

JOSIANE DE SOUZA CALISTO

Adsorção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio
(2,4 - D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-
2,4-diamina de sódio (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares
[Co-Al-Cl]

Dissertação apresentada 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.

Orientadora

Prof^a. Dr^a. Sheila Cristina Canobre

Coorientador

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

UBERLÂNDIA

MINAS GERAIS – BRASIL

2020

JOSIANE DE SOUZA CALISTO

Adsorção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio
(2,4 - D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-
2,4-diamina de sódio (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares
[Co-Al-Cl]

Dissertação apresentada 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.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral
(Coorientador)

UFU

Prof. Dr. Daniel Pasquini

UFU

Prof. Dr. Fábio da Silva Lisboa

UNIFEI

Prof^a. Dr^a. Sheila Cristina Canobre
IQ-UFU
(Orientadora)

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL

2020

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

C154a Calisto, Josiane de Souza, 1991-
2020 Adsorção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4 - D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl] [recurso eletrônico] / Josiane de Souza Calisto. - 2020.

Orientadora: Sheila Cristina Canobre.

Coorientador: Fábio Augusto do Amaral.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3631>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Qualidade Ambiental. I. Canobre, Sheila Cristina, 1975-, (Orient.). II. Amaral, Fábio Augusto do, 1974-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. IV. Título.

CDU: 574

Nelson Marcos Ferreira - CRB-6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
 BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 2512-6717 - www.ppgmq.iciag.ufu.br - ppgmq@iciag.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 02/2020, PPGMQ				
Data:	28 de fevereiro de 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:20
Matrícula da Discente:	11812MQA006				
Nome da Discente:	JOSIANE DE SOUZA CALISTO				
Título do Trabalho:	Adsorção dos herbicidas ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2-cloro, 4-etilamino-6- isopropilamino-1,3,5-triazina (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl]				
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental				
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e Caracterização de Compósitos de Hidróxidos Duplos Lamelares e sua Aplicação como Adsorventes de Contaminantes de Efluentes Industriais				
Novo título sugerido pela Banca:					

Reuniu-se na sala de videoconferência da biblioteca, *Campus Santa Mônica*, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.^a Dr.^a Sheila Cristina Canobre (orientadora da candidata); Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral (coorientador da candidata); Prof. Dr. Daniel Pasquini (UFU); Prof. Dr. Fábio da Silva Lisboa (UNIFEI).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.^a Dr.^a Sheila Cristina Canobre apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título descrito na tabela acima. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio Augusto do Amaral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio da Silva Lisboa, Usuário Externo**, em 28/02/2020, às 17:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1838744** e o código CRC **78841D2B**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmãos por todo amor e incentivo nesta jornada. Ao meu esposo por todo companheirismo, paciência, incentivo, amor e por ser meu porto seguro perante as dificuldades encontradas.

A todos os colegas de laboratório (LAETE) Ingrid, Wélique, Leonardo, Mariana, Karol, Vinícius, Arthur, Igor, Felipe, Paula, Mychele, Carol e a todos os outros que estiveram comigo, me ajudando e apoiando na realização desse trabalho ou até mesmo pela simples companhia e as boas conversas no laboratório.

Agradeço, em especial, a Ingrid Pacheco uma menina de ouro que com toda humildade e bondade compartilhou seu conhecimento comigo. Seu apoio técnico e emocional foram essenciais para realização desse trabalho e ao Wélique, que com toda sua calma, paciência e conhecimento esclareceu os meus questionamentos.

Aos meus orientadores, Dra. Sheila Cristina Canobre e Dr. Fábio Augusto do Amaral, muito obrigada por toda paciência, atenção, confiança, apoio e incentivo durante a jornada desse trabalho. Obrigada por todo tempo e atenção investidos em mim e, principalmente, por me fazerem acreditar quando nem eu mais acreditava!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Agradeço à FAPEMIG pelo fomento, apoio financeiro e consolidação do programa de pós-graduação stricto sensu em qualidade Ambiental e demais programas em Minas Gerais.

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia (UFU), a Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP-UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) e ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental – UFU pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento sustentável e ambiental.

Sumário

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral:	3
2.2 Objetivos específicos:	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Pesticidas.....	3
3.1.1 6-cloro,4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina)	4
(NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020).....	5
3.1.2 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D).....	7
3.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	10
3.2.1 Síntese e caracterização do HDL [Co-Al-Cl]	12
3.3 Ensaio de adsorção em HDL [Co-Al-Cl]	13
3.3.1 Tempo de Equilíbrio e Isotermas de Adsorção	15
3.3.2 Isotermas de adsorção.....	16
3.3.3 Cinética de Adsorção	18
3.3.4 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção	19
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1 Materiais.....	20
4.2 Síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método de coprecipitação a pH constante ...	21
4.3 Caracterização do HDL[Co-Al-Cl]	21
4.3.1 Caracterização estrutural do HDL [Co-Al-Cl] por Difractometria de Raios X (DRX).....	21
4.3.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
4.3.3 Determinação da área superficial específica e porosidade por B.E.T.	22
4.3.4 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH pcz) do HDL [Co-Al-Cl] ...	22

4.4	Quantificação dos herbicidas (2,4-D e atrazina) por espectrofotometria de UV-Vis.....	23
4.5	Determinação do tempo de equilíbrio e Cinética de adsorção	23
4.6	Isotermas de adsorção.....	24
4.7	Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Caracterização do HDL[Co-Al-Cl]	25
5.1.1	Caracterização estrutural do HDL [Co-Al-Cl] por Difractometria de Raios X (DRX).....	25
5.1.2	Caracterização morfológica do HDL [Co-Al-Cl] por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
5.1.3	Determinação da área superficial específica do HDL [Co-Al-Cl] por B.E.T... ..	28
5.2	Determinação do pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	29
5.3	Estudo de adsorção de 2,4-D em HDL [Co-Al-Cl]	32
5.3.1	Determinação do tempo de equilíbrio e da cinética de adsorção	32
5.3.2	Determinação das isotermas de adsorção	34
5.3.3	Efeito da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção	39
5.4	Estudo de adsorção de atrazina em HDL [Co-Al-Cl].....	40
5.4.1	Determinação do tempo de equilíbrio e cinética de adsorção do herbicida atrazina.....	40
5.4.2	Determinação das isotermas de adsorção	43
5.4.3	Efeito da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção	48
6	CONCLUSÕES	50
	REFERÊNCIAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -Estrutura dos HDL: lamelas e octaedro formado por cátion metálico e hidroxilas nas arestas.	11
FIGURA 2 - Difratoograma de raios X com Refinamento Rietveld do HDL[Co-Al-Cl] sintetizado por coprecipitação a pH constante $80 \pm 0,5$ utilizado no estudo de adsorção do herbicida 2,4-D.	26
FIGURA 3 - Difratoograma de raios X do HDL[Co-Al-Cl] sintetizado por coprecipitação a pH constante $80 \pm 0,5$ utilizado no estudo de adsorção do herbicida atrazina e a ficha JCPPS da Hidrotalcita.....	26
FIGURA 4 - Imagens de MEV do HDL [Co-Al-Cl] utilizado no estudo de adsorção do herbicida 2,4-D (a) com ampliação de 10 mil vezes(b) com ampliação de 25 mil vezes.	27
FIGURA 5 -Imagens de MEV do HDL [Co-Al-Cl] utilizado no estudo de adsorção do herbicida atrazina (a) com ampliação de cinco mil vezes (b) com ampliação de vinte e cinco mil vezes.....	28
FIGURA 6 - (a) Isoterma de BET do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por (FREITAS, 2017) e (b) Isoterma de BET do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pela autora. Ambas as amostras foram pré-tratada sob vácuo a 363,15 K por 4 h e adsorção física do N ₂ na temperatura de -77 K.	29
FIGURA 7 -Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Co-Al-Cl] (FREITAS, 2017).	30
FIGURA 8 -Reação de dissociação do herbicida 2,4-D Reação de dissociação do herbicida 2,4-D	30
FIGURA 9 -Etapas possíveis do mecanismo de protanação da atrazina segundo Grzybkowska, Kaminski e Dybala-Defratyka, 2014.	31
FIGURA 10 -Remoção de 2,4-D para diferentes tempos de contato com HDL [Co-Al-Cl] ($C_0= 40; 60$ e 80mg L^{-1} , Massa HDL = 150 mg, volume = 50 mL, pH 5; rotação = 200 rpm).....	32
FIGURA 11 -Dados de cinética de adsorção do 2,4-D com HDL[Co-Al-Cl] ajustados aos modelos de cinética de adsoção: (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.	33
FIGURA 12 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir e de Freundlich dos dados experimentais da adsorção do 2,4-D pelo HDL[Co-Al-Cl]......	35

FIGURA 13- Variação de K_C e ΔG em função da temperatura para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl].....	40
FIGURA 14- Remoção de atrazina para diferentes tempos de contato com HDL [Co-Al-Cl] ($C_0=1; 2; 3$ e 4 mg L^{-1} , Massa HDL = 150 mg, volume = 50 mL, pH 5; rotação = 200 rpm).....	41
FIGURA 15- Dados de cinética de adsorção de atrazina com HDL[Co-Al-Cl] ajustados aos modelos de cinética de adsorção: (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.	42
FIGURA 16- Ajuste matemático das isothermas de Langmuir e de Freundlich dos dados experimentais da adsorção da atrazina pelo HDL[Co-Al-Cl].....	44
FIGURA 17- Variação de $\ln K_C$ e ΔG em função da temperatura para adsorção de atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl].	49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Reagentes com suas respectivas marcas utilizados neste projeto.	20
TABELA 2- Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl].	34
TABELA 3- Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.	36
TABELA 4 - Comparação da capacidade adsorptiva do HDL deste trabalho com outros materiais adsorventes usados para a remoção do 2,4-D presente em águas contaminadas.	38
TABELA 5- Parâmetros termodinâmicos na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.	39
TABELA 6- Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl].	43
TABELA 7- Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de atrazina pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.	45
TABELA 8- Comparação da capacidade adsorptiva do HDL deste trabalho com outros materiais adsorventes usados para a remoção da atrazina presente em águas contaminadas.	47
TABELA 9- Parâmetros termodinâmicos na adsorção do herbicida atrazina pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.	48

LISTA DE ABREVIATURAS

- 2,4-D** - 2,4-Diclorofenoxiacetato de sódio
- ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- Atrazina** - 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio
- B.E.T** - Brunauer-Emmett-Teller
- C.A.** - carvão ativo
- EPA** - Agência de Proteção Ambiental
- HDL** - Hidróxidos Duplos Lamelares
- IARC** - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
- K_c** - constante de equilíbrio
- K_F** - constante de Freundlich
- LAETE** - Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes
- LAMIQ-UFU** - Laboratório Multiusuário do Instituto de Química
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- pH_{PCZ}** - pH do ponto de carga zero
- POAs** - Processos Oxidativos Avançados
- q_{max}** - capacidade adsortiva máxima
- UE** - União Europeia
- ΔG** - variação da energia livre de Gibbs
- ΔH** - variação de entalpia
- ΔS** - variação de entropia

RESUMO

Os herbicidas 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina) estão entre os ingredientes ativos mais comercializados no país e com expressiva contribuição para a produção de commodities agrícolas. Porém, a crescente preocupação com a contaminação do meio ambiente, especialmente os corpos hídricos, justifica a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de remoção de contaminantes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia de adsorção dos herbicidas (2,4-D e atrazina) pelos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) [Co-Al-Cl]. O estudo experimental consistiu na síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método de coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$, caracterização estrutural do adsorvente por Difratoimetria de Raios X (DRX), caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), determinação da área superficial específica por método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) e ensaios de adsorção dos herbicidas. Os ensaios de adsorção foram feitos em bateladas a partir de soluções dos dois herbicidas em pH 5 e sob agitação. O estudo cinético de adsorção foi realizado à temperatura ambiente (298 K) e no estudo termodinâmico foram investigadas as seguintes temperaturas: 298, 308, 318 e 328 K. Com os dados cinéticos de adsorção realizou-se o ajuste aos modelos matemáticos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o estudo de isotermas utilizou-se de ajustes aos modelos matemáticos propostos por Langmuir e Freundlich. O resultado de DRX do HDL [Co-Al-Cl] mostrou picos de difração definidos, os quais foram indexados à estrutura hexagonal, simetria romboédrica, grupo espacial $R\bar{c}_{3m}$ (JCPDS 14-191). Os dados experimentais cinéticos de adsorção tanto para o 2,4-D quanto para a atrazina se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a velocidade de adsorção dos pesticidas foi dependente da concentração de pesticida (2,4-D ou atrazina) adsorvido no HDL e também da concentração deste em equilíbrio com aquela que não se adsorveu. O processo de adsorção para ambos os pesticidas foi melhor descrito pela isoterma de Freundlich descrevendo uma interação física entre o adsorvente e o adsorbato com os valores de $1/n$ no intervalo de 0 a 1, sugerindo que a adsorção no HDL é favorável e n maior que 1, indicando que os sítios do adsorvente são heterogêneos energeticamente. Os parâmetros termodinâmicos obtidos indicaram que a adsorção era espontânea, exotérmica e com uma diminuição do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas na superfície do HDL. O processo de adsorção de 2,4-D pelo HDL apresentou maiores valores de capacidade adsortiva (27,17 mg g^{-1} a 308 K) do que a atrazina (1,69 mg g^{-1} a 308 K). Portanto, concluiu-se que o HDL [Co-Al-Cl] pode ser usado como um adsorvente eficaz na remoção dos herbicidas, principalmente para 2,4-D, no ambiente aquático e assim mitigar a poluição por pesticidas.

Palavras-chave: herbicidas, isotermas, estudo cinético, estudo termodinâmico

ABSTRACT

The herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetate sodium (2,4-D) and 6-chloro, 4-N-ethyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4 - sodium diamine (atrazine) are among the most commercialized active ingredients in the country and with a significant contribution to the production of agricultural commodities. However, the growing concern with the contamination of the environment, especially water bodies, justifies the need to develop technologies for removing contaminants. Therefore, the objective of this work was to evaluate the adsorption efficacy of herbicides (2,4-D and atrazine) by layered double hydroxides (LDH) [Co-Al-Cl]. The experimental study consisted of the synthesis of LDH [Co-Al-Cl] by the method of coprecipitation at constant pH 8.0 ± 0.5 , structural characterization of the adsorbent by X-Ray Diffractometry (XRD), morphological characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM), determination of the specific surface area by Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) method. and herbicide adsorption tests. The adsorption tests were carried out in batches from solutions of the two herbicides at pH 5 and under agitation. The kinetic study of adsorption was carried out at room temperature (298 K) and in the thermodynamic study the following temperatures were investigated: 298, 308, 318 and 328 K. With the kinetic data of adsorption, adjustment was made to the linear mathematical models of pseudo -first order and pseudo-second order. For the study of isotherms, adjustments to the mathematical models proposed by Langmuir and Freundlich were used. The XRD result of LDH [Co-Al-Cl] showed defined diffraction peaks, which were indexed to the hexagonal structure, rhombohedral symmetry, spatial group $R_{(-3)m}$ (JCPDS 14-191). The kinetic experimental adsorption data for both 2,4-D and atrazine fit better to the pseudo-second order model, suggesting that the adsorption rate of the pesticides was dependent on the concentration of the pesticide (2,4-D or atrazine) adsorbed on LDH and also its concentration in equilibrium with that which was not adsorbed. The adsorption process for both pesticides was best described by the Freundlich isotherm describing a physical interaction between the adsorbent and the adsorbate with the values of $1/n$ in the range 0 to 1, suggesting that the adsorption in LDH is favorable and greater than 1, indicating that the adsorbent sites are energetically heterogeneous. The thermodynamic parameters obtained indicated that the adsorption was spontaneous, exothermic and with a decrease in the degree of freedom (disorder) among the species adsorbed on the LDH surface. The 2,4-D adsorption process by LDH showed higher values of adsorptive capacity (27.17 mg g^{-1} at 308 K) than atrazine (1.69 mg g^{-1} at 308 K). Therefore, it was concluded that LDH [Co-Al-Cl] can be used as an effective adsorbent in the removal of herbicides, mainly for 2,4-D, in the aquatic environment and thus mitigate pollution by pesticides.

Keywords: herbicides, isotherms, kinetic study, thermodynamic study.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil detém uma expressiva produção de commodities agrícolas, sendo o terceiro maior exportador do mundo (FAO, 2018). O patamar alcançado deve-se ao incremento de novas técnicas e tecnologias que a agricultura nacional recebeu ao longo dos últimos anos. Dentre as mudanças, o uso intensivo de pesticidas como os herbicidas 2,4-D e atrazina.

O 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D) trata-se de um herbicida seletivo de ação sistêmica e de baixo custo, aplicado no controle de plantas daninhas de folhas largas presentes em diversas culturas. O 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina) trata-se de um herbicida seletivo, sistêmico, muito aplicado na cultura do milho e da cana-de-açúcar (REBELO et al., 2010; RIBEIRO et al., 2005; SOUZA et al., 2016).

Apesar dos pesticidas contribuírem para o ramo agrícola, o seu uso intensivo e suas propriedades físico-químicas acabam contaminando águas superficiais, subterrâneas e inclusive água de abastecimento público (CARMO et al., 2013; SILVA E AZEVEDO, 2008). Alguns autores afirmam que os sistemas de tratamento de água convencionais para a água de consumo não são eficazes na remoção de pesticidas necessitando de tecnologias mais complexas para a potabilização (BAIRD; CANN, 2011; FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009; FOSTER; RACHWAL; WHITE, 1991).

Atualmente os valores máximos permitidos de alguns pesticidas que podem estar presentes na água de consumo estão legislados na Consolidação nº5/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) em seu Anexo XX. A presença desses contaminantes na água de consumo, impulsiona a pesquisa a testar alternativas de remoção dessas substâncias que podem acarretar prejuízo a saúde ou ao ambiente. Algumas destas alternativas já são conhecidas pela ciência. Segundo Foster, Rachwal e White (1991) para a remoção de pesticidas os processos mais indicados são: a adsorção, a ozonização e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são considerados de alta tecnologia.

