada, ao longo do tempo.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$.

2.1 *Objetivos Específicos*

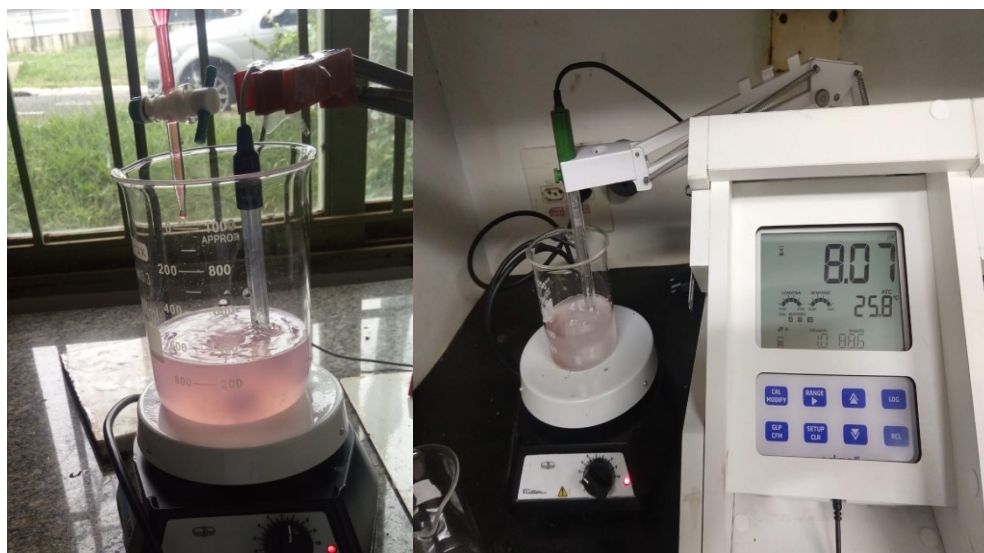
- Sintetizar o HDL[Co-Al-Cl] pelo método da co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$
- Caracterização dos HDL de [Co-Al-Cl] por: Difractometria de raios X (DRX) e Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)
- Caracterização Morfológica do HDL por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}) do HDL [Co-Al-Cl];
- Avaliação da capacidade adsorptiva do dihidrogenofosfato pelo HDL;
- Avaliar a influência do tempo de agitação, tempo de repouso e pH da solução na adsorção de dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl]
- Caracterização do tipo de adsorção existente entre o adsorvente e o adsorbato em solução aquosa a partir dos modelos de isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich).
- Avaliação dos parâmetros cinéticos de adsorção pela modelagem matemática da pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Avaliação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese Do Hidróxido Duplo Lamelar pelo Método de Co-Precipitação a pH Constante $8 \pm 0,5$.

O HDL[Co-Al-Cl] foi sintetizado pelo método da co-precipitação a pH constante ($8,0 \pm 0,5$), utilizando 100 mL de uma 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 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, misturou-se lentamente ambas as soluções. Após cada gotejamento da mistura, ajustou-se constantemente o pH para o valor de $8,0 \pm 0,5$ utilizando uma solução de hidróxido de sódio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), até a formação de um precipitado roxo. O aparato experimental da síntese do HDL por Co-precipitação pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Aparato Experimental da Síntese do HDL [Co-Al-Cl] a pH constante $8,0 \pm 0,5$.



Fonte: A autora (2019).

O sistema foi submetido a agitação constante e a temperatura de $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ foi mantida durante todo o tempo de síntese até o término da solução contendo a mistura dos sais. O precipitado obtido foi filtrado em um funil de buchner à vácuo e papel de filtro qualitativo faixa azul - Nalgon, seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24-32 h.

Utilizou-se uma peneira de malha 100 mesh com intuito de selecionar partículas com tamanhos menores que 150 nm. O precipitado obtido após a filtração à vácuo e o material seco podem ser observados na Figura 5 (a) e (b).

Figura 5 - Obtenção do HDL [Co-Al-Cl] a pH constante $8,0 \pm 0$. (a) Precipitado obtido após a etapa de filtração. (b) HDL [Co-Al-Cl] seco.



(a)



(b)

Fonte: A autora (2019).

3.2 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLOGICAS DO HDL[Co-Al-CI]

Para a caracterização quanto a estrutura, morfologia do HDL [Co-Al-CI] e determinações de sua propriedade, utilizaram-se quatro técnicas de análise, que estão descritas nos tópicos a seguir:

3.2.1. Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raios-x (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD6000 situado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU). A radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e a amostra sólida em pó do material é acoplada ao porta amostra de alumínio. É submetido às seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na faixa de valores de 5 a 70° , com velocidade de passo igual a $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$.

3.2.2. Caracterização Estrutural por Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 3800 e 400 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

3.2.3. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram colocadas no porta amostra pela dispersão do material em pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura de 7nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um SputterCoater, SCD modelo 50, em ampliações de 40.000 vezes. Foram registradas, também, utilizando outro microscópio eletrônico de varredura acoplado ao sistema de energia dispersiva, o Vegas 3Tescan,

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 5nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, em ampliações de 25.000 vezes.

3.2.4. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do HDL

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ de cada adsorvente foi descrita por Regalbuto e Robles (2004), sendo denominada “experimento dos 11 pontos”. Para o ensaio foram adicionados 20,00 mg de adsorvente em alíquotas de 50,00 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0). Após 24 horas de equilíbrio sob agitação, foi medido os pH finais das respectivas soluções. O ajuste de pH foi realizado por meio da adição de soluções 0,50 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH. O pH_{PCZ} foi definido pela derivada da curva construída (pH inicial x pH final), sendo caracterizada pelo valor de pH do meio para qual a carga superficial se anula; para um valor de pH menor que o PCZ a carga é positiva, e para um valor de pH maior que o PCZ, é negativo.

3.3- Ensaio de remoção do ânion PO_4^{3-} através da adsorção com HDL em Sistema de Agitação Magnético

Para este ensaio, fixou-se a rotação do sistema em 200 rpm e, em um béquer de 250 mL, foi adicionado 100,00 mL solução contendo 100,00 mg L⁻¹ a partir do fosfato monopotássio (KH₂PO₄) P.A e uma massa de HDL de 169 mg a temperatura de 24 ±2 °C. Dessa forma, foram estudados os seguintes parâmetros:

a) Tempo de Contato entre o adsorvente e adsorbato:

para verificar a influência do tempo de agitação na adsorção do dihidrogenofosfato total, foram investigados os tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 200 minutos.

b) Influência do pH na remoção do dihidrogenofosfato total:

para verificar a influência do pH na adsorção do dihidrogenofosfato, os pHs foram variados em 4,5; 5,5 e 8,0 sendo estes mantidos constantes ao longo do processo de adsorção.

c) Tempos de contato/repouso entre o adsorvente e adsorbato após agitação:

para o estudo da influência do tempo de repouso na adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL, foram avaliados os tempos 0 (imediate), 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos.

d) Variação da massa do adsorvente no processo de remoção do adsorbato:

para o estudo da influência da quantidade em massa de HDL na adsorção do dihidrogenofosfato total, utilizou-se as quantidades de 85, 169, 250, 300, 423 e 500 mg.

e) Variação da concentração de adsorbato no efluente:

para verificar a influência da concentração de dihidrogenofosfato na adsorção de fósforo total, realizou-se as variações da concentração de dihidrogenofosfato de 100, 200, 300, 400, 500 e 800 mg L⁻¹ na preparação do efluente padrão.

3.4- Quantificação de dihidrogenofosfato presente no efluente sintético após a adsorção

Para a quantificação de fósforo total, foi realizado uma curva analítica de calibração. Dessa forma, a partir de uma solução-padrão de fosfato monopotássio cuja concentração foi 10,0 mg L⁻¹, foram feitas diluições em solução aquosa nas concentrações de 0,0 mg L⁻¹ (branco) a 5,0 mg L⁻¹. Figura 6.

Em seguida, para cada uma destas soluções, adicionou-se 1 mL de solução ácida de molibdato de amônio (0,02 mol L⁻¹) e 0,4 mL de solução de ácido ascórbico (0,1 mol L⁻¹), e então, aguardou-se um tempo de repouso de 15 min para haver a estabilização do complexo molibdofosfato, Equação 10 (LENZI et al., 2009).

Para a leitura das absorvâncias, utilizou-se um Espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu Visible Spectrophotometer - 1650DC) no comprimento de onda de 680 nm) e traçou-se o gráfico de Absorvância versus a Concentração do complexo que é a mesma concentração do dihidrogenofosfato de acordo com a estequiometria da reação.

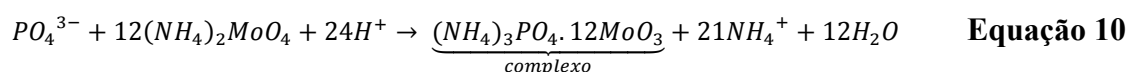


Figura 6 -Preparo das soluções para leitura no UV-VIS.



Fonte: A autora (2019).

3.4.1 - Ensaios de Cinética de Adsorção

Para os ensaios de cinética fixou-se os melhores parâmetros realizados no Item 3.3: influência do pH, tempo de repouso, massa do adsorvente, temperatura, volume do poluente e variou-se o tempo de agitação entre o adsorvente e adsorbato.

O procedimento experimental para determinação das equações de Cinética foram realizados utilizando 100 mL da solução de dihidrogenofosfato e 169 mg do HDL [Co-Al-Cl], pH \pm 4,5, em temperatura ambiente (24 ± 2 °C) sendo estes submetidos a uma agitação magnética com velocidade de 200 rpm, variando os tempo de agitação/contato em 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 200 minutos.

Realizou-se a leitura de um branco, amostra contendo apenas água deionizada submetida nas mesmas condições dos ensaios contendo o poluente para anular qualquer interferência ou traços analíticos e todos ensaios realizados em triplicata. Em seguida, os dados resultantes do tempo de agitação foram adaptados aos modelos cinéticos matemáticos: pseudo-primeira ordem (Equação 7) e pseudo-segunda ordem (Equação 8) na forma linearizada.

3.4.2 - Determinação das Isotermas de Adsorção

Para determinação das isotermas de adsorção, realizou-se os testes variando a concentração de dihidrogenofosfato. Utilizou-se 50 mL da solução de dihidrogenofosfato em diferentes concentrações (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 e 800 mg L⁻¹), mantendo fixo o pH \pm 4,5 em contato com 300 mg do HDL [Co-Al-Cl] e submetidos ao equipamento de banho ultratermostático (SL 152/10) e estudados quatro temperaturas (298, 308, 318 e $333 \pm 0,5$ K) durante 60 minutos (Figura 7). Todos os testes foram realizados em triplicatas. A concentração resultante foi determinada conforme descrito no Item 3.4. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE) e no Laboratório de Reciclagem de Polímeros (LABREPOL) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema dihidrogenofosfato-HDL[Co-Al-Cl] utilizando os modelos de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2) na forma linearizada.

Figura 7- Equipamento de banho Ultratermostático do LABREPOL - UFU



Fonte: A autora (2019)

3.4.3 - Efeito da Temperatura nos Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

Neste estudo, os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir da constante K_C , derivada das constantes obtidas a partir dos modelos de adsorção (Langmuir e Freundlich), tendo como base aquele modelo que proporcionou o melhor ajuste.. Os três parâmetros termodinâmicos considerados foram a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°). A constante de Freundlich K_F foi obtida como um valor adimensional usando a Equação 5 e 6 (TRAN et al., 2016).

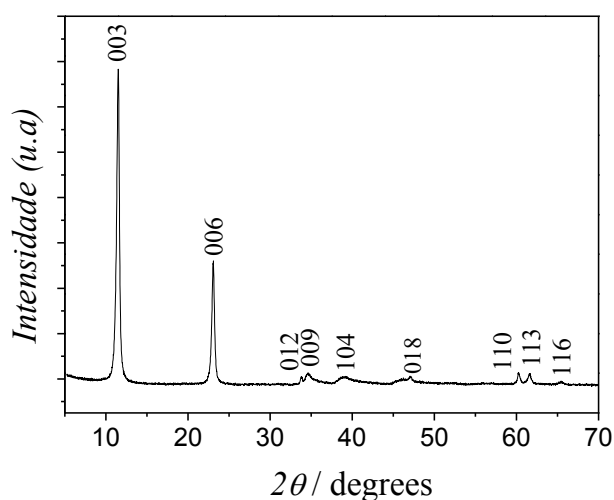
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Adsorventes

4.1.1 Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX)

Observa-se no difratograma de raios-X do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$, (FRACCAROLLO,2010), Figura 8, semelhante à estrutura da hidrotalcita (JCPDS 14-191).

Figura 8- Difratorograma do HDL [Co-Al-Cl] sintetizados pelo método co-precipitação a pH $8 \pm 0,5$.



Fonte: A autora 2019.

Os parâmetros de células unitárias do HDL [Co-Al-Cl], hidrotalcita e outros HDL's estudados pelo grupo de pesquisa do LAETE estão descritos na Tabela 3. O espaçamento basal, d para o plano (003), o qual foi calculado pelo software Unitcell, está relacionado ao tamanho e orientação do ânion na camada intermediária (OLFS et al., 2009).

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).

O parâmetro a ($2x(110)$) da célula unitária corresponde à distância entre dois cátions metálicos do íon complexo em octaedros adjacentes que pode variar em função de cátions com diferentes comprimentos de raio iônico, e também em função da razão

de cátions M^{2+}/M^{3+} presentes na lamela. Nos HDLs apresentados na Tabela 3, é possível observar a influência do raio iônico através dos valores encontrados no parâmetro a . Quando compara-se à da hidrotalcita, observa-se que os valores do parâmetro a são praticamente iguais, devido ao raio iônico do Mg^{2+} ser semelhante ao do Co^{2+} (0,74 Å para Mg^{2+} e 0,73 Å para Co^{2+}) e ambos possuir o mesmo íon trivalente (Al^{3+}) com raio iônico de 0,50 Å.

Portanto, observa-se que os valores dos parâmetros $d(003)$, a , c e volume da célula unitária do HDL[Co-Al-Cl] em estudo são semelhante aos obtidos para a hidrotalcita, indicando a eficácia do método de síntese do HDL por co-precipitação a pH $8 \pm 0,5$.

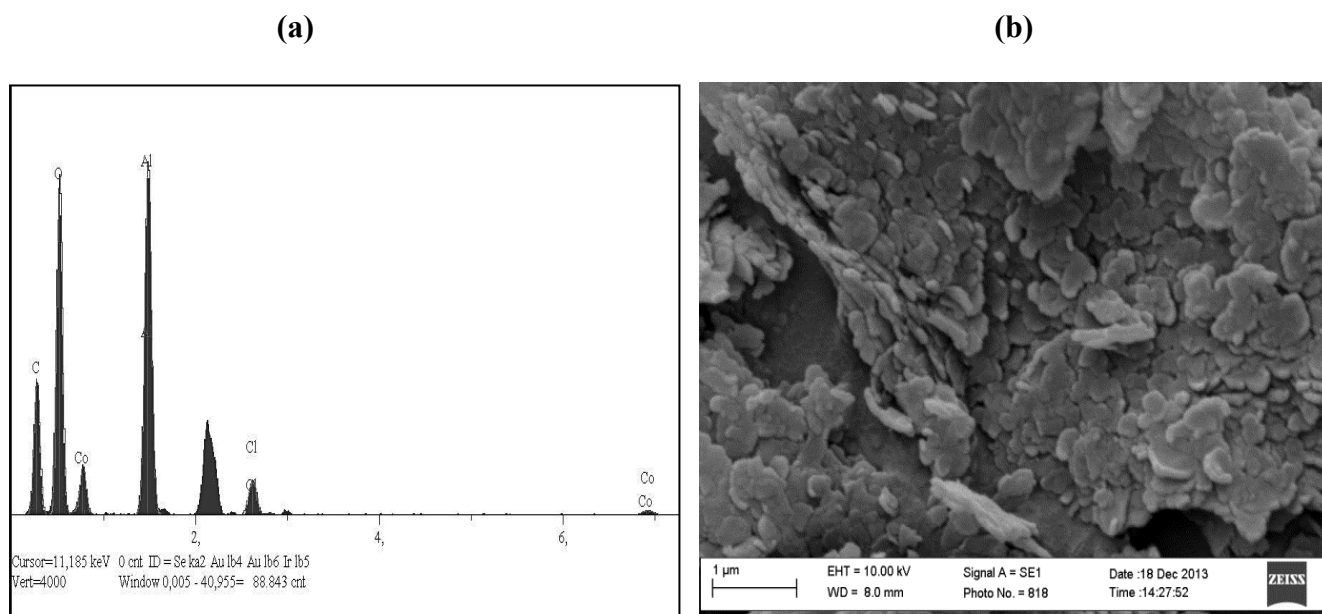
Tabela 2- Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$, a , c e volume para o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado a pH $8 \pm 0,5$ para a Hidrotalcita.

Amostra	Espaçamento Basal/Å $d(003)$	$a/ \text{Å}$ $2 \times d(110)$	$c/ \text{Å}$ $c = 3 \times d(003)$	Volume Å^3	Referência
Hidrotalcita [Mg-Al-CO ₃]	7,743	3,0700	23,230	189,60	(JCPDS 14-191)
HDL [Co-Al-Cl]	7.7100	3.0704	23.1300	188.92	a autora e colaboradores (2019)
HDL [Co-Fe-Cl]	7,6533	3,0628	22,9600	186,52	Freitas, L.L (2018)
HDL [Co-Al-NO ₃]	8,024	3,099	24,070	200,31	Pacheco, Amaral, Canobre (2019)

4.1.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Acoplado ao MEV, pode ser realizada uma análise elementar utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes na área selecionada (Figura 10) (NASCIMENTO et al.,2014). Foi observado a presença de Co, Al e Cl, comprovando a composição elementar do HDL [Co-Al-Cl]. Foi observada também a presença de oxigênio, o qual é proveniente das hidroxilas e as moléculas de água presentes na esfera de solvatação dos contra-íons (cloretos) presentes no interior das lamelas do HDL.

Figura 9 (a): Espectro de EDS do HDL [Co-Al-Cl]. **(b)** Imagem de MEV do HDL [Co-Al-Cl] com ampliação de 25.000 vezes.



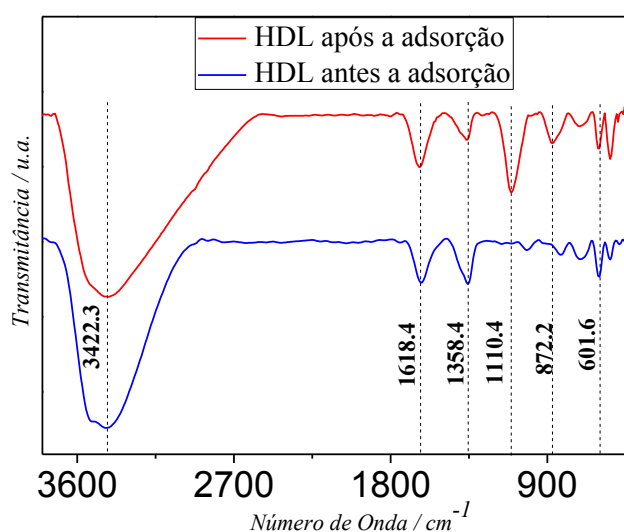
Fonte: Medeiros (2016); Calisto (2019).

A imagem de MEV do HDL apresenta uma morfologia lamelar, as quais mostram camadas sobrepostas, com formatos irregulares, típicos da estrutura morfológica da hidrotalcita (HIBINO, OHYA, 2009).

4.1.3 Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) é uma técnica realizada para detectar grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes, que conseqüentemente, auxilia na obtenção de informações sobre os mecanismos de adsorção, além de identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (PAVIA et al., 2010). Os espectros das amostras de HDL [Co-Al-Cl] antes e após a adsorção do ânion dihidrogenofosfato sintetizado pelo método de co-precipitação a $\text{pH } 8 \pm 0,5$ na faixa de $400\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Espectros na região do Infravermelho dos HDL [Co-Al-Cl] antes e após a adsorção do ânion dihidrogenofosfato. ([Dihidrogenofosfato] = 100 mg L^{-1} , Massa HDL = 165 mg, volume = 100 mL, pH 4,5; rotação = 200 rpm; tempo de agitação = 30 min).