Alguns estudos obtiveram êxito no processo de adsorção para a remoção de 2,4-D em soluções aquosas com diferentes materiais como, por exemplo, Salman e Hameed (2010) utilizando carvão ativado comercial (181,82 mg g⁻¹, pH 3-3,8; T=303K), El Harmoudi et al., (2014) utilizando quitina (6,07 mg g⁻¹, pH 3,7; T=303K), Evy e Chidambaram (2016) utilizando biocarvão (76,92 mg g⁻¹, pH 5; T=303K), Hue et al.

(2018) com nanotubos de carbono ($83,33 \text{ mg g}^{-1}$, $T=303\text{K}$), dentre outros. Para a remoção da atrazina também foram encontrados estudos que utilizaram como adsorvente carvão ativado e biocarvão (CHINGOMBÉ et al., 2006 ($30,03 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH } 5$; $T=308\text{K}$); LLADÓ et al., 2015 ($212,26 \text{ mg g}^{-1}$, $T=298\text{K}$); TAN et al., 2016 ($1,94 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH } 6$; $T=298\text{K}$); ZHAO et al., 2013 ($7,842 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH } 7$; $T=298\text{K}$); dentre outros).

Outra alternativa de remoção de pesticidas da água são as argilas aniônicas, que estão sendo utilizadas em diversos processos químicos e industriais (OTERO et al., 2012). Estas são sintetizadas em laboratórios e são formadas por lamelas, que por suas características interlamelares são consideradas eficientes adsorventes (dependendo do tipo de HDL e adsorbato), denominadas de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) (CARDOSO, 2006). Nesse contexto, os hidróxidos duplos lamelares são materiais promissores como adsorventes alternativos devido à sua alta área superficial específica e à sua metodologia de síntese simples.

Na literatura é possível encontrar trabalhos que buscaram a remoção do 2,4-D utilizando HDL como, por exemplo, o estudo realizado por Chaparadza e Hossenlopp (2011) que utilizou o HDL [Zn-Al-Zr] ($13,039 \text{ mg g}^{-1}$, $T=298\text{K}$), Nejati et al. (2013) com o HDL [Cu-Fe-HDL] (1428 mg g^{-1} , $T=308\text{K}$), Chao et al. (2008) com o HDL [Mg-Al-NO₃] ($0,6320 \text{ mg g}^{-1}$, $T=298\text{K}$) e Legrouri et al. (2005) ($1,16 \text{ mg g}^{-1}$, $T=298\text{K}$) com o HDL [Zn-Al-Cl]. Além desses, em outro trabalho do nosso grupo, Freitas (2017) demonstrou que o HDL [Co-Al-Cl] é um material promissor para a remoção de 2,4-D em águas. Neste mesmo trabalho foi construído um gráfico de Pareto que indicou que os fatores que mais influenciaram na remoção do herbicida 2,4 D foram: massa do HDL, seguida da concentração de 2,4 D e do pH do meio. No entanto, ele não realizou um estudo minucioso à respeito dos aspectos cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

Com base na revisão da literatura, não foram encontrados estudos de adsorção do herbicida atrazina por meio de HDL nem estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção de 2,4-D com HDL [Co-Al-Cl] em águas contaminadas. Com isso, o presente trabalho visa avaliar a eficiência da adsorção dos herbicidas (2,4-D e atrazina) pelo HDL [Co-Al-Cl] com o intuito de trazer uma alternativa viável e segura de remoção deste pesticida e, conseqüentemente, descontaminação das águas de consumo, além de um estudo minucioso à respeito dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção dos herbicidas (2,4-D e atrazina) pelo HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$.

2.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar o HDL [Co-Al-Cl] pelo método de Co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$, visando a obtenção de uma estrutura similar à da hidrotalcita;
- Realizar o ensaio de adsorção dos herbicidas (2,4 D e atrazina) pelo HDL [Co-Al-Cl], utilizando o método de batelada e determinar a capacidade adsorptiva do HDL nas condições investigadas;;
- Realizar o estudo cinético e termodinâmico de adsorção dos dois pesticidas;
- Determinar o tipo de adsorção (química ou física) predominante neste sistema a partir dos modelos de isoterma (Langmuir e Freundlich).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pesticidas

Os pesticidas são substâncias que interferem no metabolismo vital dos organismos aos quais são tóxicos, resultando em sua morte ou controle (BAIRD; CANN, 2011). As três classes mais importantes dos pesticidas são: os fungicidas (controle de doenças de plantas), inseticidas (controle de insetos-praga de plantas) e os herbicidas (controle de plantas daninhas) (BAIRD; CANN, 2011). Os herbicidas, classe de interesse desse estudo, são empregados no controle de plantas daninhas, que competem por água, luz e nutrientes com as plantas de interesse econômico (RIZZARDI et al., 2001).

De maneira geral, ao ser aplicado, parte do herbicida é absorvido pelas plantas daninhas interrompendo a fotossíntese, ou outro mecanismo essencial as plantas indesejáveis. Outra parte do produto pode ficar sorvido na matéria orgânica do solo reduzindo a eficiência de absorção do ativo pela planta alvo (ÁVILA et al., 2009) e é esse

processo que segundo Javaroni et al. (1999) parece ser o principal mecanismo que rege a persistência, degradação, biodisponibilidade e lixiviação dos herbicidas.

A dessorção do herbicida acarreta sua movimentação e transporte pelas partículas do solo. Pode ser removido pelo processo de lixiviação (transporte pelo perfil do solo) e escoamento superficial (carreamento pela água através da superfície do solo) até atingir corpos de água adjacentes, onde pode persistir contaminando e afetando a vida aquática (BELCHIOR et al., 2017; QUEIROZ, 1997).

As propriedades dos agentes químicos e as variáveis ambientais (tipo de solo, declividade, presença de cobertura vegetal e clima) são os fatores que afetam o transporte dos pesticidas no meio ambiente (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014). Os resíduos de pesticidas podem se ligar ao material em suspensão na água, depositar no sedimento de fundo, ser biodegradado ou acumulado por organismos aquáticos (TOMITA; BEYRUTH, 2002).

Com relação a classificação da ecotoxicidade de competência do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) (REBELO, 2010), a avaliação do potencial de periculosidade ambiental de um pesticida é baseada nas características intrínsecas de cada produto, seu comportamento e destino ambiental, além dos efeitos sobre organismos não alvo. O órgão classifica os pesticidas em quatro classes:

CLASSE I- Produto altamente perigoso ao meio ambiente;

CLASSE II- Produto muito perigoso ao meio ambiente;

CLASSE III- Produto perigoso ao meio ambiente; e

CLASSE IV- Produto pouco perigoso ao meio ambiente.

Com base na toxicidade do produto e sua persistência no meio ambiente, os pesticidas podem afetar os ecossistemas interferindo na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida, na reprodução dos organismos, entre outros fatores (REBELO, 2010).

3.1.1 6-cloro,4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina)

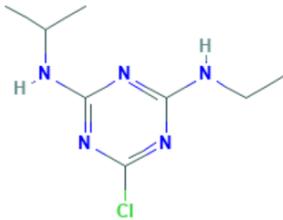
No ranking dos dez ingredientes ativos mais vendidos no Brasil no ano de 2018, a atrazina, importante herbicida mundialmente utilizado, se encontra na quarta posição (BRASIL, 2019). A Atrazina trata-se de um herbicida muito aplicado em cultivo de

milho, cana-de-açúcar e sorgo, agindo contra ervas daninhas presentes nessas culturas sem prejuízo para a vegetação desejável (BAIRD; CANN, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2005; SOUZA, et al., 2016).

Em vários países seu uso é regulamentado, restringido ou ainda proibido, devido sua alta resistência a biodegradação que está ligada à sua estrutura. Essa persistência no meio ambiente resulta em uma alta taxa de contaminação por escoamento superficial, fixação em solos e lixiviação no perfil do solo (CARMO et al., 2013).

A atrazina é classificada como classe II, ou seja, muito perigosa ao meio ambiente e nociva para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados, alta persistência e não é rapidamente degradado (FISPQ, 2002). No **Quadro 1** são apresentados sua estrutura molecular e outras propriedades físico-químicas.

Quadro 1 - Propriedades físico-químicas da Atrazina.

Propriedades	Valor	Referências
CAS: Chemical Abstracts Service	Nº 1912-24-9	FISPQ
Estrutura Molecular		(NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020)
Fórmula Molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	IFA
Massa Molar	238,67 g mol ⁻¹	IFA
Solubilidades em Água	40,2 mg/L (pH 4) a 20°C 30,3 mg/L (pH 7) a 20°C 31,7 mg/L (pH 9) a 20°C	FISPQ
Tempo de Meia-Vida	No solo em torno de 146 dias Na água em torno de 742 dias No Ar varia de 14 a 109 dias	(SASS; COLANGELO, 2006) (SASS; COLANGELO, 2006) (ATSDR, 2003)

Fonte: A autora

A Consolidação nº05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) no Anexo XX estabelece para atrazina o valor máximo permitido de 2 µgL⁻¹ em água de consumo. Nos Estados Unidos (USEPA, 2005) o limite máximo para água de consumo humano é de 3µg L⁻¹ e na União Europeia foi proibido seu uso em 2004 (NÖDLER et al., 2013).

Segundo Baird e Cann (2011), a atrazina não é removida por tratamentos convencionais da água potável, a menos que se utilize de filtração com carvão.

Fava et al. (2010) analisaram a presença de quarenta e três agrotóxicos e seus metabólitos utilizados nas principais áreas agrícolas italianas em água de consumo. A atrazina foi detectada em 30% das amostras analisadas em níveis acima do limite de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ da União Europeia (UE) para água potável, apesar de ter sido proibida desde 1991 na Itália. O autor aponta como provável explicação da sua presença nas águas subterrâneas o seu uso ilegal ou a alta inércia do produto, já que o produto foi proibido no ano de 1991.

Dias et al. (2018) analisando diversos trabalhos científicos, publicados entre os anos de 2000 e 2017, encontraram 35 trabalhos referentes a presença da atrazina em águas no Brasil, com frequências de detecção de 8% para águas superficiais e 12% para subterrâneas com duas ocorrências de valores superiores ao valor máximo permitido para água de consumo em ambas as matrizes, 10,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SP) e 4,84 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GO) respectivamente. Em águas tratadas, a presença foi reportada em dois estudos, por Demoliner (2008) na concentração de 0,0043 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Marques et al. (2007) na concentração de 0,02-0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$, ambas concentrações inferiores ao valor máximo permitido (2 $\mu\text{g L}^{-1}$) (BRASIL, 2017).

Machado et al. (2016) avaliaram amostras de águas de 22 capitais brasileiras, no período de 2011/2012, encontrando a presença de atrazina em 75% dessas. As concentrações ficaram na faixa de 0,002 a 0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água potável e concentrações de até 0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água de nascente. Apesar de não ultrapassar os limites previstos na legislação (2 $\mu\text{g L}^{-1}$), os autores destacaram que o estabelecimento de tais limites não leva em consideração possíveis efeitos estrogênicos que este contaminante pode causar quando humanos e animais selvagens são expostos cronicamente a baixas concentrações.

Com relação a atrazina, os seus possíveis efeitos à saúde não estão totalmente esclarecidos, há muitas controvérsias com relação ao assunto. A ATSDR (2003) afirma que atrazina não se acumula em organismos vivos como algas, bactérias, moluscos ou peixes, e, portanto, não tendem a se acumular na cadeia alimentar. Segundo o fabricante, o produto não é classificado como carcinogênico e mutagênico, porém é nocivo para os organismos aquáticos com efeitos prolongados. Portanto, apresenta baixo potencial bioacumulativo em organismos aquáticos.

Contudo, alguns estudos têm demonstrado seus efeitos como desregulador endócrino. Um estudo realizado por Hayes et al. (2010) avaliou as consequências

reprodutivas da exposição à atrazina ($2,5 \mu\text{g L}^{-1}$) em anfíbios adultos, mostrando que esse composto pode mudar o sexo da rã-de-unha africana (*Xenopus laevis*). Outro estudo realizado por Vogel et al (2015) com moscas da espécie *Drosophila melanogaster* concluiu que a exposição a diferentes concentrações de atrazina (2 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$; 2 e 20mg L^{-1}) afetou o desempenho reprodutivo masculino em insetos.

Apesar de não ser um composto com toxicidade aguda (DL50 é de aproximadamente de 2000mg kg^{-1}) (BAIRD; CANN, 2011), estudos relatam que esse pesticida pode causar câncer e defeitos congênitos para agricultores expostos a altas concentrações (BAIRD; CANN, 2011).

Não há um estudo definitivo dos efeitos da atrazina na saúde humana, a EPA adicionou a atrazina como um possível carcinogênico em humanos e tem implementado diversos programas para proteger as águas (BAIRD; CANN, 2011).

Com estudos apontando os efeitos da atrazina para saúde humana, muitos países proibiram o seu uso no país. A Itália e a Alemanha baniram a atrazina em 1991 e em 2004 a atrazina foi proibida em toda a União Europeia (SASS; COLANGELO, 2006; NÖDLER et al., 2013). Nos Estados Unidos, muitos estudos criticam a autorização do produto, Sass e Colangelo (2006) relataram esforços da fabricante de atrazina (Syngenta®) para influenciar a avaliação do produto nos Estados Unidos.

Alguns estudos obtiveram êxito no processo de adsorção para a remoção de atrazina em soluções aquosas utilizando como adsorvente o carvão ativado (CHINGOMBÉ et al., 2006 ($30,03 \text{mg g}^{-1}$); COELHO et al., 2012 ($80,65 \text{mg g}^{-1}$); LLADÓ et al., 2015 ($212,26 \text{mg g}^{-1}$); dentre outros) e o biocarvão (TAN et al., 2016 ($1,94 \text{mg g}^{-1}$); dentre outros).

3.1.2 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D)

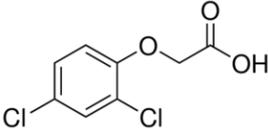
Dentre os ingredientes ativos mais vendidos no Brasil, destaca-se o pesticida 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D) que no ano de 2018 ocupou a segunda posição nacional com aproximadamente 48,92 mil toneladas (BRASIL, 2019). O 2,4-D é um herbicida seletivo, de ação sistêmica e baixo custo, aplicado no controle de plantas daninhas de folhas largas presentes em diversas culturas: trigo, milho, soja, arroz (irrigado e de sequeiro), aveia, sorgo, cana-de-açúcar, café e pastagens de Braquiária (FISPQ, 2017).

O 2,4-D pode ser encontrado comercialmente na forma de sais, amins ou ésteres de elevado peso molecular e baixa volatilidade (LEGROURI, A. et al., 2005). Pertencente à classe dos ácidos fenoxiacéticos, possui baixa permanência no solo, degradando facilmente na água, pela luz solar e microorganismos (KAMRIN, 1999). O tempo de meia-vida do 2,4-D no solo pode variar de 7 a 16 dias, em ambiente aquático varia entre uma e diversas semanas, dependendo das condições de oxigenação da água. Em ambos os casos a velocidade de degradação do herbicida pode ser acelerada com o aumento de nutrientes, sedimento e carbono orgânico presentes, os quais favorecem a atividade microbiana (CERDEIRA, 2002).

Ressalta-se que apesar de um tempo de meia-vida curto, deve-se considerar que a condução de uma produção agrícola necessita de várias aplicações durante o ciclo da cultura e que este herbicida é o segundo mais comercializado no país por abranger diversas culturas. Logo, aumentando a possibilidade de sua presença nos corpos hídricos durante todo o ano.

No **Quadro 2** são apresentados sua estrutura molecular e outras propriedades físico-químicas para o herbicida 2,4-D.

Quadro 2 - Propriedades físico-químicas do 2,4-D.

Propriedades	Valor	Referências
CAS:Chemical Abstracts Service	94-75-7	IFA
Estrutura Molecular		Vieira et al. (1998)
Fórmula Molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	IFA
Massa Molar	221,02 g mol ⁻¹	IFA
Solubilidades em Água	600 mg.L ⁻¹ (20°C)	IFA
Tempo de Meia-Vida	No solo em torno 6,4- 8,3 dias Na água de 2-4 semanas	Amarante Júnior et al, 2002

Fonte: A autora

O 2,4-D é classificado como perigoso ao meio ambiente (classe III), podendo ser encontrado no meio aquático por ser pouco volátil e altamente solúvel em água, desta

forma desloca com facilidade no perfil do solo contaminando os corpos hídricos (BOJIC, 2019; FISPQ, 2017).

A Consolidação nº05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) no Anexo XX estabelece o valor máximo permitido de 30 µg L⁻¹ de 2,4-D em água de consumo. A Organização Mundial de Saúde (OMS) e os Estados Unidos Agência de Proteção Ambiental (EPA) estabeleceram a concentração máxima admissível na água potável de 70 µg L⁻¹ (HAMILTON et al., 2003; HAN et al., 2010).

A grande preocupação com relação presença do herbicida na água é sobre a falta de conhecimento aprofundado sobre os reais efeitos na saúde humana e ao ambiente (AMARANTE JÚNIOR et al, 2002). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na última avaliação toxicológica do ingrediente ativo 2,4-D, este produto não foi considerado tóxico para a reprodução e para a formação de fetos (teratogênico) nem para o sistema endócrino. E ainda afastam a possibilidade de o produto ser mutagênico ou causador de câncer (BRASIL, 2019). Todavia, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, na sigla em inglês) o classificou como grupo 2B um possível carcinogênico para humanos como demonstrado na **Quadro 3** (IARC, 2019).

Quadro 3 - Classificação de riscos de agentes carcinogênicos para humanos.

Classificação	Efeitos
Grupo 1	Carcinogênico para humanos
Grupo 2A	Provavelmente carcinogênico para humanos
Grupo 2B	Possivelmente carcinogênico para humanos
Grupo 3	Não classificável quanto à sua carcinogenicidade para seres humanos

Fonte: IARC (2019)

A Organização Mundial da Saúde, em uma classificação anterior, já havia classificado o 2,4-D como moderadamente tóxico para humanos e animais (classe II) (WHO, 2009). Dentre os riscos associados ao 2,4-D está a possibilidade de provocar dano ao sistema nervoso, aos rins através de exposição repetida ou prolongada, sendo tóxico para os organismos aquáticos (FISPQ, 2017). Alguns estudos apontam os efeitos da exposição ao produto como: perturbações no microbiota intestinal de camundongos Tu (2019), cardiotoxicidade e a genotoxicidade em peixes zebra (Li et al., 2017), alteração de células de defesa na cavidade nasal de camundongos (Melo et al., 2018) dentre outros.

Baird e Cann (2011) relatam controvérsias sobre o uso do 2,4-D em algumas comunidades dos Estados Unidos por causa dos efeitos suspeitos sobre a saúde humana. A questão surge, em particular, pelo aumento na incidência de câncer conhecido como linfoma de não Hodgkin nos agricultores no centro-oeste do país.

3.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

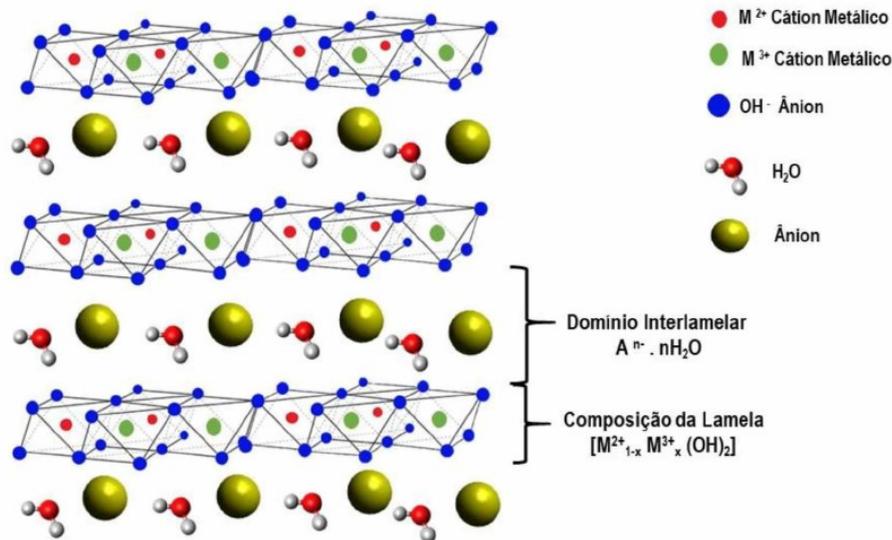
A hidrotalcita foi a primeira argila aniônica natural a ser descoberta (1842, por Norway), que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio. No ano de 1933, foi realizada a primeira síntese dos compostos do tipo hidrotalcita por Feitknetcht (HORA, 2014). Após isso, várias pesquisas foram publicadas envolvendo tais compostos, sendo então mais conhecidos pelo termo hidróxidos duplos lamelares, em referência a sua estrutura química que é composta de dois cátions metálicos (um bivalente e um trivalente) em suas lamelas. Além dos cátions, há a necessidade de ânions interlamelares solvatados para manter a eletroneutralidade das cargas do HDL. Os ânions interlamelares podem possuir diferentes características e isto impacta diretamente as estruturas dos HDL. O espaçamento basal (d) pode diferenciar dependendo de cada ânion, por exemplo, ânions nitratos possuem tamanho de 8,8 Å, enquanto que ânions carbonatos apresentam espaçamento basal menor, de 7,8 Å (CAVANI et al., 1991).

Os HDL possuem camadas com estrutura derivada da brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita possuem ânions hidroxila em seus vértices e cátions magnésio nos centros dos octaedros, mantendo a sua eletroneutralidade de cargas (CREPALDI; VALIM, 1998) (**FIGURA 1**). Esse arranjo dos ânions solvatados na região interlamelar e as interações existentes entre os mesmos estão também relacionados a um fator de grande importância para a síntese dos HDL, que é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalado. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente será formado o HDL (MIYATA, 1983).

A síntese em laboratório permite alterar os cátions em seus centros octaédricos. A substituição de cátions divalentes por trivalentes altera a sua carga, passando a se tornar positivamente carregadas, no entanto, mantêm a mesma estrutura da lamela da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions solvatados interlamelares, conforme explicado anteriormente.

A estrutura, formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos

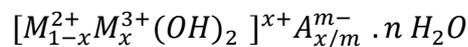
lamelares (FIGURA 1). Sendo que estas características exibem mobilidade aniônica, troca aniônica e capacidade adsortiva (CARDOSO, 2006).



Fonte: Adaptado CUNHA, 2010

FIGURA 1-Estrutura dos HDL: lamelas e octaedro formado por cátion metálico e hidroxilas nas arestas.

Sua composição geral pode ser representada pela seguinte fórmula:



Onde:

M²⁺ é o cátion metálico divalente

M³⁺ é o cátion metálico trivalente

A⁻ é o ânion

Apesar de não abundantes na natureza, sua relativa facilidade de síntese em laboratório tem tornado sua utilização mais frequente. Podem ser utilizados como retardante de chamas, estabilizadores de polímeros, na liberação controlada de fármacos e pesticidas, assim como na remoção de contaminantes de águas como adsorvente (CARDOSO, 2006).

Algumas propriedades que os permite tamanha versatilidade são sua elevada área superficial, propriedades básicas (facilita a adsorção de ácidos), estabilidade a tratamentos térmicos, formação de misturas homogêneas e principalmente seu efeito memória, que permite sua reutilização com a reconstituição da sua estrutura lamelar após

o material calcinado ser exposto a um tratamento hidrotérmico contendo os ânions de intercalação (CARDOSO, 2006).

Os HDL vêm sendo utilizados em diversos processos químicos e industriais como na purificação de acetona, alquilação, oxidação, adsorção, entre outros. Eles podem ser usados como adsorventes na remoção de pesticidas (OTERO et al., 2012), metais pesados, íons aniônicos e corantes. Portanto, eles possuem uma vasta gama de aplicações em diferentes áreas.

3.2.1 Síntese e caracterização do HDL [Co-Al-Cl]

Vários métodos têm sido desenvolvidos desde a primeira síntese de HDL por Feitknecht em 1933. Dentre os vários métodos de síntese do HDL, o método de coprecipitação ou sal-base é o mais utilizado, podendo ser realizado a pH variável ou a pH constante.

A utilização de pH constante e a determinação de seus valores durante a precipitação dos HDL, favorece a obtenção de um pó de HDL contendo uma maior homogeneidade, maior pureza de fase e cristalinidade quando comparado com aquele obtido pelo método a pH variável (CREPALDI, 2000; CARDOSO, 2006).

A síntese por coprecipitação a pH constante é obtida com adição da solução contendo os sais dos cátions sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. Sendo o pH mantido constante durante a síntese, por meio da adição controlada de uma solução alcalina e sob vigorosa agitação.

Segundo Cardoso (2006) além do controle no valor do pH, outras condições devem ser controladas, como a concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação (deve ser vigoroso e contínuo) e a temperatura durante a precipitação.

Dentre as diversas técnicas para caracterização do HDL, o presente trabalho se utilizará das seguintes: área superficial específica e porosidade (BET) para caracterizar a porosidade e a área superficial de sólidos porosos; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterização morfológica do HDL; Difractometria de Raios X para identificar a estrutura lamelar característica de HDL (JCPDS 14-191) e Espectrofotometria por UV-vis para determinação da concentração nos ensaios de adsorção.

3.3 Ensaio de adsorção em HDL [Co-Al-CI]

Adsorção é o processo em que moléculas da fase gasosa ou de um líquido se ligam em uma superfície sólida (MASEL, 1996). Segundo Ruthven (1984) a adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos.

Observa-se a importância da superfície do sólido para a adsorção, quanto maior for a área superficial do sólido mais favorável é a adsorção. As moléculas que se unem à superfície sólida são chamadas de adsorvatos ou adsorbatos, enquanto que a superfície sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ocorrer por adsorção física ou química. O tipo de adsorção dependerá da intensidade das forças envolvidas, calor de adsorção, tipo de camada formada e reversibilidade do processo, conforme demonstrado no **Quadro 4** (RUTHVEN, 1984, ATKINS; PAULA, 2012).

Quadro 4 - Diferenças entre adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Multicamadas.	Somente monocamada.
Apenas significativo a temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma ampla faixa de temperatura.
Reversível, necessitando de baixas energias	Reversível, necessitando de altas energias

Fonte: Adaptado RUTHVEN, 1984

A principal distinção entre elas está relacionada com o tipo de ligação, na adsorção física existem forças intermoleculares relativamente fracas (forças de Van der Waals), já na quimissorção envolve uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, portanto uma ligação forte (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química é altamente específica, pois nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar aos sítios ativos disponíveis e capazes de adsorver tais moléculas, por isso é dita como localizada com formação de monocamadas. Como envolve uma ligação química do tipo covalente, necessita de altas energias para o processo de adsorção ocorrer, então para que posteriormente o processo de dessorção ocorra, é necessário também a absorção de uma alta quantidade de energia (ATKINS; PAULA, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção física é inespecífica, pois ocorre pela simples interação eletrostática entre as moléculas. Ela necessita de pouca energia para ocorrer e procede de forma rápida, já que não há alterações químicas na superfície do sólido e quebra de ligações. (RUTHVEN, 1984; ATKINS; PAULA, 2012). Desta forma é possível a formação de multicamadas de moléculas adsorvidas em toda a superfície do adsorvente.

Estudos promissores sobre o processo de adsorção com HDL têm sido realizados pelo nosso grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE) da Universidade Federal de Uberlândia. Pacheco (2019) utilizando um planejamento fatorial (2^3) da adsorção de Ibuprofeno pelo HDL[Zn-Al-NO₃], demonstrou que a maior taxa remoção de 76% (4,0740 mg g⁻¹) foi obtida quando utilizou-se 150 mg de HDL[Zn-Al-NO₃], 20 mg L⁻¹ de Ibuprofeno e pH 6. Freitas (2017) obteve 99,56% de retenção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] sintetizado a pH constante 8,0 ± 0,5. O autor, Freitas (2017), elaborou um gráfico de Pareto que indicou que os fatores que mais influenciaram na remoção do herbicida 2,4 D foram: massa do HDL, seguida da concentração de 2,4 D e do pH do meio. Sendo que, os melhores resultados de remoção foram obtidos com massa de 150 mg de HDL e concentração de 2,4 D de 11,05 mg L⁻¹ e pH 3. Portanto, o autor definiu os parâmetros de adsorção otimizados pelo planejamento quimiométrico, porém não realizou estudos relacionados aos aspectos cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

Em outro trabalho realizado pelo nosso grupo de pesquisa, o autor Silva I. H. (2019) investigou a eficácia da adsorção da Atrazina por HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante, associado ao carvão ativado (C.A.) em uma coluna de leito fixo de escala laboratorial. Segundo este autor, os pontos de ruptura, que correspondem ao tempo em que inicia-se a saturação do leito, para o teste de 1 mg L⁻¹ foram de 80 minutos para “apenas C.A.” e 110 minutos para C.A. + HDL. Já para 2 mg L⁻¹, os tempos foram de 60 e 80 minutos, “para apenas C.A.” e C.A. + HDL, respectivamente. Com relação ao percentual de remoção da Atrazina, C.A. + HDL obteve

96,35% para 1 mg L⁻¹, e para 2 mg L⁻¹ o resultado foi de 97,54% de adsorção. “Apenas C.A.” teve 93,71% de remoção para 1 mg L⁻¹ e 95,30% para 2 mg L⁻¹. Apesar do percentual de remoção ter sido maior quando utilizou-se o C.A. + HDL como adsorvente na coluna, em ambas as concentrações de atrazina investigadas (1 e 2 mg L⁻¹), os valores de capacidade adsorptiva do carvão ativo (C.A.) foram superiores aos obtidos pelo C.A. + HDL.

Outros resultados obtidos pelo grupo foram os de Silva C. X. (2019) que investigou os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL[Co-Al-Cl]. 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 valor de ΔH de - 9,44 kJ mol⁻¹, $\Delta S = 14,09$ e $\Delta G < 0$ indicaram que a adsorção do dihidrogenofosfato é um processo exotérmico com aumento do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas e espontâneo, respectivamente.

3.3.1 Tempo de Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

A adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Sucedeu equilíbrio de adsorção em um fluido quando a quantidade de moléculas adsorvidas é igual ao número de moléculas que deixam a superfície do adsorvente, ou seja, até que a concentração de moléculas (soluto) na fase líquida (C_e mg L⁻¹) permaneça constante. Com o equilíbrio atingido, pode-se determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q mg g⁻¹) (NASCIMENTO et al., 2014; RODRIGUES FILHO, 2012).

Para a obtenção da capacidade de adsorção do adsorvente (q), deve-se realizar um balanço de massa, em que a quantidade de adsorbato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorbato removido da solução, ou, em termos matemáticos (equação 1) (KINNIBURGH, 1986 Apud NASCIMENTO, 2014):

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

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg g⁻¹);

C_o : concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹);

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

3.3.2 Isotermas de adsorção

Para a análise dos dados de equilíbrio utiliza-se das isotermas de adsorção. Estas descrevem o equilíbrio da adsorção na forma de diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente em temperatura constante. Portanto, variando as concentrações iniciais de adsorbato na presença do adsorvente é possível a construção de gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) versus C_e (DUARTE-NETO et al., 2014, RODRIGUES FILHO, 2012).

As equações de isotermas podem ser ajustadas em modelos matemáticos bem estabelecidos. Os dois modelos mais utilizados na literatura são o de Langmuir e de Freundlich, que foram utilizados nesse estudo. Segundo Nascimento et al. (2014) suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir é adaptada para descrever o comportamento de adsorção de superfícies homogêneas. De acordo com Nascimento et al. (2014) este modelo de adsorção é aplicado quando atendidas as seguintes pressuposições: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada. A equação da isoterma de Langmuir (LANGMUIR I, 1916 Apud NASCIMENTO et al., 2014) é representada da seguinte forma:

$$q = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

- q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
 k_L : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1});
 C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Para determinar os valores da constante de k_L e q_{\max} a equação pode ser rearranjada para a seguinte forma linear (ITODO; ITODO; GAFAR, 2010):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{\max}} \quad (\text{Equação 3})$$

Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_{\max} e K_L . A constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014).

Com base na equação 3, é possível a construção de um gráfico C_e/q_e versus C_e que resulta em uma reta com inclinação ($1/q_{\max}$) e interceptação ($1/K_L \cdot q_{\max}$). Com os valores de inclinação e interceptação determina-se os valores de K_L e q_{\max} .

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

A adsorção em superfícies heterogêneas e em multicamadas, adsorção física, pode ser esclarecida pelo modelo proposto por Freundlich (FREUNDLICH, 1906 Apud FEBRIANTO, 2009) expressa pela seguinte equação:

$$q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 4})$$

Para obtenção das constantes n e K_F utiliza-se a equação linearizada:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});
 C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});
 $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;
 n : constante relacionada a intensidade da adsorção (adimensional);
 k_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Portanto, a partir da regressão linear, plota-se um gráfico de $\ln(C_e)$ versus $\ln(q_e)$ o qual fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\ln(k_F)$ (FEBRIANTO, et al., 2009).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

3.3.3 Cinética de Adsorção

A cinética pode ser expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo. Os modelos matemáticos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem contribuem para o entendimento do equilíbrio adsorbato-adsorvente-solução ao longo do tempo.

3.3.3.1 Modelo cinético de adsorção: Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren colabora para estimar a capacidade de adsorção do adsorvente. Este modelo parte do princípio de que a velocidade de adsorção depende proporcionalmente do número de sítios livres, sem o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, descrevendo uma adsorção física (MIMURA et al., 2010). Pode ser representada pela Equação 6 na forma linearizada (LAGERGREIN, 1898, Apud Nascimento et al., 2014). O valor de k_1 e q_e podem ser determinados por meio do intercepto e da inclinação do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{Equação 6})$$

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});

t : tempo (min).

3.3.3.2 Modelo cinético de adsorção: pseudo-segunda ordem

Esse modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa de estudo descrevendo um processo de adsorção química envolvendo a troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato. O modelo de reação de pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação 7 na forma linearizada (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo: K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Os valores de q_e e K_2 podem ser obtidos por meio do intercepto e da inclinação apresentada no gráfico (t/q_t) *versus* t .

3.3.4 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Para investigar a influência da temperatura, viabilidade e a natureza espontânea do processo de adsorção faz-se o uso dos parâmetros termodinâmicos como: a variação de energia livre, a variação de entalpia e a variação de entropia (ASKU, 2005).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo, as reações são consideradas espontâneas em sistemas que envolvem a diminuição de energia livre do sistema (ΔG é negativo). Logo, o processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se $\Delta G < 0$ (MONTEIRO, 2009). Quando ΔG é positivo, o processo é não espontâneo e quando $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio. A variação na entropia está relacionada com o aumento ou diminuição do grau de desordem na interface adsorvente/adsorbato. Para valores de $\Delta S > 0$ o grau de desordem aumenta e para valores $\Delta S < 0$ ocorre a diminuição do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas. A entalpia informa se o processo é endotérmico ou exotérmico. Se o valor obtido for $\Delta H < 0$ o processo é exotérmico (liberação de calor) e se $\Delta H > 0$ é endotérmico (absorção de calor).

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados pelas Equações (8) e (9). A constante de Freundlich K_F pode ser obtida como um valor adimensional usando a Equação 10 (TRAN et al., 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{Equação 8})$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Equação 9})$$

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

Onde ρ é a densidade da água pura (assumindo $1,0 \text{ g mL}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura em Kelvin e K_c é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}).