Fone: A autora (2018).

Tabela 3 -Valores e modos vibracionais para as absorções de grupos funcionais presentes nos HDL [Co-Al-Cl] sintetizados a pH constante $8 \pm 0,5$.

Tipos de Vibrações	Número de onda (cm^{-1})	Modos Vibracionais
Co – O	601,6	Deformação Axial
P – O – P	872,2	Deformação Axial
O = P – OH	1110,4	Deformação Axial
C = O	1358,4	Estiramento Linear
H – O – H	1618,4	Estiramento Angular
O – H	3422,3	Estiramento Linear

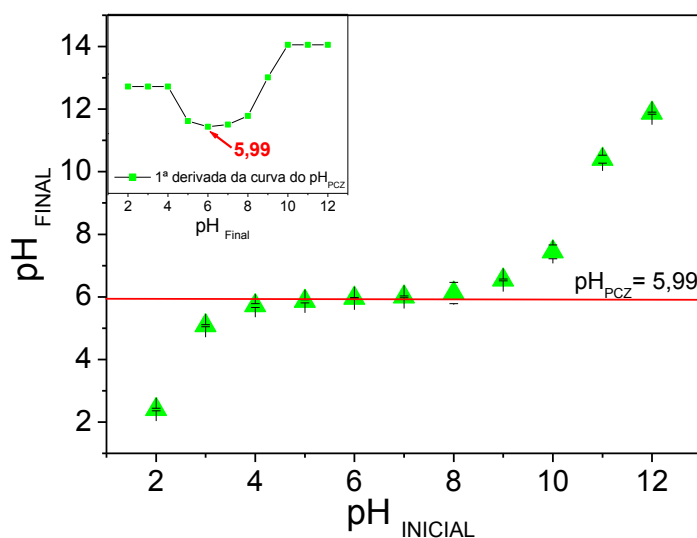
Fonte: A autora (2019).

O espectro FT-IR dos HDLs [Co-Al-Cl] antes e após a adsorção (Figura 10) apresentaram bandas de deformação axial, na região de baixa frequência em $601,6 \text{ cm}^{-1}$ e $872,2 \text{ cm}^{-1}$ que são associadas à ligação (Co–O) e (P–O–P), respectivamente. Outra banda axial em $1110,4 \text{ cm}^{-1}$ é evidenciada associada às ligações (O=P–OH) indicando à adsorção do ânion dihidrogenofosfato e em $1358,4 \text{ cm}^{-1}$ da ligação (C = O) (SILVERSTEIN, 2006). Esta banda por estar relacionado à adsorção superficial de CO_2 proveniente do ar atmosférico pelo HDL durante sua síntese. Em $1618,4 \text{ cm}^{-1}$ atribuí-se ao modo de vibração (H–O–H) das moléculas de água que estão localizadas no espaço intralamelar; $3422,3 \text{ cm}^{-1}$ atribuí-se à banda estiramento de absorção de (O–H), devido à presença de águas de hidratação, águas de cristalização e também os grupos hidroxilas das lamelas devido à presença de águas de hidratação, águas de cristalização e também os grupos hidroxilas das lamelas (CHEN et al., 2003; ZHANG et al., 2017).

4.1.4 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do HDL[Co-Al-Cl]

Determinou-se o pH_{PCZ} do HDL [Co-Al-Cl] com a finalidade de verificar a faixa de pH em que o HDL comporta-se com um caráter catiônico ou aniônico. Realizou-se os ensaios em triplicata e calculou-se primeiramente, a partir da média aritmética dos pontos para o pH final. Contudo, para a determinação do ponto exato realizou-se a primeira derivada da curva do pH_{PCZ} . O HDL apresentou-se pH_{PCZ} em 5,99, isto é, para essa faixa específica de pH ocorre um equilíbrio com cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente (Figura 11). Em valores de pH abaixo de pH_{ZCP} , os locais de superfície ativa são protonados, apresentando uma superfície com densidade de carga positiva. Assim, o processo de adsorção do dihidrogenofosfato realizou-se em pH abaixo de 5,99, para aumentar a atração eletrostática com o adsorvente. No entanto, destaca-se que pHs muito ácidos podem ocorrer a hidrólise do HDL, resultando na perda estrutural do material.

Figura 11- Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Co-Al-Cl].

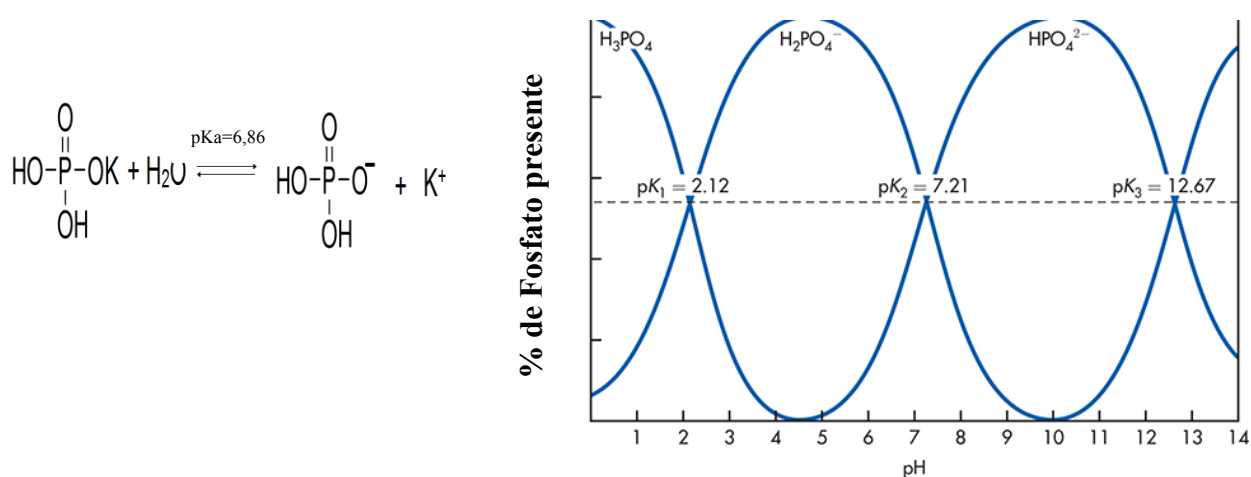


Fonte: A autora (2019).

É importante determinar o pH_{PCZ} para controle do pH da solução contaminada dos poluentes, visto que esse parâmetro poderia ter influência na eficácia da adsorção do dihidrogenofosfato. Este poluente quando dissociado em água, são íons, portanto, seu caráter é aniônico, sendo assim, possuem grupos ionizáveis dependente do meio. Sua solubilidade em água é 22 g/100 mL e um pK_a de 6,86 (MATHEWS, CHRISTOPHER et al.,1990).

A equação da reação em equilíbrio (Figura 12), demonstram que em pH menores que 6,86 tem-se 50% das moléculas de dihidrogenofosfato dissociadas, na forma protonada, porém acima desse valor têm-se predominância da forma não dissociada, favorecendo a sua forma aniônica (MATHEWS, et. al 1990).

Figura 12- Dissociação da molécula de dihidrogenofosfato de potássio.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2019).

4.2 Quantificação do dihidrogenofosfato

Uma curva de calibração foi construída para quantificar as taxas de adsorção do poluente dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl], a qual apresentou-se comportamento linear para a faixa de concentração de 0 a 5 mg L⁻¹, com coeficiente de correlação (R²) de 0,9980 conforme a equação de reta (Equação 11). Houve a necessidade de se fazer uma diluição das soluções estudadas em virtude ao fundo de escala do espectrofotômetro de UV-Vis.

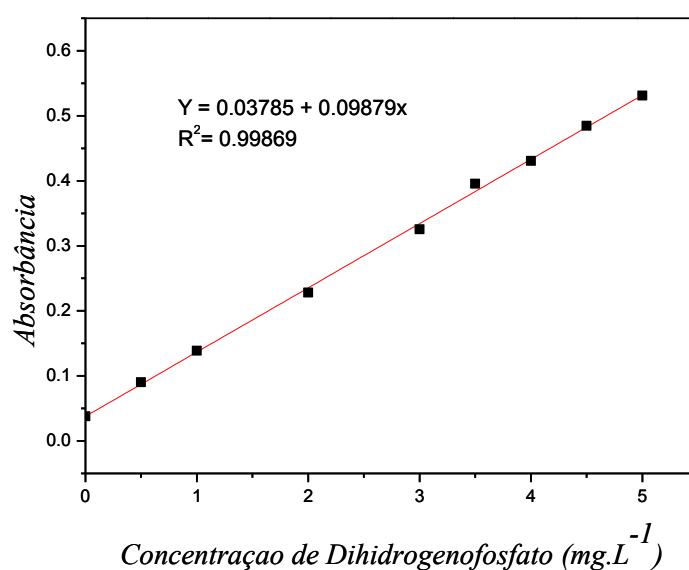
$$ABS = 0,3785 + 0,9879 * [Dihidrogenofosfato] \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

ABS = leitura da absorbância medida em um espectrôfotometro UV-Vis em 680 nm;

[Dihidrogenofosfato] = Concentração final dihidrogenofosfato em mg L⁻¹ após a adsorção.

Figura 13- Curva analítica de calibração para a determinação de fósforo total pela Espectrofotometria UV-Vis em uma solução de fosfatomonopotássio diluída.



Fonte: A autora (2019).