A inclinação e a interceptação ao modelo de Van't Hoff (Equação 9) são iguais a $-\Delta H^\circ/R$ e $\Delta S^\circ/R$, respectivamente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os reagentes usados estão listados na TABELA 1 com as suas respectivas marcas e fórmulas moleculares. A água utilizada foi destilada e deionizada por um sistema de osmose reversa.

TABELA 1-Reagentes com suas respectivas marcas utilizados neste projeto.

Reagentes	Marca
$\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Acros
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich
NaCl	Vetec
HCl	Acros
NaOH	Vetec
Metanol	Vetec
2,4-D	Sigma – Aldrich
Atrazina	Sigma – Aldrich

4.2 Síntese do HDL [Co-Al-Cl] pelo método de coprecipitação a pH constante

A partir da primeira síntese de HDL pelo método de coprecipitação desenvolvida por Feitknecht em 1933, outros pesquisadores realizaram melhorias no método para atingir melhores resultados. Nesse trabalho, para o estudo com o herbicida 2,4-D utilizou-se de material obtido por Freitas (2017) e para o herbicida atrazina sintetizou-se um novo material adsorvente pela mesma metodologia utilizada por Freitas (2017) – membro do nosso grupo de pesquisa. O HDL [Co-Al-Cl] foi sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$. Uma solução aquosa de 500 mL contendo 1 mol L^{-1} de cloreto de cobalto hexaidratado $\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de alumínio nonaidratado $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi preparada contendo os reagentes (cátions Co^{2+} e Al^{3+} para uma razão molar de 2:1). Essa solução foi adicionada gota a gota a uma solução aquosa do sal cloreto de sódio ($0,0625 \text{ mol L}^{-1}$) para ser intercalado sob agitação vigorosa e à temperatura ambiente. O pH ($8,0 \pm 0,5$) foi mantido com uma solução de hidróxido de sódio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A solução final foi mantida em agitação por cerca de 24h, o precipitado obtido foi filtrado, lavado e seco a $60\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e macerado. O material final foi peneirado (entre 60 e 100 mesh) em agitador automático (Bertel), visando padronizar o tamanho da partícula.

4.3 Caracterização do HDL[Co-Al-Cl]

4.3.1 Caracterização estrutural do HDL [Co-Al-Cl] por Difratomia de Raios X (DRX)

Para obtenção dos difratogramas de raios X foi utilizado um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-UFU). Foi utilizada uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} , faixa de varredura (2θ) de 5 a 70 graus, voltagem 40 kV e corrente 30 mA.

A partir dessa análise foi possível identificar a estrutura do material comparando os picos de difração obtidos por DRX com os das fichas cristalográficas dos compostos disponíveis na literatura.

4.3.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização morfológica das amostras por meio de micrografias foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Vegas 3 Tescan), operado a 5 kV, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-UFU). As amostras foram alocadas na porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura 5 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, em ampliações de 5.000 a 25.000 vezes.

4.3.3 Determinação da área superficial específica e porosidade por B.E.T.

As medidas de análise de área superficial foram realizadas no equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-UFU). As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h para limpeza da superfície dos materiais (umidade e outras substâncias). A finalidade é caracterizar a porosidade e a área superficial de sólidos porosos.

4.3.4 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do HDL [Co-Al-Cl]

O pH_{PCZ} pode ser 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 valores de pH inferiores ao (pH_{pcz}), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pH_{pcz}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS et al., 2000).

O pH_{pcz} foi o calculado por Freitas (2017), em que para determinação adicionou-se 20 mg do adsorvente à 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, em 11 diferentes pHs iniciais (de 2 a 12). As soluções foram filtradas e o pH final da solução após 24 horas de equilíbrio a 25 °C foi anotado. As soluções com pH em faixa ácida foram preparadas a partir de diluições da solução HCl 0,1 mol L⁻¹ e aquelas em meio básico a partir de diluições da solução de NaOH, 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, foi construído um gráfico de pH final *versus* pH inicial, a faixa onde o pH final se mantém constante independente do pH inicial corresponde ao pH_{pcz}. Para a determinação do ponto exato realizou-se a primeira derivada da curva do pH_{pcz}.

4.4 Quantificação dos herbicidas (2,4-D e atrazina) por espectrofotometria de UV-Vis

A determinação das concentrações dos herbicidas foram realizadas por medidas espectrofotométricas com comprimento de onda de 230 nm para 2,4-D e 223 nm para a atrazina, com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis, equipamento Shimadzu UV-1650DC.

Para a determinação da concentração foi realizada a curva de calibração variando a concentração dos herbicidas em água destilada. Posteriormente, foi plotado um gráfico de Absorbância x Concentração do herbicida (mg L^{-1}). Para o herbicida 2,4-D utilizou-se de soluções com concentrações variando entre 10 e 100 mg L^{-1} , obtendo como curva de calibração $A=0,0083*C-0,0004$, $R^2=0,997$. Para o herbicida atrazina utilizou-se soluções com concentrações variando entre 0,5 e 4 mg L^{-1} , obtendo como curva de calibração $A=0,2285*C-0,049$, $R^2=0,999$.

Onde: A= (leitura da absorbância medida em um espectrofotômetro UV-Vis).

C=2,4-D em mg L^{-1} (Concentração final do 2,4-D após a adsorção).

4.5 Determinação do tempo de equilíbrio e Cinética de adsorção

Para determinar a adsorção do contaminante ao longo do tempo utilizou-se de erlenmeyers contendo 150 mg de HDL em contato com 50 mL de solução de diferentes concentrações dos herbicidas em diferentes tempos. Foram utilizadas diferentes concentrações para 2,4-D e atrazina devido à limitação do fundo de escala do espectrofotômetro usado. Para o herbicida atrazina, a faixa de absorção no comprimento de onda de 223 nm permitiu apenas a utilização de concentrações abaixo de 5 mg L^{-1} devido ao limite de detecção do equipamento. Em uma mesa agitadora, foram mantidos os erlenmeyers com as soluções sob agitação de 200 rpm, em temperatura ambiente (298 K), até o tempo de coleta previamente ajustados a pH 5. Para o herbicida 2,4-D utilizou-se as concentrações de 40; 60 e 80 mg L^{-1} e tempos de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. Para a atrazina utilizou-se as concentrações de 1; 2; 3 e 4 mg L^{-1} e tempos de 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210 e 240 min. Em seguida, cada alíquota das amostras coletadas foram centrifugadas a 5000 rpm e medidas em um espectrofotômetro UV-Vis. Para investigar a cinética de adsorção dos contaminantes em

HDL [Co-Al-Cl], os dados foram ajustados aos modelos lineares denominados modelos de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem citados no item 5.3.3.

4.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram utilizadas para fornecer informações sobre o tipo de interação que há entre o adsorbato (herbicidas) e o adsorvente (HDL) (física ou química). Os dados obtidos foram analisados com base nos modelos de Langmuir e Freundlich.

Para a determinação das isotermas de adsorção utilizou-se erlenmeyers tampados contendo 50 mL de solução de 2,4-D nas concentrações 40; 60 e 80 mg L⁻¹ e de atrazina nas concentrações de 1; 2; 2,5; 3; 3,5 e 4 mg L⁻¹. Essas concentrações iniciais foram aferidas em espectrofotômetro UV-Vis. Após isso, as soluções foram mantidas em contato com 150 mg HDL [Co-Al-Cl] sob agitação de 200 rpm por 60 minutos (tempo de equilíbrio) em pH 5 (o valor do pH foi definido pela determinação do pH de ponto de carga zero (pH pcz) e pelo caráter aniônico dos herbicidas). O experimento foi realizado em quatro temperaturas diferentes (298, 308, 318 e 328 K). Após o tempo de equilíbrio, as alíquotas de cada frasco foram centrifugadas a 5000 rpm e quantificadas mediante a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Os dados experimentais da variação de quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg g⁻¹) em função de quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg L⁻¹) foram analisados com base nos modelos de Langmuir (adsorção química) e Freundlich (adsorção física). Definindo assim, o tipo de adsorção presente (quimissorção e/ou fisissorção) e a quantidade de herbicida adsorvido por grama de HDL.

4.7 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados a partir dos dados das isotermas de adsorção que melhor se adaptaram aos dados experimentais, uma vez que foram submetidos em quatro temperaturas diferentes (298, 308, 318 e 328 K). Parâmetros termodinâmicos podem avaliar a orientação e viabilidade da reação de adsorção. Três parâmetros termodinâmicos foram determinados: variação da energia livre (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) de adsorção utilizando as Equações 8 e 9. A

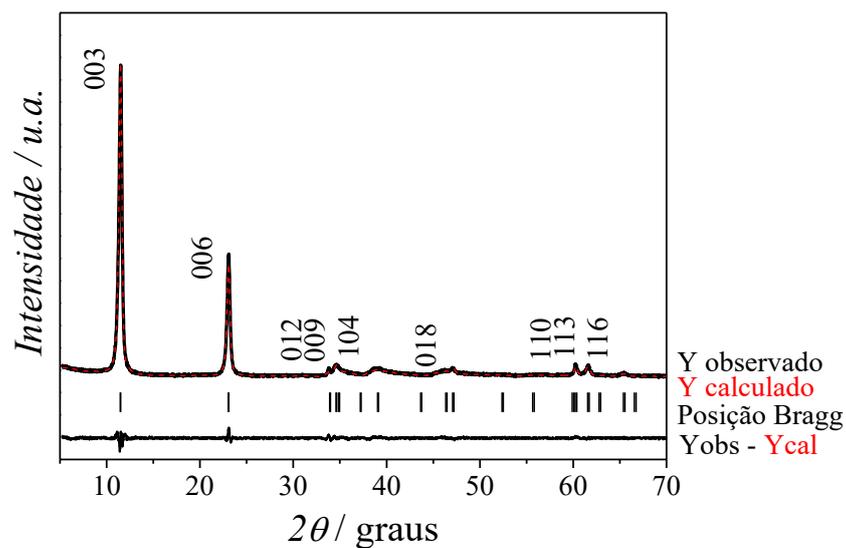
constante de Freundlich K_F foi obtida como um valor adimensional usando a Equação 10 (TRAN et al., 2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do HDL[Co-Al-Cl]

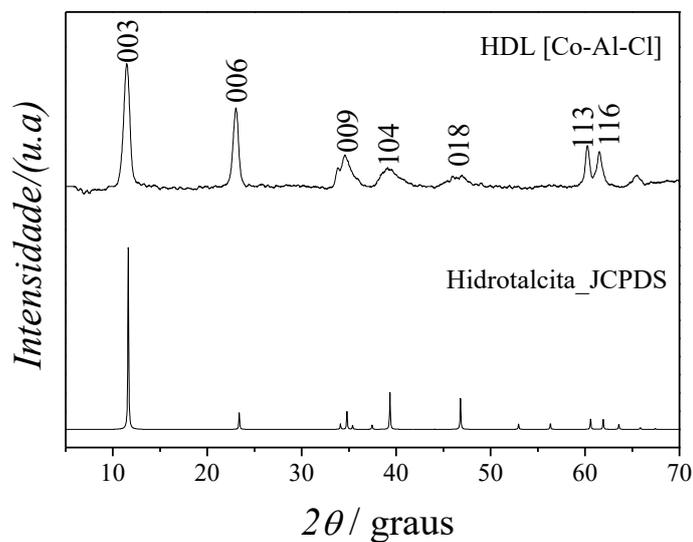
5.1.1 Caracterização estrutural do HDL [Co-Al-Cl] por Difratoimetria de Raios X (DRX)

Na **FIGURA 2** é apresentado o difratograma de raios X para o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado em pH constante de $8,0 \pm 0,5$ utilizado no estudo de adsorção para o herbicida 2,4-D obtido por Freitas (2017). O autor membro do nosso grupo de pesquisa realizou o refinamento Rietveld para este HDL [Co-Al-Cl] e observou a presença de uma única fase semelhante à do tipo hidrotalcita. Na **FIGURA 3** é apresentado o difratograma de raios X para o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado em pH constante de $8,0 \pm 0,5$ utilizado no estudo de adsorção para o herbicida atrazina. Observou-se a presença de picos de difração 2θ igual a $11,2^\circ$, $22,8^\circ$, $33,4^\circ$ e $34,8^\circ$, $39,1^\circ$, $46,3^\circ$, $59,9^\circ$ e $61,5^\circ$ correspondendo aos planos (003), (006), (012), (009), (015), (018), (110) e (113) respectivamente, podendo ser indexadas à estrutura hexagonal, simetria romboédrica, grupo espacial $R_{(-3)m}$, condizente com a estrutura do tipo hidrocalcita (JCPDS N°. 14-191)



Fonte: Freitas (2017)

FIGURA 2- Difratoograma de raios X com Refinamento Rietveld do HDL[Co-Al-Cl] sintetizado por coprecipitação a pH constante $80 \pm 0,5$ utilizado no estudo de adsorção do herbicida 2,4-D.

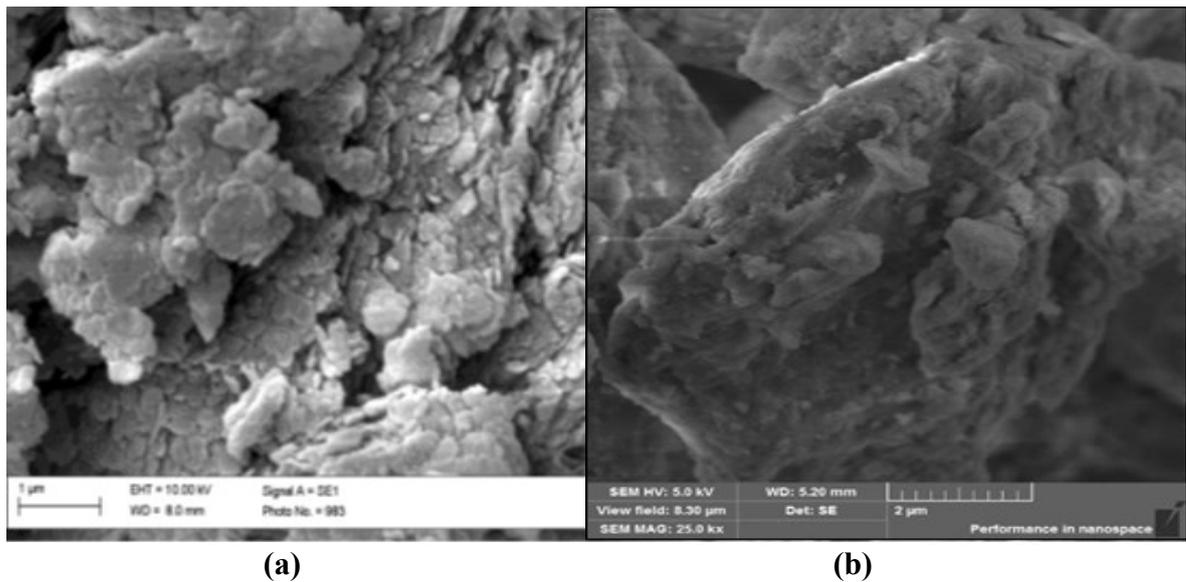


Fonte: A autora

FIGURA 3- Difratoograma de raios X do HDL[Co-Al-Cl] sintetizado por coprecipitação a pH constante $80 \pm 0,5$ utilizado no estudo de adsorção do herbicida atrazina e a ficha JCPDS da Hidrotalcita.

5.1.2 Caracterização morfológica do HDL [Co-Al-Cl] por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

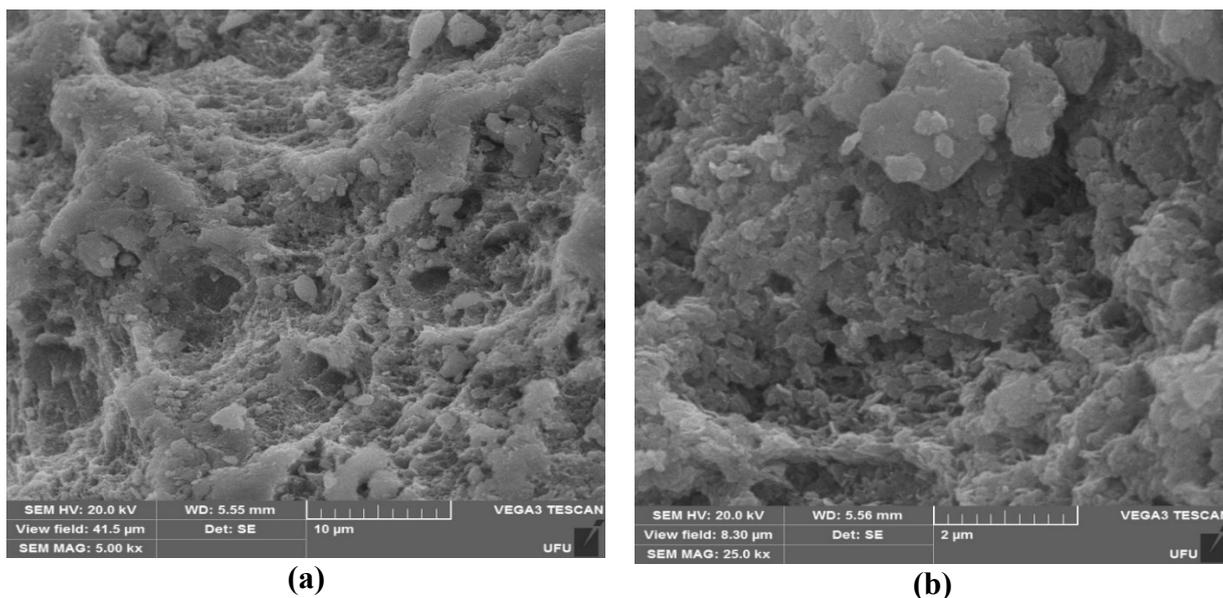
As imagens de MEV dos HDL [Co-Al-Cl] antes de serem utilizados no estudo de adsorção do 2,4-D apresentaram uma morfologia rugosa com partículas de tamanhos irregulares diferentes e camadas sobrepostas (**FIGURA 4 (a) e (b)**).