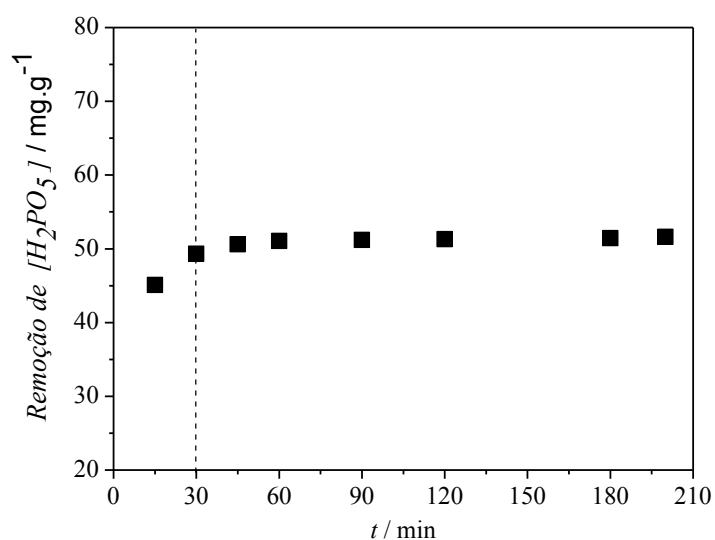
4.3 Ensaio de remoção do ânion PO_4^{3-} através da adsorção com HDL em Sistema de Agitação Magnético

Para este ensaio, fixou-se a rotação do sistema em 200 rpm e, em um béquer de 250mL, foi adicionado 100,0 mL solução contendo $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ a partir do fosfato monopotássio (KH_2PO_4) P.A. e uma massa de HDL de 169 mg.

4.3.1 Tempo de Agitação entre o adsorvente e adsorbato

Investigou-se os tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 200 minutos para verificar a influência do tempo de agitação na adsorção do dihidrogenofosfato total. Conforme o resultado obtido, apresentado pela Figura 14 e Tabela 4.

Figura 14- Remoção do dihidrogenofosfato para diferentes tempos de agitação com HDL [Co-Al-Cl]. ([Dihidrogenofosfato] = 100 mg L^{-1} , Massa HDL = 165 mg, volume = 100 mL, pH 4,5; rotação = 200 rpm).



Fonte:A autora (2019).

Tabela 4- Valores obtidos a partir da análise do tempo de agitação para remoção do dihidrogenofosfato.

Tempo de Agitação /min	Remoção (%)	Remoção (mg/g)
15	76,65 ± 0,009	45,35 ± 0,009
30	83,36 ± 0,004	49,33 ± 0,004
45	85,50 ± 0,003	50,59 ± 0,003
60	86,31 ± 0,028	51,07 ± 0,028
90	86,52 ± 0,007	51,19 ± 0,007
120	86,72 ± 0,011	51,31 ± 0,011
180	86,92 ± 0,003	51,43 ± 0,003
200	87,22 ± 0,004	51,61 ± 0,004

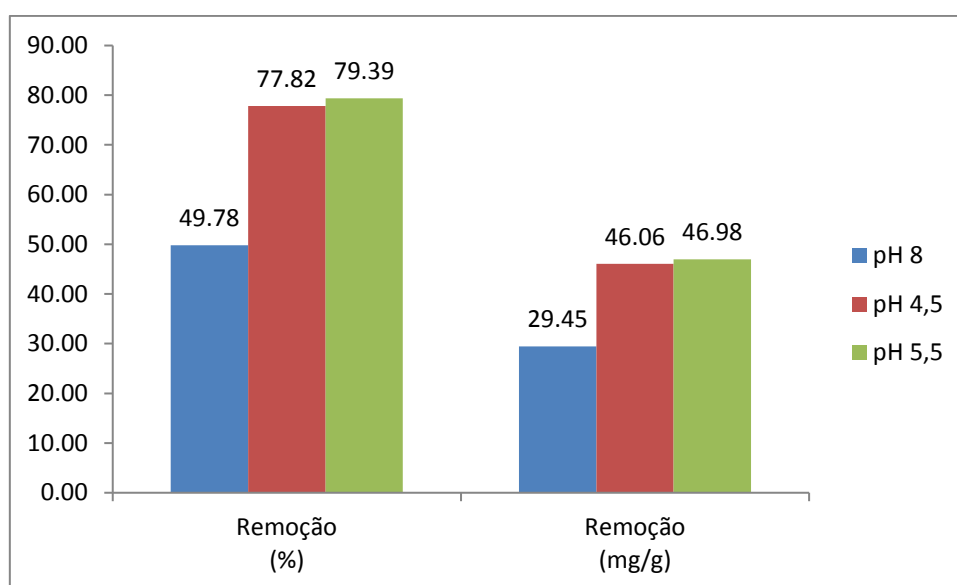
Fonte: A autora (2019).

De acordo com o resultado experimental, demonstrados na Figura 14 e Tabela 5, o comportamento do percentual de remoção dihidrogenofosfato apresenta um crescimento entre os valores de 15 a 30 min, a partir desse valor, observa uma linearidade, com um pequeno acréscimo após os 60 minutos de agitação, esse aumento é desprezível, uma vez que obteve-se desvios padrões extremamente baixos e para um processo que possibilita o tratamento de efluente, é mais interessante economicamente obter um tempo de 30 minutos à 200 minutos, quando compara-se com a porcentagem de remoção (83,36% e 87,22% respectivamente).

4.3.2 Influência do pH na remoção do dihidrogenofosfato total

Para estudar a influência do pH no processo adsorptivo, variou-se três pontos de pH (4,5; 5,0 e 8,0 \pm 0,5) sendo estes mantidos constantes em todo o tempo (30 min) de adsorção. Figura 15.

Figura 15 -Remoção do dihidrogenofosfato para três valores de pH com HDL [Co-Al-Cl] ([Dihidrogenofosfato] = 100 mg L⁻¹, Massa HDL = 165 mg, volume = 100 mL, rotação = 200 rpm; tempo de agitação = 30 min).



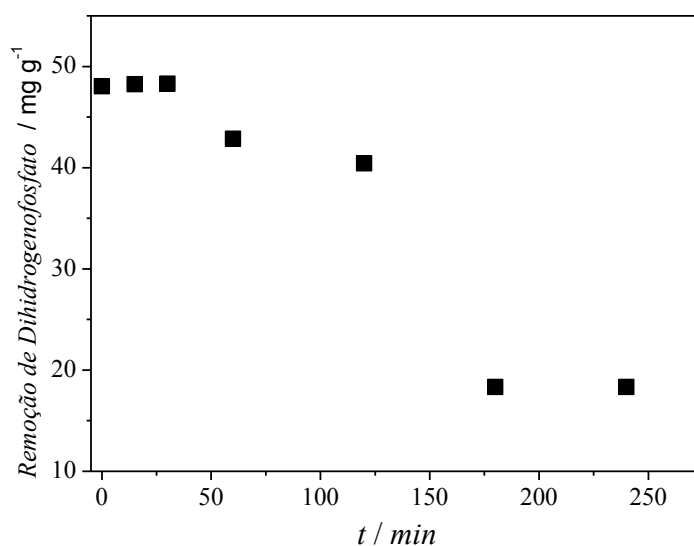
Fonte: A autora (2019).

Inicialmente, como a solução de fosfato de potássio monobásico apresentava um pH ácido, este foi alcalinizado até atingir os valores de pHs desejados para as análises de adsorção. Observa-se na Figura 15, que para os valores de pH 4,5 e 5,5 \pm 0,5 não houve uma diferença significativa na capacidade adsorptiva, nota-se uma tendência de decréscimo da taxa de remoção em pH mais básicos. Isto ocorre, pois em pH maiores/iguais a 8, o dihidrogenofosfato não está na sua forma dissociada. Além disso, se os ensaios forem realizados em pH igual a 4,5, não há a necessidade de se fazer correção de pH, economizando tempo e custo para a realização das medidas, uma vez que o pH característico deste meio é ácido.

4.3.3 Influência do tempo de repouso/contato entre o adsorvente e adsorbato

Após definido o tempo de agitação/equilíbrio da adsorção (30 min) e pH (4,5), estudou-se a influência do tempo de repouso após esse processo de agitação. Portanto, variou-se o tempo de 0' (imediato), 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos e o resultado é apresentado na Figura 16 e Tabela 5.

Figura 16 - Influência do tempo de repouso no processo de adsorção do adsorbato pelo HDL[Co-Al-Cl]. ([Dihidrogenofosfato] = 100 mg L⁻¹, Massa HDL = 165 mg, volume = 100 mL, pH 4,5; rotação = 200 rpm; tempo de agitação = 30 min).



Fonte:A autora (2019)

Tabela 5 -Valores obtidos para o estudo do tempo de repouso para a remoção do dihidrogenofosfato.

Tempo em Repouso /min	Remoção %	Remoção mg/g
0	81,20 ± 0,003	48,05 ± 0,003
15	81,51 ± 0,004	48,23 ± 0,004
30	81,61 ± 0,001	48,29 ± 0,001
60	72,40 ± 0,015	42,84 ± 0,015
120	68,32 ± 0,050	40,42 ± 0,050
180	30,99 ± 0,050	18,33 ± 0,050
240	30,99 ± 0,050	18,33 ± 0,050

Fonte: A autora (2019).

Observa-se na Figura 16 e Tabela 5 que, a capacidade adsortiva e porcentagem de remoção do dihidrogenofosfato manteve-se praticamente constante ao longo do tempo de repouso, com pequenas oscilações até o tempo de 60 minutos. A partir de 120 min de repouso, houve uma queda significativa na porcentagem de remoção indicando a ocorrência do processo de dessorção. Portanto, não adotou-se tempo de repouso para as demais análises, visto que ele apresentou uma promissora capacidade adsortiva de $48,05 \pm 0,003 \text{ mg g}^{-1}$ (81,20%) e econômica.

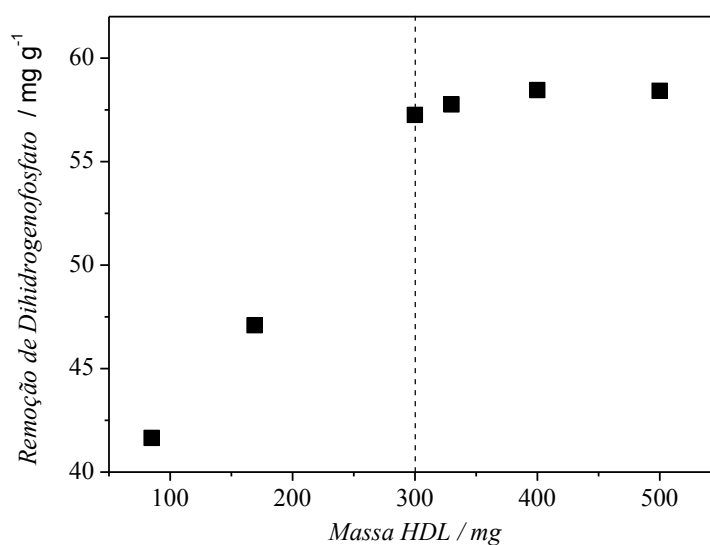
4.3.4 Variação da massa do HDL [Co-Al-Cl] no processo de remoção do dihidrogenofosfato

Para o estudo da influência da quantidade em massa de HDL na adsorção do dihidrogenofosfato, utilizou-se as quantidades de 85, 169, 250, 300, 423 e 500 mg e manteve fixado os parâmetros: tempo de agitação (30 min), pH (4,5), tempo de repouso (0 min/imediato).