Fonte: Freitas (2017)

FIGURA 4- Imagens de MEV do HDL [Co-Al-Cl] utilizado no estudo de adsorção do herbicida 2,4-D (a) com ampliação de 10 mil vezes (b) com ampliação de 25 mil vezes.

As imagens de MEV dos HDL [Co-Al-Cl] antes de serem utilizados no estudo de adsorção da atrazina apresentaram uma morfologia porosa com partículas com tamanhos irregulares e com ausência de camadas sobrepostas (**FIGURA 5 (a) e (b)**).



Fonte: A autora

FIGURA 5-Imagens de MEV do HDL [Co-Al-Cl] utilizado no estudo de adsorção do herbicida atrazina (a) com ampliação de cinco mil vezes (b) com ampliação de vinte e cinco mil vezes.

5.1.3 Determinação da área superficial específica do HDL [Co-Al-Cl] por B.E.T

Para o estudo com o 2,4-D foi utilizado HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por FREITAS (2017) com área superficial específica e volume de poros de $43,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,048 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A classificação de poros para o material foi mesoporos, considerando que o diâmetro médio dos poros (3,99 nm) e a largura média dos poros (4,29 nm) obtidos estão entre 2 nm e 50 nm (GREGG; SING, 1982).

Dentre as classificações para as isotermas, existem 6 tipos atribuídos pela IUPAC (GREGG; SING, 1982). O perfil da isoterma do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por Freitas (2017) foi semelhante ao da isoterma tipo IV (FIGURA 6 (a)), a qual apresenta um ciclo de histerese condizente com a condensação capilar em mesoporos e um ponto de inflexão correspondente à formação completa de uma monocamada, seguida de um processo de adsorção em multicamadas. O perfil da isoterma do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pela autora se assemelhou à isoterma do tipo V (FIGURA 6 (b)) na qual não é possível identificar a formação da primeira camada de adsorção, apesar de ocorrer o preenchimento dos poros e a interação entre o adsorvente e o adsorbato é fraca (GOMES, 2011). Ademais, este HDL que foi utilizado no estudo de adsorção da atrazina apresentou uma granulometria de $149 \text{ nm} < \text{diâmetro} < 250 \text{ nm}$ e com área superficial específica e volume de poros de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,066 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram similares aos da literatura como, por exemplo o HDL [Co-Mo] sintetizado por Mostafa e

Mohamed (2016) que apresentou uma de área superficial específica de $64,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,163 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

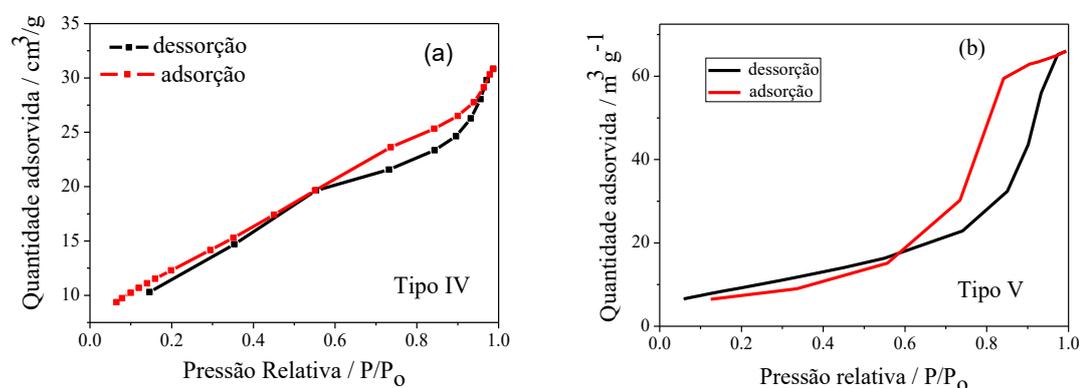


FIGURA 6- (a) Isotherma de BET do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado por (FREITAS, 2017) e (b) Isotherma de BET do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pela autora. Ambas as amostras foram pré-tratada sob vácuo a $363,15 \text{ K}$ por 4 h e adsorção física do N_2 na temperatura de -77 K .

Cabe ressaltar que apesar do HDL sintetizado neste trabalho ter apresentado uma área superficial aproximadamente quatro vezes menor que a do HDL sintetizado por Freitas 2017, a área superficial é apenas um dos fatores que influenciam no processo de adsorção. Os fatores que influenciam o processo de adsorção são: área superficial específica, pH, temperatura, massa de adsorvente e adsorvato, entre outros. Dentre esses, a temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. Além disso, afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Ela promove um aumento na energia cinética, na mobilidade das espécies do adsorvato, e na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

5.2 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Considerando que os herbicidas têm uma densidade de carga negativa, buscou-se determinar a faixa de pH em que a carga superficial do adsorvente (HDL [Co-Al-Cl]) fosse positiva e assim a adsorção dos herbicidas aniônicos fosse favorecida, ou seja, para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Na FIGURA 7 é mostrado o pH final após 24 h de adsorção em função do pH inicial, dados obtidos por Pacheco (2019).

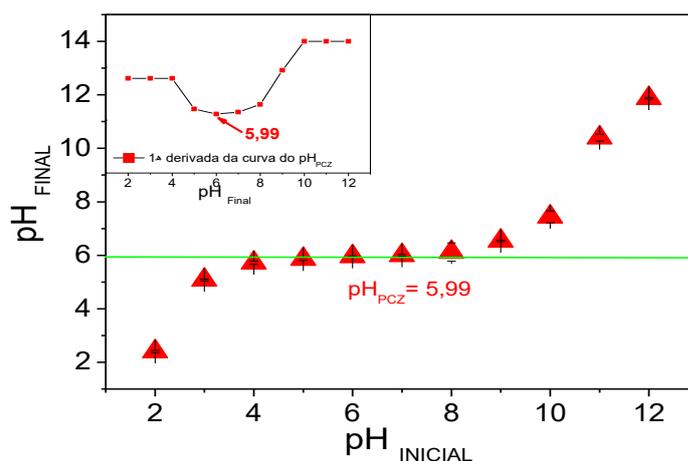


FIGURA 7-Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Co-Al-Cl] (FREITAS, 2017).

O pH_{PCZ} foi calculado pela primeira derivada da curva obtida (pH inicial x pH final) para o HDL [Co-Al-Cl] que apresentou um valor de pH_{PCZ} de 5,99. Em valores de pH acima do pH_{PCZ} , os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada (CASTILLA, 2004; SALLEH et al., 2011). Assim, nos valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície dos sítios ativos do HDL estarão protonadas, apresentando uma superfície com densidade de carga positiva. Portanto, o processo de adsorção dos herbicidas foi conduzido em pH abaixo de 5,99 para favorecer a adsorção de 2,4-D e atrazina (herbicidas aniônicos) pelo HDL [Co-Al-Cl] (comportamento catiônico), conforme mostrado nas equações abaixo. A equação da reação em equilíbrio do 2,4-D (FIGURA 8), mostra que em pH abaixo de 2,64, tem-se 50% das moléculas dissociadas e, acima desse valor tem-se predominância da forma dissociada, ou seja, no pH 5 a molécula do 2,4-D encontra-se dissociada em maior quantidade (Amarante et al., 2002), favorecendo a sua forma aniônica.

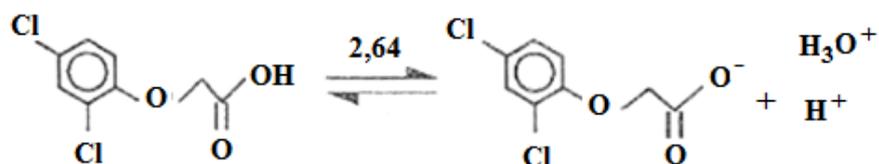


FIGURA 8-Reação de dissociação do herbicida 2,4-D

A constante de ionização em meio ácido (pKa) indica o valor do pH em que o composto apresenta sua máxima ionização ou capacidade de reagir com outras substâncias. Quanto mais distante do pKa maior a disponibilidade do produto no meio. A atrazina é um herbicida de base fraca (pKa=1,7). A hidrólise da atrazina é fortemente dependente do pH. A hidrólise ocorre principalmente em condições alcalinas ou ácidas (meia-vida a pH 3 ou pH 11 »3 meses. Em um meio neutro, levemente alcalino ou ácido, a atrazina é estável (tempo de meia-vida no ambiente em pH 7-9 é de 10.000 dias). Segundo Grzybkowska, Kaminski e Dybala-Defratyka (2014), a hidrólise não catalisada da atrazina tem sido postulada a partir da substituição nucleofílica aromática (**FIGURA 9**). Ademais, segundo Chen et al. (2019), em pH 2-3 a alta concentração de íons H⁺ poderá reagir com íons hidroxila (OH⁻) dos LDHs provocando uma destruição da integridade do cristal dos LDHs. Diante disso, o pH escolhido foi o levemente ácido (pH=5), pois neste pH ambos HDL e atrazina não sofrem hidrólise e além disso, este pH está próximo ao utilizado em Estações de Tratamento de Água (pH neutro=7). Na **FIGURA 9** é apresentado a reação de dissociação da atrazina.

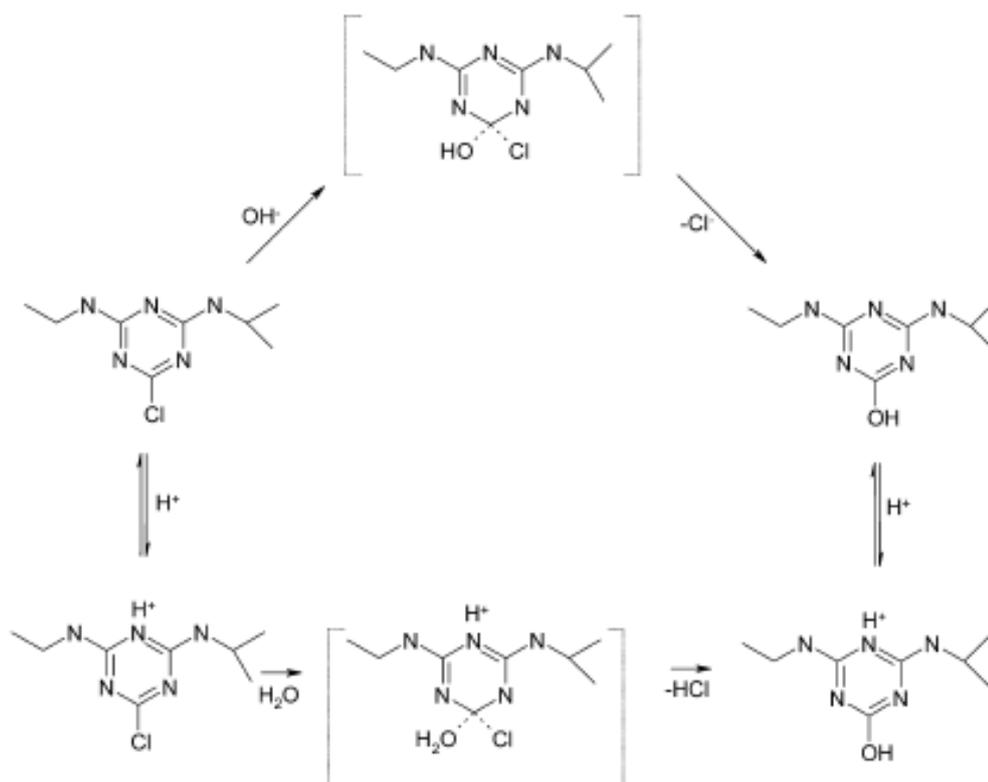


FIGURA 9-Etapas possíveis do mecanismo de protanação da atrazina segundo Grzybkowska, Kaminski e Dybala-Defratyka, 2014.

5.3 Estudo de adsorção de 2,4-D em HDL [Co-Al-Cl]

5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio e da cinética de adsorção

O tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente em uma determinada concentração inicial de adsorbato. A FIGURA 10 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção do 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] no pH 5 em função de diferentes dosagens do adsorvente.

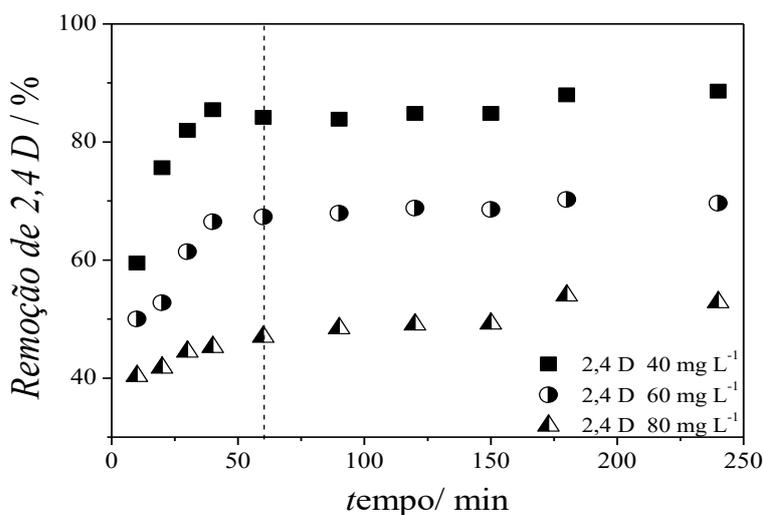
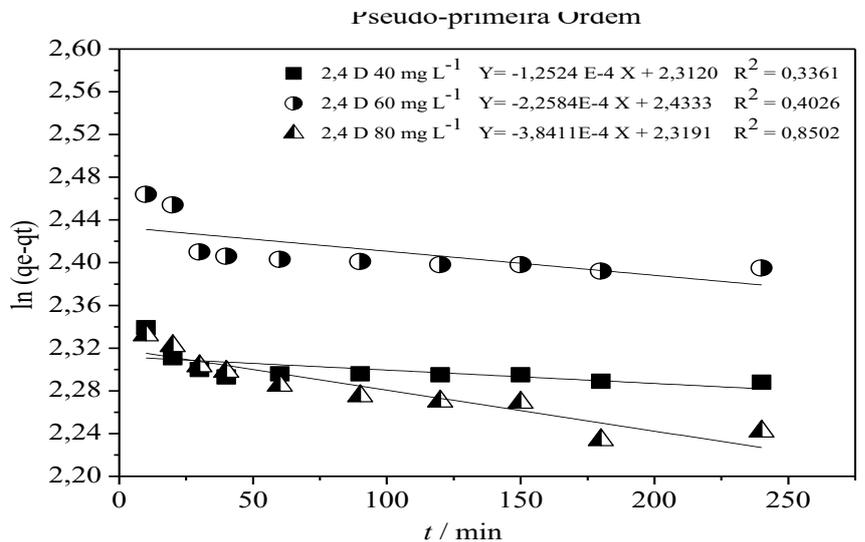


FIGURA 10-Remoção de 2,4-D para diferentes tempos de contato com HDL [Co-Al-Cl] ($C_0=40; 60$ e 80 mg L^{-1} , Massa HDL = 150 mg, volume = 50 mL, pH 5; rotação = 200 rpm).

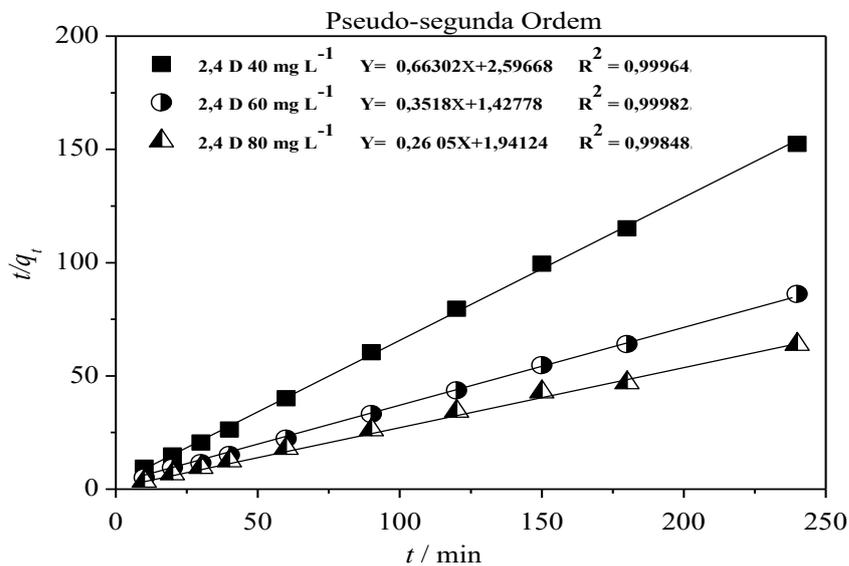
A remoção do 2,4-D aumenta rapidamente durante os estágios iniciais da adsorção devido aos sítios ativos disponíveis para a sorção na superfície. No entanto, com o aumento da cobertura superficial, o número de sítios de ligação remanescentes diminui, resultando numa diminuição das forças repulsivas entre as moléculas adsorvidas e aquelas livres, levando ao estado de equilíbrio (YU et al., 2017). Desta forma, considerando o processo de ocupação de sítios é possível notar que quanto menor a concentração do adsorbato maior a porcentagem de remoção devido a um maior número de sítios ativos disponíveis no adsorvente.

A FIGURA 10 mostra que inicialmente, a adsorção aumentou acentuadamente até o equilíbrio ser alcançado em aproximadamente 60 min para todas as concentrações iniciais do pesticida estudado. Esse mesmo tempo foi utilizado para a realização dos estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

Para o estudo cinético foram considerados dois modelos que estão representados na FIGURA 11 (pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b)) com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção do 2,4-D (Equação 6 e Equação 7, respectivamente). Os modelos cinéticos lineares foram comparados utilizando-se o valor de R^2 como referência.



(a)



(b)

FIGURA 11-Dados de cinética de adsorção do 2,4-D com HDL[Co-Al-Cl] ajustados aos modelos de cinética de adsorção: (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.