Observa-se na Figura 17 e Tabela 6, à medida que aumentou-se a quantidade molar de HDL houve um aumento na porcentagem de remoção de fósforo até 300 mg de HDL, no qual, obteve-se a maior remoção (96, 76% e 57,25 mg g^{-1}), a partir desse

ponto, houve um pequeno aumento na capacidade adsortiva. Pode-se inferir que quanto maior a quantidade molar do HDL, maior a adsorção de dihidrogenofosfato efluente, isto ocorre pois quanto maior a quantidade molar do material adsorvente maior é a probabilidade de ocorrer choques efetivos entre este e o adsorbato, favorecendo o processo de adsorção. Portanto, adotou-se a quantidade 300 mg de HDL para a execução do próximo parâmetro.

Figura 17 - Estudo da influência da quantidade de HDL em mg no processo de adsorção. ([Dihidrogenofosfato] = 100 mg L⁻¹, volume = 100 mL, pH 4,5; rotação = 200 rpm; tempo de agitação = 30 min; tempo de repouso = imediato).



Fonte: A autora (2019).

Tabela 6-Valores obtidos a partir do estudo da influência da quantidade de HDL em mg no processo de adsorção.

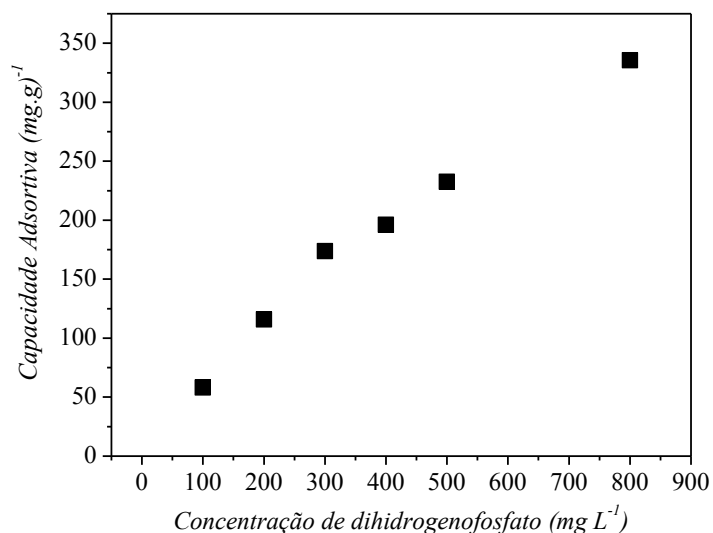
Massa HDL (mg)	Remoção %	Remoção mg/g
85	70,39 ± 0,054	41,65 ± 0,054
169	79,57 ± 0,009	47,08 ± 0,009
300	96,76 ± 0,004	57,25 ± 0,004
330	97,60 ± 0,003	57,75 ± 0,003
400	98,77 ± 0,004	58,45 ± 0,004
500	98,72 ± 0,002	58,42 ± 0,002

Fonte: A autora (2019).

4.3.5 Variação da concentração de dihidrogenofosfato no efluente

Para o estudo do parâmetro variação da concentração de dihidrogenofosfato total do efluente manteve-se uma agitação de 200 rpm por 30 min, pH 4,5, tempo de repouso em tempo imediato e massa de HDL igual a 300 mg e variou-se a concentração do poluente de 100 a 800 mg L⁻¹. Na Figura 18, observa-se que a porcentagem de adsorção manteve-se praticamente constante para variações da concentração de dihidrogenofosfato até 300 mg L⁻¹, a partir desse ponto, ocorreu uma diminuição da porcentagem de remoção, mantendo-se constante até 800 mg L⁻¹. Os valores da Figura 18, estão apresentados na Tabela 7.

Figura 18- Variação da concentração de dihidrogenofosfato na solução versus capacidade adsortiva (mg g^{-1}) do HDL. ([Dihidrogenofosfato] = 100 mg L^{-1} , Massa HDL = 300 mg, volume = 100 mL, pH 4,5; rotação = 200 rpm; tempo de agitação = 30 min; tempo de repouso = imediato)



Fonte: A autora (2019).

Tabela 7- Valores do estudo da variação da concentração de dihidrogenofosfato no efluente.

Varição Efluente	Remoção %	Remoção mg/g
100	98,36	$58,20 \pm 0,002$
200	97,92	$115,88 \pm 0,011$
300	97,93	$173,83 \pm 0,005$
400	78,59	$186,02 \pm 0,093$
500	78,61	$232,57 \pm 0,014$
800	70,88	$335,52 \pm 0,0274$

Fonte: A autora (2019).

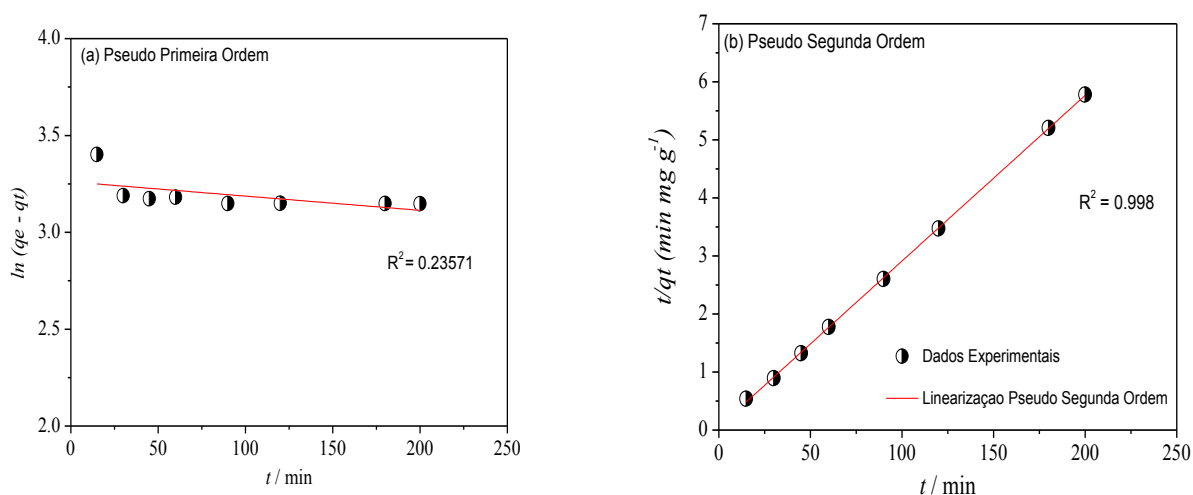
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do dihidrogenofosfato sobre o HDL [Co-Al-Cl] foram encontrados pelas regressões lineares a partir da confecção dos gráficos de dois modelos considerados (Figura 19 (a) e Pseudo-Primeira ordem e (b) Pseudo-Segunda ordem) para investigar o mecanismo de adsorção. Esses modelos são os mais comumente usados para descrever a adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos em adsorventes sólidos.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2), sendo que, quanto mais próximo de 1, considera-se melhor o ajuste matemático.

Os valores calculados de R^2 , k_1 e k_2 (constantes de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, em min^{-1}) estão apresentados na Tabela 8.

Figura 19 - Resultados de tempo de contato de 300 mg.L^{-1} dihidrogenofosfato com 300 mg HDL[Co-Al-Cl] ajustados aos modelos de cinética de adsoção: (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem.



Fonte: A autora (2019).

Tabela 8 -Parâmetros dos ajustes à modelos cinéticos para adsorção de dihidrogenofosfato com concentração 300 mg L⁻¹ em HDL[Co -Al- Cl].

Pseudo Primeira ordem		Pseudo Segunda ordem	
$K_1(\text{min}^{-1}) * 10^4$	R²	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})*10^2$	R²
7,0015	0.23571	1,403	0.998

Fonte:A autora (2019).

A partir da Figura 19 (a) e (b) e dos valores expressos na Tabela 8, demonstra-se que os parâmetros ajustam-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem em comparação ao modelo pseudo-primeira ordem. O ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,998$) sugere que o processo de adsorção foi dominado principalmente por múltiplos mecanismos envolvidos na remoção (YU, et al, 2018). Portanto, de acordo com esse modelo a velocidade de adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL é dependente da concentração do dihidrogenofosfato e da concentração deste adsorvido no HDL após o equilíbrio ser atingido.

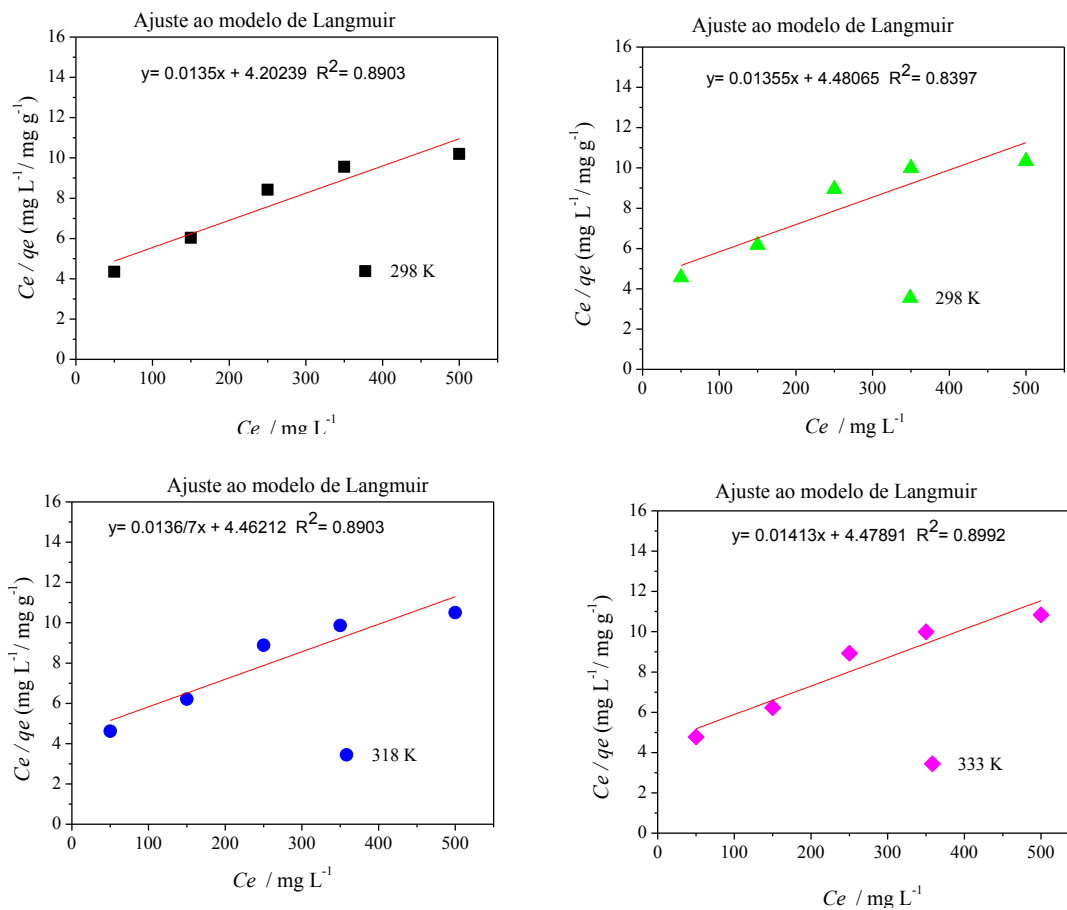
4.5.1 Isotermas de Adsorção

Após cada análise, as quantidades adsorvidas foram calculadas e relacionadas às concentrações finais, chamadas de concentração de equilíbrio para cada concentração inicial analisada. Para fazer a análise dos dados experimentais da variação de concentração, estudaram-se dois modelos de isotermas reportados na literatura: Langmuir e Freundlich. O método de regressão linear foi adotado para ambas isotermas de adsorção.

Observa-se que entre os modelos avaliados, a isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados, com coeficiente de correlação(R^2) de 0,98 em vez de Lagmuir ($R^2 = 0,870$) conforme mostrado na Figura 2 0 (a) e (b), indicando a ocorrência de adsorções físicas e químicas. Os dados das constantes obtidas pela equação de Freundlich e Langmuir são demonstrados na Tabela 9.

Figura 20 -Ajuste matemático de isotermas de adsorção dos dados experimentais da remoção de dihidrogenofosfato em HDL [Co-Al-Cl](T=298, 308, 318 e 333 K) (a) Regressão Linear do Modelo de Langmuir; (B) Regressão linear do modelo de Frensilich.

a)



b)

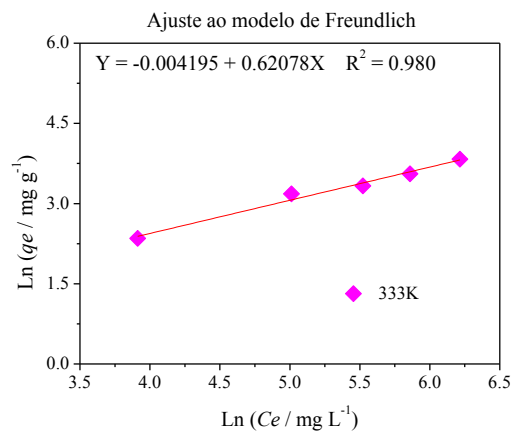
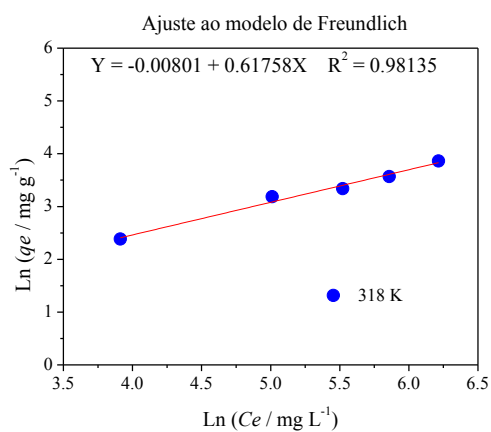
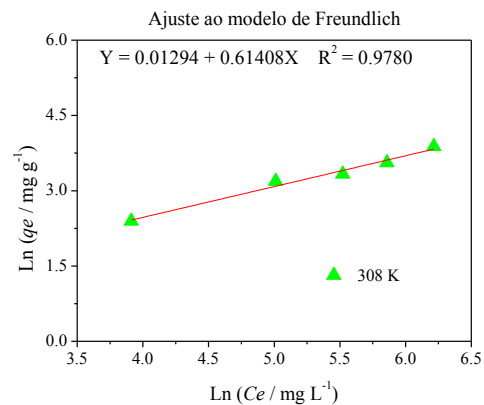
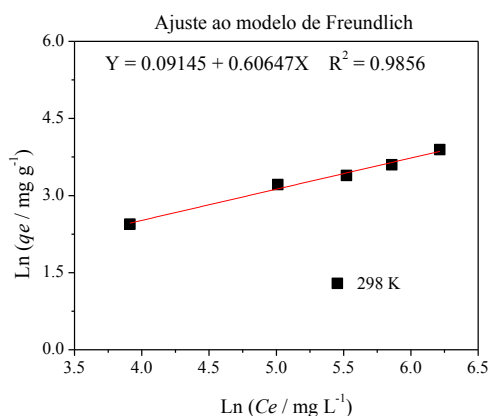


Tabela 9 – Valores dos ajustes matemáticos de isotermas de adsorção dos dados experimentais da remoção de dihidrogenofosfato em HDL[Co-Al-Cl].

Modelo	Parâmetros	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir	Q_0 (mg g^{-1})	74,07	73,53	72,99	70,92
	K_L (L mg^{-1})* 10^{-3}	3,21	3,16	3,10	3,15
	R^2	0,91	0,88	0,90	0,92
Freundlich	K_F ($(10^1 \text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	1,096	1,013	0,992	0,959
	$1/n$	0,6065	0,6141	0,6176	0,627
	R^2	0,99	0,98	0,99	0,99

Fonte: A autora (2019).

A constante relacionada com a capacidade de adsorção ou força de adsorção (K_F) pode ser apropriada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos. E a constante de Freundlich ($1/n$), indica a magnitude da força motriz da adsorção ou heterogeneidade da superfície. Se o valor de $1/n$ é menor que 1 a adsorção é favorável (TRAN; YOUB, CHAOB, 2016).

Tabela 10- Comparação da capacidade adsortiva do HDL deste trabalho com outros materiais adsorventes usados para a remoção de fosfatos em águas contaminadas.

Adsorvente	Capacidade Adsortiva, q_m (mg g ⁻¹)	Referências
Composto Organo-metálico a base de zircônico(MFC@UiO-66)	12,82	LIU, ZNENG, YANG ,2019
HDL Zn-Fe	36,00	GUPTA et al., 2019
Biomaterial a base de celulose	32,1	SHANG et al., 2018
NaLa(CO ₃) ₂ hibridado com Fe ₃ O ₄	77,85	HAO, WANG, SHI, 2019
HDL [Co-Al-Cl]	72,10	Autora, 2019.

4.5.2 Efeito da Temperatura nos Ensaios Termodinâmicos

O efeito da temperatura da adsorção de Dihidrogenofosfato no HDL[Co-Al-Cl] foi investigado sob condições isotérmicas na faixa de temperatura de 25 a 60 °C. Figura 21 e Tabela 12.

A variação da energia de Gibbs é um fator crítico para determinar o grau de espontaneidade do processo de adsorção. Na Tabela 11 é possível observar os valores de ΔG° obtidos da Equação 6 utilizando a constante de equilíbrio (K_c) derivados da constante de Freundlich (k_F) em diferentes temperaturas. O valor $\Delta G^\circ < 0$ sugere um processo de adsorção espontâneo (redução da energia livre do sistema com o aumento da temperatura).

A capacidade adsortiva diminui com o aumento da temperatura devido o processo de adsorção ser exotérmico ($\Delta H^\circ = -9,44 \text{ kJ mol}^{-1}$). O valor negativo de ΔH° indicou um processo exotérmico (liberação de calor durante a interação entre o adsorvente e o adsorbato) e com a adsorção sendo favorecida em temperaturas mais baixas. Ademais, a magnitude obtida para o ΔH° inferior ao valor de 40 kJ mol^{-1} , indicou que o processo de adsorção ocorre por fisissorção (PACHECO, AMARAL, CANOBRE, 2019) sendo assim, um processo reversível onde as interações entre o adsorvente e o adsorbato são facilmente rompidas e posteriormente facilmente refeitas. O valor positivo ΔS° indica que o fenômeno de adsorção envolve um mecanismo dissociativo. A magnitude do valor de entropia está relacionada à organização do adsorbato na interface adsorvente/solução durante o processo de adsorção, o qual pode ser $\Delta S^\circ < 0$ (menos aleatória) ou $\Delta S^\circ > 0$ (mais aleatória) (TRAN, YOUB, CHAOB 2016).