De acordo com os modelos lineares ajustados e apresentados na Erro! Fonte de referência não encontrada.FIGURA 11 (a) e (b) e os parâmetros cinéticos (TABELA 2), a

cinética da adsorção do 2,4-D no HDL [Co-Al-Cl] é melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,9998$ para adsorção de 2,4-D a 60 mg L^{-1}) do que de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,4026$ para adsorção de 2,4-D a 60 mg L^{-1}). O coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$, TABELA 2), sugere que o processo de sorção foi dominado por múltiplos mecanismos envolvidos na remoção do herbicida (YU, et al, 2018). Além disso, o ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem indicou que a velocidade de adsorção do 2,4-D foi dependente da concentração de 2,4-D, pois o valor da constante de velocidade (K_2) da pseudo-segunda ordem do processo de adsorção diminuiu com o aumento da concentração do 2,4-D de 40 mg L^{-1} para 80 mg L^{-1} .

TABELA 2- Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl].

Concentração de 2,4-D (mg L^{-1})	Pseudo-primeira Ordem		Pseudo-segunda Ordem	
	$K_1 (\text{min}^{-1}) * 10^{-4}$	R^2	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}) * 10^2$	R^2
40	1,2524	0,3361	15,2947	0,9996
60	2,2584	0,4026	8,6668	0,9998
80	3,8411	0,8502	3,4957	0,9985

5.3.2 Determinação das isotermas de adsorção

Para melhor entendimento das características do processo, os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados aos modelos lineares mais utilizados, modelo de Langmuir (LANGMUIR I, 1916 Apud NASCIMENTO et al., 2014) (Equação 3) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906 Apud FEBRIANTO, 2009) (Equação 5). O efeito da temperatura no processo de adsorção e os respectivos ajustes aos dois modelos citados anteriormente estão demonstrados na FIGURA 12.

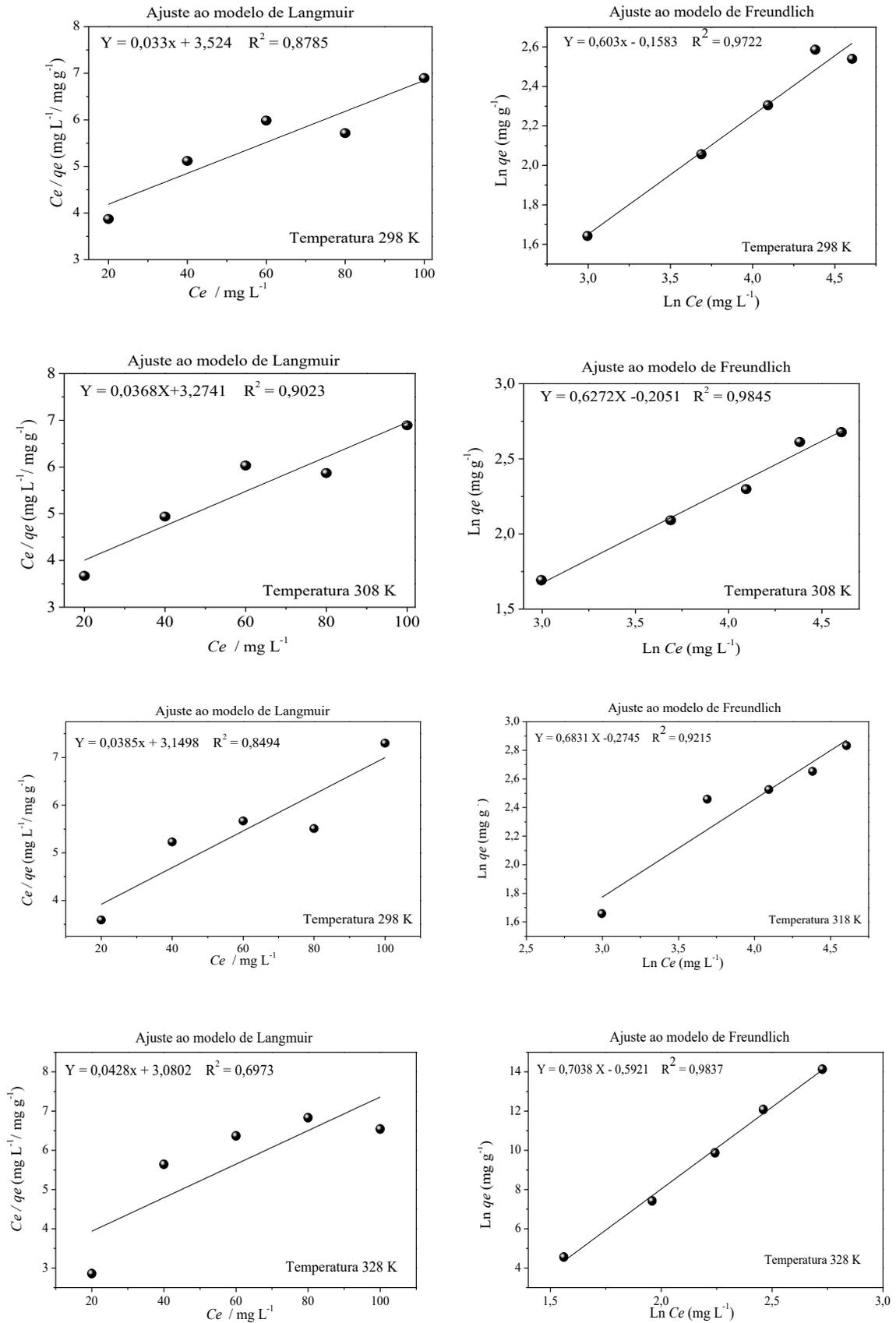


FIGURA 12- Ajuste matemático das isotermas de Langmuir e de Freundlich dos dados experimentais da adsorção do 2,4-D pelo HDL[Co-Al-Cl].

Observa-se que a isoterma de adsorção ajustou-se melhor ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9845$ para temperatura de 308 K) ao invés de Langmuir ($R^2 = 0,9023$ para temperatura de 308 K), indicando a predominância de adsorção física. Esse melhor ajuste também foi observado por Hue et al. (2018) que ao utilizarem nanotubos de carbono (CNTs-TC) para remoção de 2,4-D obtiveram um R^2 mais próximo de 1 para o modelo de Freundlich.

Esse tipo de modelo adotado considera o adsorvente heterogêneo, possuindo vários sítios de adsorção com diferentes energias adsorptivas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, o ajuste de acordo com o modelo Freundlich demonstra a formação de uma interação física com a presença de multicamadas entre o adsorvente e adsorbato.

A TABELA 3 mostra os parâmetros de ambos os modelos ajustados em diferentes temperaturas. Conforme já explicado anteriormente, a temperatura promove um aumento na energia cinética, na mobilidade das espécies do adsorbato, e na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Para a variável q_{max} do modelo de Langmuir, que representa a capacidade máxima de adsorção, o valor foi de 30,120 mg g⁻¹ a 298 K e atingiu 23,364 mg g⁻¹ a 328 K, ou seja, a capacidade adsorptiva máxima (q_{max}) foi diminuindo gradualmente com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento foi encontrado em outros estudos envolvendo a adsorção de 2,4-D em carvão ativado e nanotubos de carbono (HUE et al., 2018a; HUE et al., 2018b; SALMAN et al., 2011a; SALMAN et al., 2011b).

TABELA 3- Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.

Modelo	Parâmetros	Temperatura / K			
		298	308	318	328
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	30,120	27,174	25,974	23,364
	K_L (10 ² .L mg ⁻¹)	0,9428	1,1240	1,2223	1,3895
	R^2	0,8785	0,9023	0,8494	0,6973
Freundlich	K_F ((10 ¹ mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})	8,536	8,146	5,969	5,532
	$1/n$	0,603	0,627	0,719	0,704
	n	1,66	1,59	1,39	1,42
	R^2	0,9722	0,9845	0,9689	0,9837

As constantes de Freundlich K_F e $1/n$ representam a capacidade máxima de adsorção e à intensidade de adsorção, respectivamente. O parâmetro $1/n$ calculado a partir do modelo Freundlich está no intervalo de 0 a 1, sugerindo que a adsorção de 2,4-D no HDL é favorável e também que existem interações mínimas entre as moléculas adsorvidas (FYTIANOS et al., 2000; TSAI et al., 2005). O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia. Neste estudo de adsorção do 2,4-D, o parâmetro n foi maior que 1, indicando que os sítios do adsorvente são heterogêneos energeticamente. Caso eles tivessem a mesma energia (sistema homogêneo), os sítios seriam ocupados da mesma forma (FREITAS, 2007), o que não foi observado para esta adsorção. A constante de Freundlich (K_F) está relacionada com a energia média de adsorção, ou seja, analisando os resultados apresentados na TABELA 3, pode-se considerar que o 2,4-D está mais fortemente ligado ao HDL a 298 K (30,120) mg g^{-1} do que a 328 K (23,364) mg g^{-1} . Ademais, cabe ressaltar que o valor de K_F diminui com o aumento da temperatura, pois esta constante está relacionada com a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$), sugerindo que o processo de adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] é exotérmico (GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010), corroborando com os resultados obtidos por Hue et al. (2018a) e Salman et al. (2011a).

A TABELA 4 mostra a capacidade de adsorção do HDL [Co-Al-Cl] obtida neste trabalho em comparação com outras encontradas na literatura que também testaram diferentes materiais como adsorvente para o 2,4-D presente em águas contaminadas. Dentre eles, têm-se Salman e Hameed (2010) utilizando carvão ativado comercial (181,82 mg g^{-1}), El Harmoudi et al., (2014) utilizando quitina (6,07 mg g^{-1}), Evy e Chidambaram (2016) utilizando biocarvão (76,92 mg g^{-1}), Hue et al. (2018) com nanotubos de carbono (83,33 mg g^{-1}), dentre outros.

Com base nos dados apresentados na TABELA 4, verifica-se que o processo de adsorção por ser dependente de vários fatores resultam em resultados diversos como, por exemplo se comparar os estudos realizados por Kuśmierk et al., 2016 e Essandoh et al., 2017. No primeiro tem-se uma capacidade adsortiva (q_{max}) de 72,20 mg g^{-1} inferior ao do segundo 134 mg g^{-1} apesar daquele apresentar uma área superficial e concentração do adsorvente muito maior (227 m^2/g e 2000 g L^{-1} , respectivamente) que o último (1,1 m^2/g e 1 g L^{-1} , respectivamente).

TABELA 4 - Comparação da capacidade adsortiva do HDL deste trabalho com outros materiais adsorventes usados para a remoção do 2,4-D presente em águas contaminadas.

Adsorvente	Massa do adsorvente (mg)	Volume de solução (ml)	Concentração do adsorvente (g L⁻¹)	Concentração adsorbato (mg L⁻¹)	pH	Temperatura (K)	Área superficial (m²/g)	Capacidade Adsortiva, q_m (mg g⁻¹)	Referências
Carvão ativado comercial (F-300)	200	200	1000	50-300	3-3,8	303	731,48	181,82	(Salman and Hameed, 2010)
Quitina	50	20	2500	0-20	3,7	298	-	6,07	(El Harmoudi et al., 2014)
Quitosana	50	20	2500	0-5	3,7	298	-	11,16	(El Harmoudi et al., 2014)
Carbono Preto CB-C	20	10	2000	22,104-221,04	3	298,4	97	68,60	(Kuśmierek et al., 2016)
Carbono Preto CB-V	20	10	2000	22,104-221,04	3	298,4	227	72,20	(Kuśmierek et al., 2016)
Casca de Arroz Nano (n-RH)	-	100	1,5	25-125	5	303	-	76,92	(Evy and Chidambaram, 2016)
Biocarvão	-	25	1	25-400	2	308	1,1	134,00	(Essandoh et al., 2017)
Nanotubos de Carbono (CNTs)	-	-	1	52,248-205,672	-	303	267	83,33	(Hue et al., 2018a)
HDL [Co-Al-CI]	150	100	1,5	0-3	8	298	43,48	4,40	(Freitas, 2017)
HDL [Co-Al-CI]	150	50	3	40-80	8	298	43,48	30,12	Este estudo

5.3.3 Efeito da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção

O efeito da temperatura na adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] foi investigado em condições isotérmicas (298, 308, 318 e 328 K). Calculou-se a variação da energia livre (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) de adsorção utilizando as Equações 8 e 9. A constante de equilíbrio K_c pôde ser obtida como um valor adimensional pela constante de Freundlich usando a Equação 10 (TRAN et al., 2016).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é calculada diretamente da Equação 8, enquanto que a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) foram determinados a partir da inclinação e a interceptação da equação de Van't Hoff com $\ln K_c$ versus $1/T$ (Equação 9) (FIGURA 13). A inclinação e a interceptação ao modelo de Van't Hoff são iguais a $-\Delta H/R$ e $\Delta S/R$, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos obtidos estão apresentados na TABELA 5.

TABELA 5- Parâmetros termodinâmicos na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	variação da energia livre de Gibbs (ΔG) (kJ mol ⁻¹)	variação de entalpia (ΔH) (kJ mol ⁻¹)	variação de entropia (ΔS) (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
298	-13,19	-51,2	-126,6
308	-12,66		
318	-10,85		
328	-9,54		

Os valores de ΔG obtidos da equação 9 utilizando a constante de equilíbrio (K_c) derivados da constante de Freundlich (k_F) (TRAN et al., 2016) em diferentes temperaturas são negativos ($\Delta G < 0$), revelando um processo de adsorção espontâneo (redução da energia livre do sistema com o aumento da temperatura). Baixos valores de entalpia ($\Delta H < 84$ kJ mol⁻¹) indicam uma adsorção física, enquanto que para adsorção química os valores de entalpia estão na faixa de 84 a 420 kJ.mol⁻¹ (TONUCCI , 2014). O valor negativo de ΔH de -51,2 kJ mol⁻¹ ($\Delta H < 0$) 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. Além disso, sugere que a adsorção é de natureza física, com baixa energia de ativação, sendo assim, um processo

reversível, rápido e geralmente com formação de multicamadas (as interações entre o adsorvente e o adsorbato são facilmente rompidas e posteriormente facilmente refeitas). O valor ΔS de $-126,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\Delta S^\circ < 0$) sugere uma diminuição do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas (DOGAN et al., 2006) na superfície do HDL.

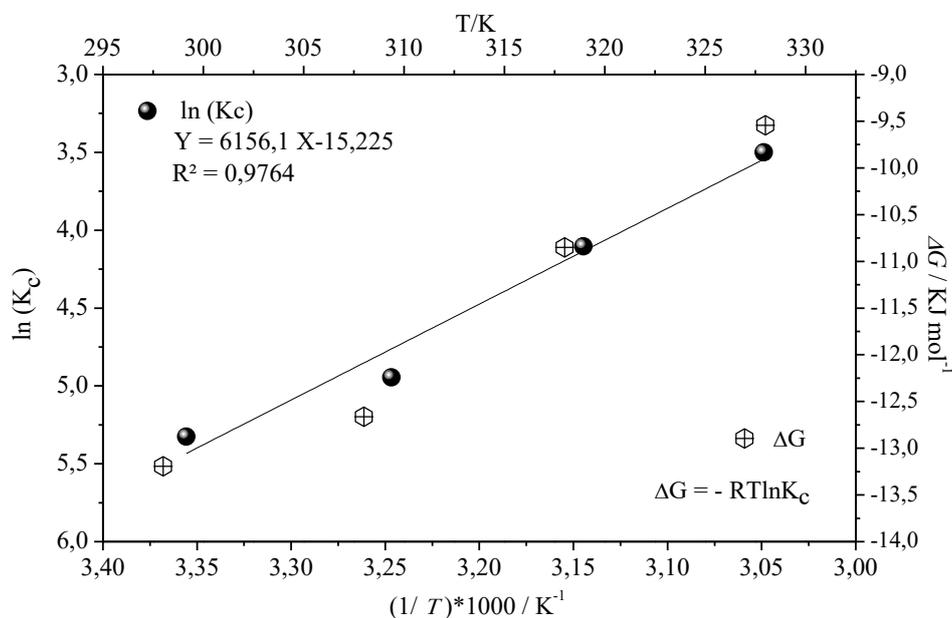


FIGURA 13- Variação de K_c e ΔG em função da temperatura para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl].

5.4 Estudo de adsorção de atrazina em HDL [Co-Al-Cl]

5.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio e cinética de adsorção do herbicida atrazina

A FIGURA 14 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção de atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl] no pH 5 em função de diferentes dosagens do adsorvente na temperatura de 298K.

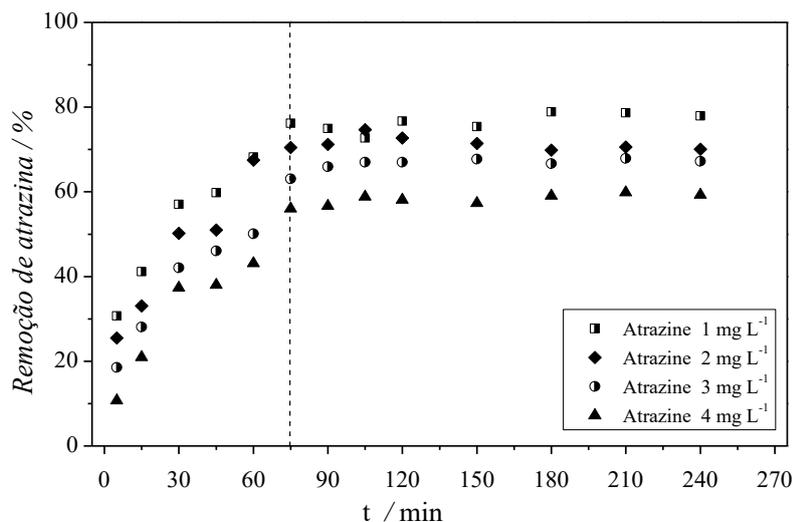
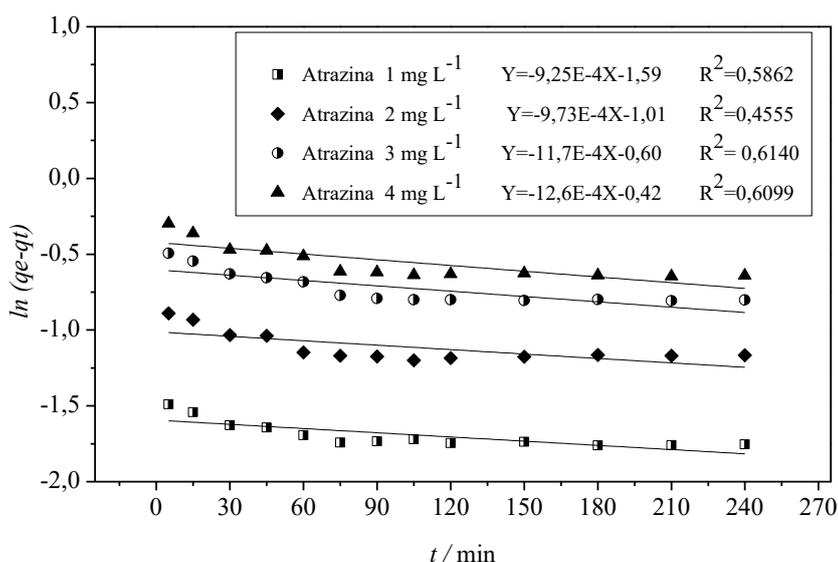


FIGURA 14-Remoção de atrazina para diferentes tempos de contato com HDL [Co-Al-Cl] ($C_0 = 1; 2; 3$ e 4 mg L^{-1} , Massa HDL = 150 mg, volume = 50 mL, pH 5; rotação = 200 rpm).