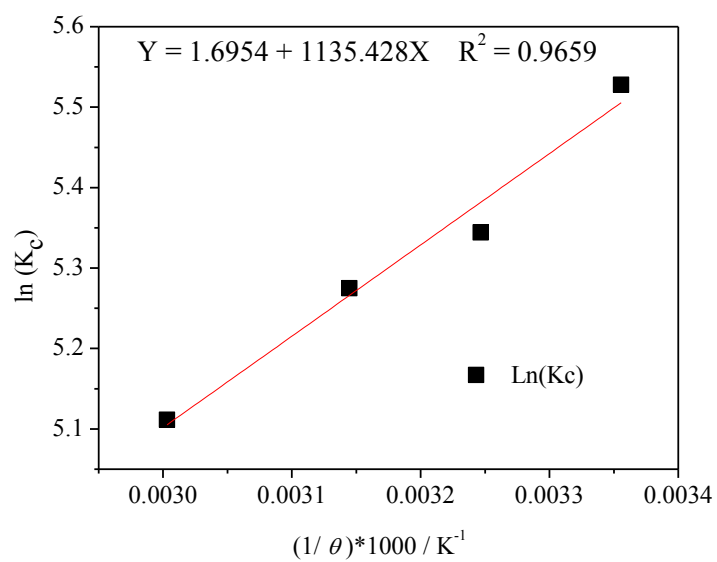
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de dihidrogenofosfato em HDL [Co-Al-Cl].

Temperatura (K)	K_c	K_f	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol)
298	251,6159	1,0958	-13,6964		
308	209,4124	1,0130	-13,6859		
318	195,4005	0,9920	-13,9471	-9,4402	14,0962
333	165,8835	0,9590	-14,1516		

*Constante de Freundlich (Kf)**R (Constante dos gases) = $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Fonte: A autora (2019).

Figura 21 -Variação $\ln K_c$ em função de $1/T$ para adsorção de dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl].



Fonte: A autora (2019).

5 CONCLUSÕES

O HDL[Co-Al-Cl] sintetizado por co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$ apresentou picos de difração definidos correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (015), (110) e (113), as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica, grupo espacial R-3m, característico da argila natural hidrotalcita. Através do software Unit Cell foi possível calcular o valor de d (plano 003) para os HDL[Co-Al-Cl]. O valor d (003) encontrado foi de 7,71 Å, enquanto a Hidrotalcita [Mg-Al-CO₃] possui um valor de d (003) de 7,743 Å. Portanto, comprova-se a eficácia do método de síntese.

A caracterização morfológica do HDL por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou uma estrutura em camadas sobrepostas contendo formatos irregulares e o EDS apresentou-se Co, Al e Cl, comprovando a composição elementar do HDL [Co-Al-Cl].

Ademais, os Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV- TF) confirmaram a presença do ânion (P-O-P), (O=P-OH) em $872,2 \text{ cm}^{-1}$ e $1110,4 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, indicando a adsorção do ânion dihidrogenofosfato. Os metais presentes nas lamelas dos materiais adsorventes sintetizados foram detectados pelas vibrações de estiramento metal-oxigênio na região de baixa frequência em $872,2 \text{ cm}^{-1}$ e moléculas de água que estão localizadas no espaço intralamelar foram detectadas em $1618,4 \text{ cm}^{-1}$.

Em relação ao pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), o HDL[Co-Al-Cl] apresentou valor de 5,66. Sendo assim, nos testes de adsorção o pH da solução foi mantido abaixo dos pH_{PCZ} (predomínio do comportamento catiônico do HDL) para garantir uma maior eficácia do dihidrogenofosfato (o qual apresentou-se um comportamento aniônico).

No estudo dos fatores que podem influenciar a porcentagem de adsorção, avaliou-se o tempo de agitação, e observou-se que a partir de 30 minutos (98,36% de remoção) houve um aumento desprezível da porcentagem de remoção, uma vez que é mais rentável e interessante economicamente para um processo, o menor tempo e melhor eficácia. Outra variável estudada foi o pH, que para o a remoção, o mais efetivo foi em pHs mais ácido, portanto, fixou-se o valor 4,5 para os demais estudos de adsorção. Para o tempo de repouso, a melhor porcentagem de remoção foi no tempo

imediatamente, uma vez que a partir de tempo de repouso ($t=120$ min), houve uma queda significativa na porcentagem de remoção, e após esse tempo, o sistema manteve-se constante, indicando o processo de dessorção. Outra variável que tem influência na porcentagem de remoção do dihidrogenofosfato é a massa de HDL utilizada na síntese que até 300 mg pode apontar que o material atingiu sua capacidade máxima de adsorção e manteve-se praticamente constante após esse ponto.

Ademais, a cinética de adsorção para dihidrogenofosfato apresentou melhor ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem ($R^2= 0,998$). Quanto à caracterização ao tipo de adsorção, a isoterma obtida se ajustou ao modelo de Freundlich para ($R^2 = 0,98$), sugerindo que pode ocorrer **adsorções físicas**, com formação de multicamadas e superfícies heterogêneas.

Frente aos estudos da temperatura no processo de adsorção, $\Delta G^\circ < 0$ indica um processo espontâneo, uma adsorção energeticamente mais favorável e $\Delta H^\circ < 0$ e o valor positivo de ΔS° confirma o aumento da aleatoriedade da interface sólido/solução durante a adsorção.

Além disso, o melhor ajuste de isoterma ao modelo de Freundlich, sugere que a adsorção ocorreu preferencialmente na superfície dos HDL, com predominância de ligações fracas de Van der Waals. Sendo assim, os adsorbatos (dihidrogenofosfatos) poderão ser removidos com facilidade, tornando possível a recuperação dos HDL (adsorvente). Portanto, o HDL [Co-Al-Cl] é um material promissor como adsorvente de dihidrogenofosfato em águas e efluentes que contenham derivados de fosfatos em concentrações de 100 até 800 mg L⁻¹.

Etapas Futuras

- Estudar o Modelo Cinético de Henry;
- Estudar o modelo de difusão intra-partícula e o modelo de difusão na interface adsorvente/solução
- Estudar a Adsorção em Efluentes da Indústria de Aditivo e Fertilizante agrícola (Adfert) em Uberlândia .
- Caracterização estrutural (mais minuciosa) do HDL após a Adsorção por DR-X e caracterização morfológica por MEV.

6 REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science** 36, p. 327-363, 2010.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T.R. Aquatic Toxicity From Pulp and Paper Mill Effluents: A Review. **Advances in Environmental Research**, v.5, n. 2, p.175-196, May.2001.

ASHWAL, L. D.; CAIRNCROSS, B. Mineralogy and origin of stichtite in chromite-bearing serpentinites. **Springer-Verlang**: Auckland Park, v. 127, n. 2, p. 75-86, 1997.

ASSIS, P. A. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

BOTAN, R. **Síntese e caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2010.

BOUKHALFA, N.; BOUTAHALA, M.; DJEBRI, N. Synthesis and characterization of ZnAl- layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Adsorption Science and Technology**, v. 35, n. 1-2, p. 20-36, 2017.

CALISTO, J. S. **Adsorção de herbicidas (2,4-D e atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl]**. 2019. (Exame de qualificação apresentado à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, 2019.

CARDOSO, L. P. **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas**. 2006. 162p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2006.

CARDOSO, L.; P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃**. 2002. 87p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v.11, p.173-301, Jan. 1992.

CHAO, I. R. S. **Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico**

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.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T.; **J. Colloid Interface Sci.** 2005, 290, 45.

CHUBAR, N. I.; KANIBOLOTSKY, V. A.; STRELKO, V. V.; GALLIOS, G. G.; SAMANIDOU, V. F.; SHAPOSHNIKOVA, T. O.; MILGRANDT, V. G.; ZHURAVLEV, I. Z. Absorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 255, v. 1-3, p. 55-63. 2005

CHUENG, K. C.; VENKITACHALAM, T. H. Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash. **Chemosphere**: v. 41, n. 1-2, p. 243-249, 2000.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Cianobactérias Planctônicas: Legislação, Orientações para o Monitoramento e Aspectos Ambientais**. São Paulo, 2013.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**: Ribeirão Preto, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CRITTENDEN, J.C., MONTGOMERY WATSON H., ADSORPTION, **MWH's Water Treatment Principles and Design, Third edition**, John Wiley & Sons, 2012, pp. 1136–1150

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, 2011.

DAHL, M.; DEYANOVA, D.; LYIMO, L.D.; NÄSLUND, J.; SAMUELSSON, G.; MTOLERA, M.S.; BJÖRK, M.; GULLSTRÖM, M. Effects of shading and simulated grazing on carbon sequestration in a tropical seagrass meadow. **J Ecol** v.104, p. 654–664, 2016.

de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água. 2006. 157p
Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

DETONI, T. L.; DONDONI, P.C. A Escassez da água: um olhar global sobre a sustentabilidade e a consciência acadêmica. **Revista Ciência**, v.14, n.2, p. 191-204, Fortaleza, dez. 2008.

DUARTE, C. M.; LOSADA, I. J.; HENDRIKS, I. E.; MAZARRASA, I.; MARBÀ, N. The role of coastal plant communities for climate change mitigation and adaptation. **Nat Clim Chang**, v.3, p.961–968, 2013a.

DUARTE, C.M.; MIDDELBURG, J.J.; CARACO, N.F. Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. **Biogeosciences**, v.2, p. 1-8, 2005.

FERRERA, C.M.; WATANABE, A.; MIYAJIMA, T.; SAN, DIEGO-MCGLONE, M.L.; MORIMOTO, N.; UMEZAWA, Y.; HERRERA, E.; TSUCHIYA, T.; YOSHIKAI, M.; NADAOKA, K. Phosphorus as a driver of nitrogen limitation and sustained eutrophic conditions in Bolinao and Anda, Philippines, a mariculture-impacted tropical coastal area. **Mar Pollut Bull** v. 105, p. 237–248, 2016.

FOURQUREAN, J.W.; DUARTE, C.M.; KENNEDY, H.; MARBA, N.; HOLMER M.; MATEO, M.A.; APOSTOLAKI, E.T.; KENDRICK, G.A.; KRAUSE-JENSEN, D.; MCGLATHERY, K.J. Seagrass ecosystems as a globally significant carbon stock. **Nat Geosci**, v.5, p. 505-509, 2012.

FRACCAROLLO, A.; COSSI, M. & MARCHESE, L. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 494, p. 274-278, July. 2010.

FRANGMEIER, M.; HOEHNE, L. Avaliação de Carvão Ativado e de Sílica como Adsorventes para amostras com corantes e com Sódio. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 4, n. 4, 2012 .

FREITAS, L. L. **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. P 1-123 (2017).