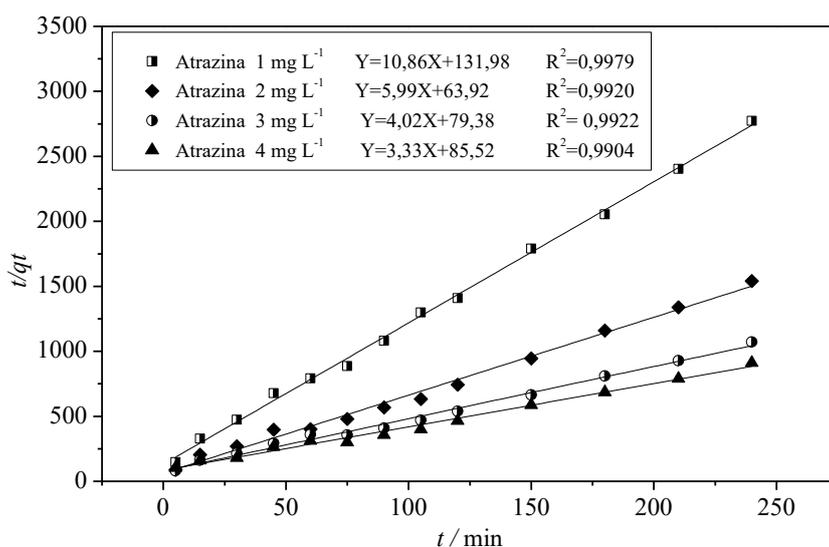
Nota-se que a diminuição da concentração acarretou maior percentual de remoção de atrazina. Isso pode ter ocorrido pelo fato de que em menores concentrações a quantidade de sítios de adsorção disponíveis é maior. No entanto, com o aumento da concentração do contaminante, mais sítios foram ocupados e a reação obteve menores percentuais de remoção (NASCIMENTO et al., 2014). O estado de equilíbrio foi alcançado após 75 min. Esse tempo de 75 min corresponde ao tempo necessário para que o estado de equilíbrio seja alcançado, ou seja, é quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. Este estágio é denominado de estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção ou porcentagem de remoção é determinada. Esse mesmo tempo foi utilizado para a realização dos estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

O mecanismo de adsorção da atrazina foi estudado pela comparação dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Equação 6 e Equação 7, respectivamente) utilizando-se o valor de R^2 como referência (FIGURA 15 (a) e (b)).



(a)

Pseudo-segunda Ordem



(b)

FIGURA 15-Dados de cinética de adsorção de atrazina com HDL[Co-Al-Cl] ajustados aos modelos de cinética de adsorção: (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados para descrever a adsorção de atrazina no HDL[Co-Al-Cl]. Os parâmetros das equações utilizadas (Equação 6 e Equação 7) encontram-se na TABELA 6. Para definição do modelo cinético de melhor ajuste utilizou-se o valor de R² como referência (FIGURA 15 (a) e (b)).

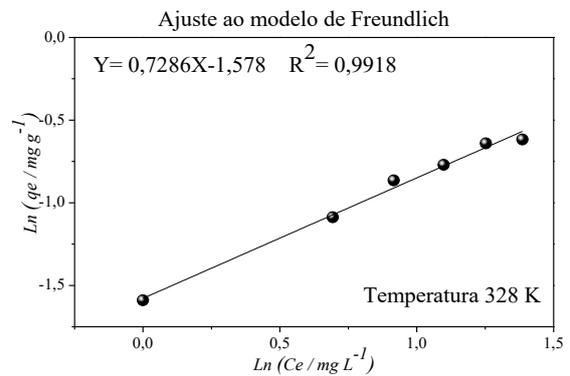
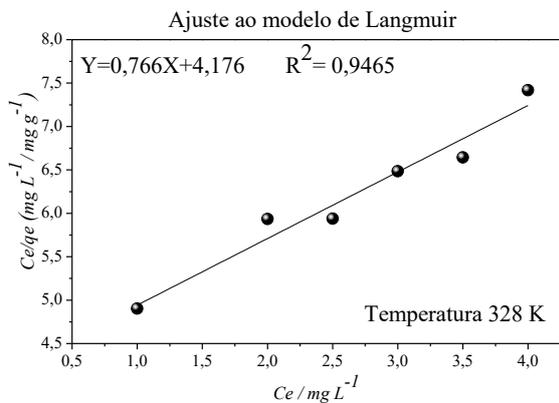
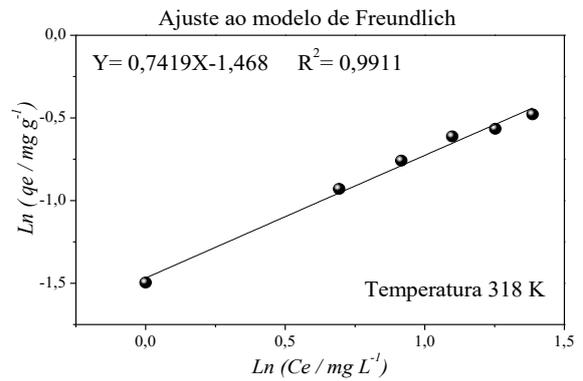
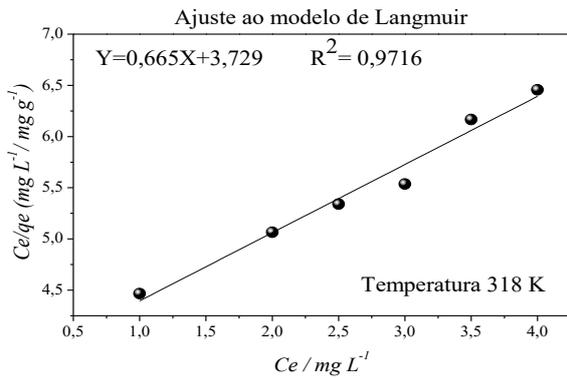
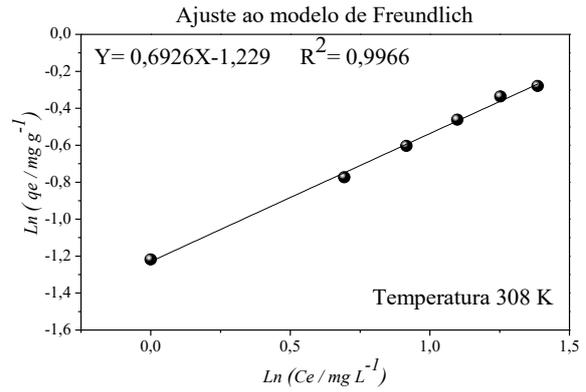
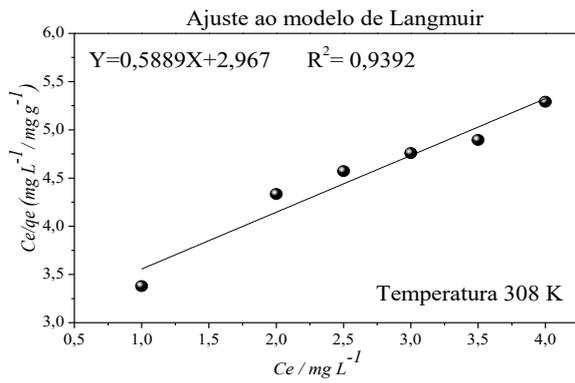
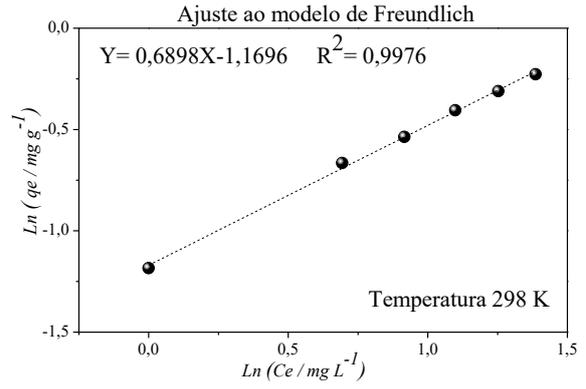
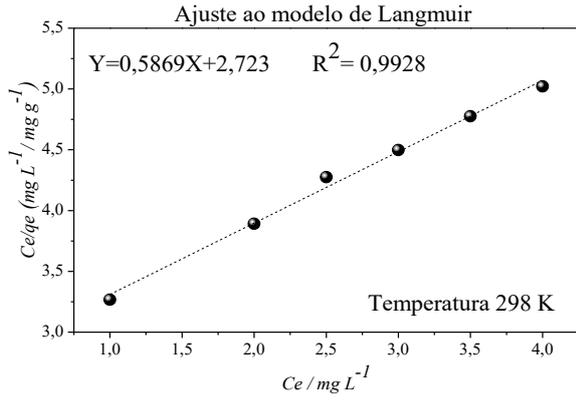
A cinética de adsorção de atrazina no HDL[Co-Al-Cl] foi melhor descrita pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9979$ para adsorção de atrazina a 1 mg L^{-1}) do que pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,6140$ para adsorção de atrazina a 3 mg L^{-1}) conforme apresentado na **FIGURA 15** (a) e (b) e os parâmetros cinéticos na **TABELA 6**. Assim como o 2,4-D a atrazina apresentou coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem acima de 0,99 para todas as concentrações ($R^2 > 0,99$, **TABELA 6**), sugerindo que a velocidade de adsorção foi dependente da concentração de atrazina, pois o valor da constante de velocidade (K_2) da pseudo-segunda ordem do processo de adsorção diminuiu com o aumento da concentração da atrazina de 1 mg L^{-1} para 4 mg L^{-1} .

TABELA 6- Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl].

Concentração de atrazina (mg L^{-1})	Pseudo-primeira Ordem		Pseudo-segunda Ordem	
	$K_1 (\text{min}^{-1}) * 10^{-4}$	R^2	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}) * 10^{-1}$	R^2
1	9,25	0,5862	8,94	0,9979
2	9,73	0,4555	5,61	0,9920
3	11,7	0,6140	2,04	0,9922
4	12,6	0,6099	1,29	0,9904

5.4.2 Determinação das isotermas de adsorção

Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich (**FIGURA 16**). De acordo com os valores do $R^2 > 0,99$ (independente da temperatura investigada), nota-se que houve um bom ajuste das isotermas de adsorção ao modelo de Freundlich. A temperatura de 298 K foi a que apresentou o melhor ajuste ($R^2 = 0,9976$), indicando para uma adsorção física (ligações de van der Waals) entre as moléculas de adsorbato e adsorvente. As constantes obtidas por meio desses modelos e suas respectivas equações estão demonstrados na **TABELA 7**.



(g)

(h)

FIGURA 16- Ajuste matemático das isothermas de Langmuir e de Freundlich dos dados experimentais da adsorção da atrazina pelo HDL[Co-Al-Cl].

Na TABELA 7 é apresentado os parâmetros de ambos os modelos ajustados em diferentes temperaturas. Os parâmetros do modelo de Freundlich ($R^2 > 0,99$, melhor ajuste) K_F e $1/n$ referem-se a capacidade máxima de adsorção e à intensidade de adsorção, respectivamente. Assim como na adsorção do 2,4-D, para o herbicida atrazina o parâmetro $1/n$, está no intervalo de 0 a 1, sugerindo que a adsorção é favorável e o parâmetro n é maior que 1, indicando que os sítios do adsorvente são heterogêneos energeticamente. O valor de K_F diminuiu com o incremento da temperatura assim como no estudo de adsorção de atrazina com carvão ativado realizado por Chingombe et al. (2006). Nesse estudo os valores de K_F e q_{max} diminuíram com o incremento da temperatura, ratificando que o aumento da temperatura desfavorece o processo de adsorção, sugerindo que este processo seja exotérmico, o qual será comprovado com o estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.

TABELA 7-Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de atrazina pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.

Modelo	Parâmetros	Temperatura / K			
		298	308	318	328
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	1,7038	1,698	1,5037	1,3054
	K_L (L mg ⁻¹)	0,2155	0,1984	0,1783	0,1834
	R^2	0,9928	0,9392	0,9717	0,9465
	Desvio Padrão	0,636	0,652	0,723	0,846
Freundlich	K_F ((10 ¹ mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})	0,3105	0,2926	0,2304	0,2064
	$1/n$	0,6898	0,6926	0,7419	0,7286
	n	1,45	1,44	1,35	1,37
	R^2	0,9976	0,9966	0,9911	0,9918
	Desvio Padrão	0,346	0,373	0,373	0,366

Comparando as capacidades adsorptivas da atrazina (TABELA 7) com as do 2,4-D (TABELA 3) observa-se valores muito inferiores para o herbicida atrazina. Nota-se que para o 2,4-D utilizou-se valores de concentrações muito maiores do que para a atrazina, desta forma considerando esse aspecto era esperado uma capacidade adsorptiva maior para atrazina. Porém, o adsorvente usado na remoção do 2,4-D apresentou uma área superficial de 43,48 m² g⁻¹ e uma morfologia mais característica da hidrotalcita. Já o HDL usado na adsorção da atrazina apresentou uma área superficial de apenas 12 m² g⁻¹ e uma morfologia discrepante daquela observada para a hidrotalcita, podendo ser essas as causas que provavelmente influenciaram nos valores de capacidade adsorptiva obtidos.

Na **TABELA 8** encontram-se outros trabalhos envolvendo a adsorção de atrazina com suas respectivas condições experimentais no processo de adsorção. Nota-se a predominância de uso de adsorventes de carvão ativado ou biocarvão para remoção de atrazina em águas contaminadas. O uso dos hidróxidos duplos lamelares como adsorventes de atrazina não foram encontrados na literatura, o que ressalta o diferencial deste trabalho.

Observa-se diferentes valores para capacidade adsortiva dependendo do adsorvente e das condições experimentais. A capacidade adsortiva do HDL [Co-Al-Cl] utilizado neste estudo foi de $1,698 \text{ mg g}^{-1}$, semelhante aos valores encontrados por Zheng et al. (2010) e Tan et al. (2016) que obtiveram $1,158$ e $1,94 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Considerando que para o estudo de Zheng et al. (2010) foi utilizado uma concentração de adsorvente (10 mg L^{-1}) superior ao utilizado neste estudo (3 mg L^{-1}), indica que se houvesse o aumento da quantidade de adsorvente o resultado da capacidade adsortiva poderia ser superior. Essa conclusão pode ser notada ao comparar o estudo realizado por Gonçalves et al. (2007) utilizando uma concentração de adsorvente dez vezes maior que Zheng et al. (2010), apesar do material possuir uma área superficial baixa atingiu valor de capacidade adsortiva maior. Ratifica-se que resultados diversos podem ser encontrados devido o processo de adsorção ser influenciado por diversos fatores, tais como: pH, temperatura, concentração do adsorbato, quantidade de adsorvente.

TABELA 8- Comparação da capacidade adsortiva do HDL deste trabalho com outros materiais adsorventes usados para a remoção da atrazina presente em águas contaminadas.

Adsorvente	Massa do adsorvente (mg)	Volume de solução (ml)	Concentração do adsorvente (mg L ⁻¹)	Concentração adsorbato (mg L ⁻¹)	pH	Temperatura (K)	Área superficial (m ² /g)	Capacidade Adsortiva q_m (mg g ⁻¹)	Referências
Carvão ativado	4-30	250	16-120	0,85	6	298	567	80,65	(Coelho et al., 2012)
Biocarvão	30	30	1000	8-28	5	298	0,5	23	(Gonçalves et al., 2007)
Carvão ativado (F400)	5	500	10	0,002-0,140	5	308	-	30,03	(Chingombe et al., 2006)
Carvão ativado (F400)	50	250	200	1-150	-	298	1234	212,26	(Lladó et al., 2015)
Biocarvão	-	-	200	5-25	7	298	44,966	7,842	(Zhao et al., 2013)
Biocarvão	20	60	333,33	0,5-30	6	298	32,85	1,94	(Tan et al., 2016)
Biocarvão	100	10	10	0,45-1,158	-	295	6,74	1,158	(Zheng et al., 2010)
HDL [Co-Al-Cl]	150	50	3	1-4	5	308	12	1,698	Este estudo

5.4.3 Efeito da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção

O efeito da temperatura na adsorção de atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl] foi investigado em condições isotérmicas (298, 308, 318 e 328 K). Os parâmetros termodinâmicos, variação da energia livre (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), foram determinados para elucidar o mecanismo do processo de adsorção utilizando as Equações 8 e 9.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é calculada diretamente pela Equação 8, enquanto que a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) foram determinados a partir da inclinação e a interceptação da equação de Van't Hoff com $\ln K_c$ versus $1/T$ (Equação 9) (FIGURA 17). A inclinação e a interceptação ao modelo de Van't Hoff são iguais a $-\Delta H/R$ e $\Delta S/R$, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos obtidos estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9- Parâmetros termodinâmicos na adsorção do herbicida atrazina pelo HDL[Co-Al-Cl] em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	variação da energia livre de Gibbs (ΔG) KJ mol ⁻¹	variação de entalpia (ΔH) (KJ mol ⁻¹)	variação de entropia (ΔS) (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
298	-7,72	-30,61	-76,31
308	-7,73		
318	-5,55		
328	-5,92		

Os valores de ΔG em diferentes temperaturas foram negativos ($\Delta G < 0$), revelando um processo de adsorção espontâneo. Assim como no trabalho de Zhao et al. (2013), os valores de ΔG aumentaram com o acréscimo da temperatura. Isto está de acordo com a diminuição da capacidade adsorptiva (q_{max}) com aumento da temperatura, apresentado na TABELA 7.