GHOSAL, P.S., GUPTA, A.K. **An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca-Al-(NO₃) layered double hydroxide**, RSC Adv. 5 (128) (2015) 105889–105900.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for waste water treatment II: hybrid methods . **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004.

GOH, K. H.; LIM, T.T.; DONG, Z.L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: **a review Water Res.**, 42 (2008), pp. 1343-1368

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxids for removal of oxyanions: A review. **WaterResearch**: Singapore, v. 42, n. 6. p. 1343-1368, 2008.

GOH, K.H., LIM, T.T. Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide. **J. Hazard. Mater.** 180(1-3), 401- 408, 2010.

GONÇALVES, N. A. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Compostos por Poli (L-lactídeo) e Hidróxido Duplo Lamelar**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição especial Maio 2001.

GUPTA, N. K; SAIFUDDIN, M; KIM, S; KIM, K. S. Microscopic, spectroscopic, and experimental approach towards understanding the phosphate adsorption onto Zn-Fe layered double hydroxide. **Journal of Molecular Liquids** (2019).

HAO, H; WANG, Y; SHI, B. NaLa(CO₃)₂ hybridized with Fe₃O₄ for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study. **Water Research** **155**, p 1-11, 2019.

HENRIQUE, P. C.; ALVES, J. D.; DEUNER, S.; GOULARD, P. F. P.; LIVRAMENTO, D. E. Aspectos fisiológicos do desenvolvimento de mudas de café cultivadas sob telas de diferentes colorações. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.46, n.5, p.458-465, maio 2011.

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.

HUANG, W.; WANG, S.; ZHU, Z.; LI, L.; YAO, X.; RUDOLPH, V.; HAGHSERESHT, F. Phosphate removal from wastewater using red mud. **Journal of Hazardous Materials**:v. 158, n. 1, p. 35-42, 2008.

JIANG, Z.; HUANG, X.; ZHANG, J. Effect of nitrate enrichment and salinity reduction on the seagrass *Thalassia hemprichii* previously grown in low light. **J Exp Mar Biol Ecol**, v. 443, p. 114–122, 2013b.

KLEIN, C; AGNE, S. A. A.; Fósforo: de nutriente à Poluente!. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**: Cascavel. v.8, n.8. p. 1713-1721, 2012.

LENZI, E. K.; EVANGELISTA, L. R.; BARBERO, G.; MANTEGAZZA, F. Anomalous

LEONI, V.; VELA, A.; PASQUALINI, V.; PERGENT-MARTINI, C.; PERGENT, G. Effects of experimental reduction of light and nutrient enrichments (N and P) on seagrasses: a review. **Aquat Conserv**, v.18, p. 202–220, 2008.

LIN, Y; FANG, Q; CHEN, B. Metal composition of layered double hydroxides (LDHs) regulating CrO_4^{2-} adsorption to calcined LDHs via the memory effect and hydrogen bonding. **Journal of Environmental Sciences** 26, p 493–501, 2014.

LIU, T; ZHENG, S; YANG, L. Magnetic zirconium-based metal-organic frameworks for selective phosphate adsorption from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 552, p 134-141, 2019.

MASCOLO, G; MASCOLO, M.C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect”. **Microporous and Mesoporous Materials** 214: Italy, p246-248, 2015.

MATHEWS, CHRISTOPHER K., K. E. Van Holde, Ean R. Appling, and Spencer J. Anthony-Cahill. *Biochemistry*. Redwood City, CA: Benjamin/Cummings Pub., 1990. Print.

MEDEIROS, J. F. **Uso de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs Co-Al-Cl) como adsorventes de ânions dihidrogenofosfatos**. 2015. (Dissertação Trabalho de Conclusão de Curso). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

MILLS, S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN J.-M. R.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**: Australia, v. 76, n.5, p. 1289-1336, 2012.

MIYAJIMA, T.; HORI, M.; HAMAGUCHI, M.; SHIMABUKURO, H.; ADACHI, H.; YAMANO, H.; NAKAOKA, M. Geographic variability in organic carbon stock and accumulation rate in sediments of east and southeast Asian seagrass meadows. **Glob Biogeochem**, v.29 p. 397–415, 2005.

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.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 27-36.

OLFASAB, H. W.; TORRES-DORANTEA, O.; ECJEKTC, R.; KISSLICKC, H. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3-4, p. 459-464, 2009.

OTTOBONI, J. **Documento da ONU alerta para escassez de água**. 15 mar. 2018. Disponível em: <<http://envolverde.cartacapital.com.br/documento-da-onu-alerta-para-escassez-de-agua/>>. Acesso em: 08 mar. 2019.

OU, E.; ZHOU, J.; MAO, S.; WANG, J.; XIA, F.; MIN, L. Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous SiO₂. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**: v. 308, n. 1-3, p. 47-53. 2007

OZACAR, M. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto alunite. *Chemosphere*. v. 51, n. 4, p. 321-327, 2003

PACHECO, I. S. ; AMARAL, F. A. ; CANOBRE, S. C. **uso de argilas aniônicas para a remoção do contaminante emergente diclofenaco: estudo cinético.** Brazilian Journal of Development, v. 5, p. 3796-3802, 2019.

PANG, X.; ZHU, B.; LÜ, X.; CHENG, W. Labile substrate availability controls temperature sensitivity of organic carbon decomposition at different soil depths. **Biogeochemistry**, v. 126, p. 85–98, 2015.

PAVIAA, F.; CURTINA, W. A. Molecular modeling of cracks at interfaces in nanoceramic composites. **Eccm16 - 16 Th European Conference on Composite Materials**, Seville, Spain, p. 22-26, June . 2014.

RADHA, K. V.; REGIPATHI, A.; ARUNAGIRI, T.; MURUGESAN. Decolorization studies of synthetic dyes using Phanerochaete chrysosporium and their kinetics. **Process Biochemistry**, v.40, n.10, p. 3337-3345, october, 2005.

RAHMAN, M.M.; HARRY, L. S. R.; SCHMIDT, O. The development of the endoparasitoid *Venturia canescens* in Bt-tolerant, immune induced larvae of the flour moth *Ephestia kuehniella*. **Journal of Invertebrate Pathology**, v.87, n.2-3, p.129-131, 2004.

RALPH, P.J.; TOMASKO, D.; MOORE, K.; SEDDON, S.; MACINNIS-NG, C. M. Human impacts on seagrasses: eutrophication, sedimentation, and contamination. **Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation. Springer, Netherlands** v.8, p. 168-176, 2006.

RASHED, M. N. Adsorption technique for the removal of organic Pollutants form water and wastewater. In: MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Inc, 1996. p. 168-186.

Regalbuto, J. R.; Robles, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illinois: Chicago, 2004.

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.

ROZAIMI, M.; LAVERY, P. S.; SERRANO, O.; KYRWOOD, D. Long-term carbon storage and its recent loss in an estuarine *Posidonia australis* meadow **Estuar Coast Shelf**. v.171, p.58–65, 2016.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption. In: RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1984. p. 56-65.

Sandip, M., Swagatika, T., Tapswani, P., Manoj, K.S., Raj, K.P. Removal efficiency of fluoride by novel Mg-Cr-Cl layered double hydroxide by batch process from water. **J. Env. Sci.** **25(5)**, 993-1000, 2013.

SCHMIDT, A. L.; WYSMYK, J. K.; CRAIG, S. E.; LOTZE, H. K. Regional-scale effects of eutrophication on ecosystem structure and services of seagrass beds. **Limnol Oceanogr** v. 57, p.1389–1402, 2012.

SHANG, Y; GUOU, K; JIANG, P; XING XU; GAO, B. Adsorption of phosphate by the cellulose-based biomaterial and its sustained release of laden phosphate in aqueous solution and soil. **International Journal of Biological Macromolecules** **109**, p 524–534, 2018.

SHIN, E. W.; HAN, J. S.; JANG, M.; MIN, S. H.; PARK, J. K.; ROWELL, R. M. Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents. **Environmental Science & Technology**: v. 38, n. 3, p. 912-917, 2004.

SOUZA, L. G. **Estudo da remoção de ânions de águas residuais, por meio de sorção em Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo Mg-Al-CO₃**, 2008, 132 p. Dissertação (Mestrado). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SU, Y.; CUI, H.; GAO, S.; SHANG, J. K. Strong adsorptions of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. **Water Research**. v. 47, n. 14, p. 2018-5026, 2013.

TANAKA, Y.; GO, G.A.; WATANABE, A.; MIYAJIMA, T.; NAKAOKA, M.; UY, W.H.; NADAOKA, K.; WATANABE, S. Fortes MD 17-year change in species composition of mixed seagrass beds around Santiago Island, Bolinao, the northwestern Philippines. **Mar Pollut Bull**, v.88, p.81–85, 2014.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitations methods – A review. **Applied Surface Science: Brisbane**, v. 383, n. 15, p. 200-213, 2016

Trana, H. N. Youb, S. J.; Chaob, H. P. **Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study**, 2016, pp. 2678-2679.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 2006. 211 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2006.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. v. 1, n. 3. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WAYCOTT, M.; DUARTE, C. M.; CARRUTHERS, T. J.; ORTH, R. J.; DENNISON, W. C.; OLYARNIK, S.; CALLADINE, A.; FOURQUREAN, J. W.; HECK, K. L.; HUGHES, A. R.; Accelerating loss of seagrasses across the globe threatens coastal ecosystems. **P Natl Acad Sci**. v.106, 12377–12381, 2009.

YANG, F.;SUN, S., CHEN, X., CHANG, Y., ZHA, Y., LEIET, Z.vMg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from water. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 134-140, 2016.

YU, F., Li, Y., Han, S., Ma, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365-385, 2016.

ZENG, H.; FISHER, B.; GIAMMAR, D. E. Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent. **Environmental Science & Technology**.v. 42. n. 1. p. 147-152, 2008

ZENG, L.; LI, X.; LIU, J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. **Water Research**: 38, n. 5, p. 1318-1326, 2004.

Zhang, J., Li, Y., Zhou, J.Z., Chen, D., Qian, G.R. Chromium(VI) and zinc(II) waste water co-treatment by forming layered double hydroxides: Mechanism discussion via two different processes and application in real plating water. **J. Hazard. Mater.** 205-206, 111- 117, 2012.