Valores baixos de entalpia ($\Delta H < 84$ kJ mol⁻¹) indicam uma adsorção física, já para adsorção química os valores de entalpia estão na faixa de 84 a 420 kJ.mol⁻¹ (TONUCCI, 2014). O valor negativo de variação de entalpia ($\Delta H = -30,61$ KJ mol⁻¹) encontrado indicou que o processo de adsorção da atrazina é predominantemente físico, conforme demonstrado no estudo cinético com melhor ajuste ao modelo de Freundlich (FIGURA 16). O valor ΔS de $-76,31$ J K⁻¹ mol⁻¹ ($\Delta S < 0$) sugere uma diminuição do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas na superfície do HDL (DOGAN et al., 2006).

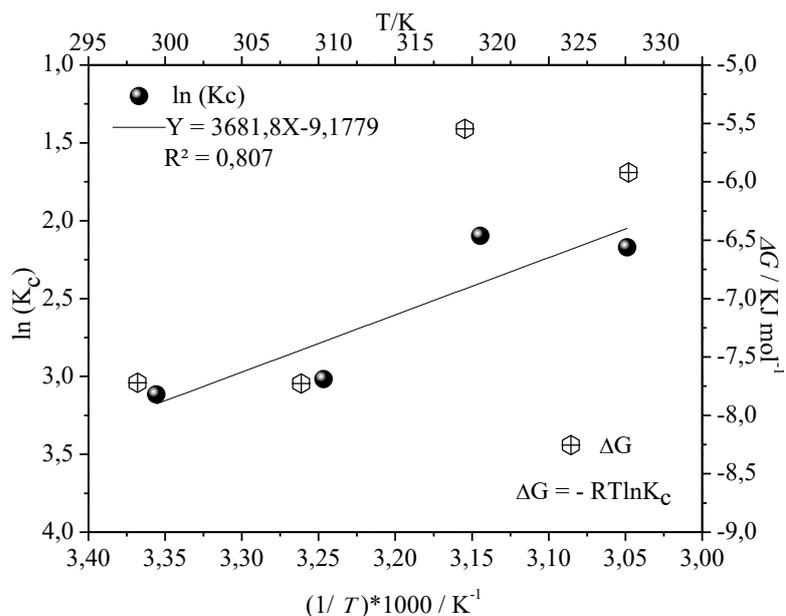


FIGURA 17- Variação de $\ln K_C$ e ΔG em função da temperatura para adsorção de atrazina pelo HDL [Co-Al-Cl].

Os valores de energia de Gibbs mais negativos foram obtidos para o 2,4-D (-13,19 a 298 K e -9,54 $kJ mol^{-1}$ a 328 K) em comparação ao herbicida atrazina (-7,72 a 298 K e -5,92 $kJ mol^{-1}$ a 328 K), demonstrando que a adsorção do 2,4-D pelo HDL apresenta uma espontaneidade maior do que para a adsorção de atrazina devido aos maiores valores de variação de entalpia e entropia em módulo obtidos para a adsorção do 2,4-D. Como consequência da maior espontaneidade do processo de adsorção do 2,4-D pelo HDL, maiores valores de capacidade adsorptiva foram obtidas como, por exemplo, 27,17 $mg g^{-1}$ a 308 K, enquanto para a adsorção da atrazina, obteve-se somente 1,69 $mg g^{-1}$ para a mesma temperatura investigada. Portanto, os resultados termodinâmicos de adsorção (TABELA 5 e FIGURA 13 para 2,4-D, TABELA 9 e FIGURA 17 para atrazina) demonstraram que o processo de adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] foi o mais energeticamente favorável.

6 CONCLUSÕES

O HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante apresentou fase única com picos de difração bem definidos indexados à estrutura hexagonal, simetria romboédrica, grupo espacial $R_{(-3)m}$ semelhante à da hidrotalcita (JCPDS 14-191). Nas imagens de MEV os HDL apresentaram uma morfologia porosa com partículas com tamanhos irregulares. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do HDL apresentou um valor de 5,99, portanto valores abaixo do pH_{PCZ} favoreceram a adsorção dos pesticidas aniônicos (2,4-D e atrazina) pelo HDL [Co-Al-Cl] (comportamento catiônico). Para o 2,4-D o material apresentou uma área superficial de $43,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para a atrazina $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A remoção dos herbicidas ocorreu rapidamente durante os estágios iniciais da adsorção, atingindo o estado de equilíbrio após 60 minutos para o 2,4-D e de 75 minutos para atrazina. O melhor ajuste dos dados experimentais no modelo cinético para ambos herbicidas foi o pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9998$ para 2,4-D 60 mg L^{-1} e $R^2 = 0,9979$ para atrazina 1 mg L^{-1}). A adsorção dos herbicidas foi melhor descrita pelo modelo correspondente à isoterma Freundlich ($R^2 = 0,9845$ para 2,4-D, na temperatura de 308 K e $R^2 = 0,9976$ para atrazina, na temperatura de 298 K), predominando a adsorção física com formação de multicamadas entre o adsorvente e o adsorbato. A capacidade adsortiva para o 2,4-D foi de $27,17 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que para a atrazina foi de $1,698 \text{ mg g}^{-1}$, nas condições de $T = 308 \text{ K}$, $pH = 5$, massa do HDL de $0,15 \text{ g}$. A diferença na capacidade adsortiva obtida para os dois pesticidas, pode ter sido decorrente das diferentes morfologias e áreas superficiais dos materiais adsorventes usados. No entanto, há a necessidade da realização de um estudo mais minucioso sobre cada um dos parâmetros de adsorção investigados. O estudo termodinâmico para ambos herbicidas apresentou uma variação de entropia padrão negativa (ΔS°), indicando uma diminuição no grau de liberdade das espécies adsorvidas e um $\Delta H^\circ < 0$ caracterizando um processo exotérmico (liberação de calor durante a interação entre o adsorvente e o adsorbato) e com a adsorção física sendo favorecida em temperaturas mais baixas. No entanto, os valores de energia de Gibbs mais negativos foram obtidos para o 2,4-D ($-13,19$ a 298 K) em comparação ao herbicida atrazina ($-7,72$ a 298 K), demonstrando que a adsorção do 2,4-D pelo HDL apresenta uma espontaneidade maior e, portanto é o processo de adsorção mais energeticamente favorável. Por isso, concluiu-se que o HDL [Co-Al-Cl] pode ser usado como um adsorvente eficaz na remoção dos herbicidas 2,4-D e atrazina no ambiente aquático e assim mitigar a poluição, principalmente aquela causada pelo 2,4-D.

REFERÊNCIAS

- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6)
- AKSU, Z.; İŞOĞLU, İ. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 3031-3044, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004>.
- AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Revisão das propriedades, usos e legislação do Ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D). **Cadernos de Pesquisa**, v. 13, n. 1, p. 60-70, 2002. Disponível em: [http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%206\(14\).pdf](http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%206(14).pdf). Acesso em: 10 jul. 2019.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 9 eds. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 488 p.
- ATSDR, Agency for toxic substances disease registry. **Toxicological profile for Atrazine**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2003. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=338&tid=59>.
- ÁVILA, L. G. de; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. R. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova[online]**, v. 32, n. 7, p.1727-1733, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000700009>.
- BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017 - Ministério da Saúde. **Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**. Anexo XX. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Quantidade de Agrotóxico Comercializado por Classe de Periculosidade Ambiental**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 09 mar. 2020.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária –ANVISA. Nota Técnica conclusiva de reavaliação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), com as respectivas recomendações e proposta de minuta de RDC para esse ingrediente ativo. NOTA TÉCNICA Nº 24/2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/219201/4340788/Nota+T%C3%A9cnica+Final+2-4D.pdf/a0ef4bb6-db71-42ae-9174-2fa7e2c9b95f>> Acesso em 10 ago. 2019
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4.ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2011. 844 p.

BELCHIOR, D. C. V., SARAIVA, A. S., LÓPEZ, A. M. C., & SCHEIDT, G. N. Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 34, n. 1, p. 135-151, 2017. Disponível em: <<http://seer.sct.embrapa.br/index.php/cct/article/view/26296> > Acesso em 10/jul/2019

BOJIĆ, D. V.; KOSTIC, M. M.; VUČIĆ, M. D. R.; VELINOV, N. D.; NAJDANOVIĆ, S.M.; PETROVIĆ, M. M.; BOJIĆ, A. L. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by using an ultrahighly efficient thermochemically activated carbon. **Hemijaska Industrija**, 2019. DOI:<https://doi.org/10.2298/HEMIND190411019B>

CARDOSO, L. P. **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2006. 162p. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-01112006-133238/publico/LucelenaPCardoso.pdf> Acesso em 20 de jun. 2018.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambiente e Água**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1073>.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Tese de doutorado. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CAVANI, F.; TRIFFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v.11, n. 2, p. 173, 1991. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K

CERDEIRA, A. L.; PESSOA, M. C. P.; BONATO, P. S.; QUEIROZ, R. H. C.; LANCHOTE, V. L. Metodologia analítica de resíduo do herbicida 2,4-d (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) em amostras de água em área de cultivo de cana-de-açúcar. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 99-110, dec. 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v12i0.3168>

CHAO, Y. F.; CHEN, P. C.; WANG, S. L. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer density. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 40, n. 1 p.193-200. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.003>

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. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.002>

CHEN, Y., JING, C., ZHANG, X., JIANG, D., LIU, X., DONG, B., FENG, L., LI, S., ZHANG, Y. Acid-salt treated CoAl layered double hydroxide nanosheets with enhanced adsorption capacity of methyl orange dye. **Journal of colloid and interface science**, v.548, p.100-109, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.107>

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. **Journal of colloid and interface science**, v. 302, n. 2, p. 408-416, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.065>

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.4, p. 421-428, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522012000400009>.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>

CUNHA, V.R.R., FERREIRA, C.M.A., CONSTANTINO, V.L.R. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas Para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301>

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference**, v. 30, p. 187-439, 2001. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.1347984>

DEMOLINER A. **Otimização e validação de metodologia analítica empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para determinação de multiclases de agrotóxicos e metabólitos em água de superfície e de abastecimento público**. 2008. 111p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PERERIA, R. P. Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 234-253, 2018. DOI: <https://doi.org/10.12957/ric.2018.34202>

DOĞAN, M., ALKAN, M., DEMIRBAŞ, Ö., ÖZDEMİR, Y.; ÖZMETİN, C. . Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/429/308>. Acesso em: 15 jul. 2019.

EL HARMOUDI, H., EL GAINI, L., DAOUDI, E., RHAZI, M., BOUGHALEB, Y., EL MHAMMEDI, M.-Z., A.; BAKASSE, M. Removal of 2, 4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. **Optical Materials**, v. 36, n. 9, p. 1471-1477, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.040>

ESSANDOH, M., WOLGEMUTH, D., PITTMAN JR, C. U., MOHAN, D.; MLSNA, T. Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar.

Chemosphere, v. 174, p. 49-57, 2017. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.105>

EUROPEAN UNION. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption**. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L008320151027&from=EN>. Acesso em: 15 jun. 2019.

EVY, A.A.M., CHIDAMBARAM, R.. Rice husk as a low cost nanosorbent for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions. **Ecological engineering**, 92, 97-105, 2016. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.020>

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. AMIS Market Database. FAO, 2018. Disponível em: <http://statistics.amisoutlook.org/data/index.html>. Acesso em: 15 jun. 2019.

FISPQ-NORTOX. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) - Atrazina NORTOX 500 SC**. Disponível em: http://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2017/05/FISPQ-04-2002_04-Atrazina_Nortox_500_SC.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2019.

FISPQ-NORTOX. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) – 2,4-D NORTOX FISPQ**. Disponível em:< http://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2017/05/FISPQ-35-2009_04-24-D_Nortox.pdf> Acesso em 14 ago.2019.

FOSTER, D. M.; RACHWAL, A J.; WHITE, S. L. New Treatment Processes for Pesticides and Chlorinated Organics Control in Drinking Water. **Jornal IWEM**, p.466-477, London, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1991.tb00644.x>

FAVA, L.; ORRÙ, M. A.; SCARDALA, S.; ALONZO, E.; FARDELLA, M.; STRUMIA, C.; CALÀ, P. Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. **Annali dell'Istituto superiore di sanita**, v. 46, p. 309-316, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.4415 / ANN_10_03_15.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>

FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; KOKKALIS, E. Sorption–desorption behaviour of 2, 4-dichlorophenol by marine sediments. **Chemosphere**, v. 40, n. 1, p. 3-6, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00214-3)

FREITAS, L. L. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para a adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para a aplicação como eletrodo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia - 2017.p.123 f. : il. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19836> Acesso em 15 de jul. de 2019.

FREITAS, P. A. M. **Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida**

envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - 2007. DOI: 10.11606/T.46.2007.tde-31012008-155245

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte -2011, p.124 f.: il. Disponível em: Use este identificador para citar ou linkar para este item:
<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15910> Acesso em 15 de jul. 2019.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e agrotecnologia**, v. 31 n. 5, p. 1386-1391, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542007000500017>

GREGG, S.J., SING, K.S.W. (Eds.). Adsorption, Surface Area and Porosity. London. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 114, n. 11, p. 279C-279C, 1982. DOI:<https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>

GUPTA, V.K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. (2010) Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, p. 135-141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.065>

HAMILTON, D. J.; AMBRUS, A., DIETERLE, R. M., FELSOT, A. S., HARRIS, C. A., HOLLAND, P. T., ... & WONG, S. S. Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 1123-1155, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200375081123>

HAN, D., JIA, W.; LIANG, H.. Selective removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 2, p. 237-241, 2010. DOI: 10.1016 / s1001-0742 (09) 60099-1

HAYES, T. B.; KHOURY, V.; NARAYAN, A.; NAZIR M.; PARK, A.; BROWN, T.; ADAME, L.; CHAN, E.; BUCHHOLZ, D.; STUEVE, T.; GALLIPEAU, S. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 10, p. 4612-4617, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0909519107>

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, mar., 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344998000536>. Acesso em: 17 jun. 2018.

HORA, P. H. A. **Síntese, caracterização, propriedades e aplicação de sistemas Mg-Al, Zn-Al e Mg-Fe.** Dissertação (Mestrado) UFRN – Natal, 2014. Disponível em:<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/22736> Acesso em 10 jul. de 2019.

HUE, H. K., ANH, L. V.; THIEP, T. V.. Study of the adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from the aqueous solution onto carbon nanotubes. **Vietnam Journal of Chemistry**, 56(2), 191-196, 2018a. DOI: <https://doi.org/10.1002/vjch.201800012>

HUE, H. K., ANH, L. V., TRONG, D. B.. Study of the adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from the aqueous solution onto activated carbon. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 56, n. 2, p. 208-213, 2018b. DOI: <https://doi.org/10.1002/vjch.201800015>

IARC. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–125. 2019. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/> Acesso em: 16 dez. 2019.

IARC Monographs evaluate DDT, lindane, and 2,4-D. The International Agency for Research on Cancer (IARC), the specialized cancer agency of the World Health Organization, has evaluated the carcinogenicity of the insecticides gamma-hexachlorocyclohexane (lindane) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Lyon, France, 23 June 2015. Disponível em: < https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/pr236_E.pdf > Acesso em 10 ago. 2019.

IFA, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. **Registro de Atrazina na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA**. Disponível em: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/041090.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/041090.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). Acesso em: 22 nov. 2018.

IFA, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Registro de 2,4-D na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA. Disponível em < [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010970.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010970.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) > Acesso em: 10 jun.2019.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63287>

GREGG, S.J., SING, K.S.W., Adsorption, Surface area and Porosity. **Academic Press**. London, p.41, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>

GRZYBKOWSKA, A., KAMINSKI, R., DYBALA-Defratyka, A. Theoretical predictions of isotope effects versus their experimental values for an example of uncatalyzed hydrolysis of atrazine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 29, p. 15164-15172, 2014. DOI: 10.1039 / C4CP00914B

JAVARONI, R. de C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n.1, 1999. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000100012>

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>

KAMRIN, M. A. **Pesticides profile: toxicity, environmental impact, and fate.** Nova Lorange: Lewis, 1999.

KUŚMIEREK, K., SZALA, M.; ŚWIĄTKOWSKI, A. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 371-378, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.je.2016.03.036>

LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water Research**, New York, v. 39, p. 3441–3448, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.036>

LLADÓ, J.; LAO-LUQUE, C.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; SOLE-SARDANS, M.; DORADO, A. D. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51-59, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.013>

LI, K., WU, J. Q., JIANG, L. L., SHEN, L. Z., LI, J. Y., HE, Z. H.; HE, M. F. Developmental toxicity of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. **Chemosphere**, v. 171, p. 40-48, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.032>

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 572, n. 1, p. 138-146, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

MASEL, R. I. **Princípios de adsorção e reação em superfícies sólidas.** John Wiley & Sons, 1996.

MARQUES M. N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F.; FILHO, O. B. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio ribeira de iguaçu, São Paulo. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1178 - 1178, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000500023

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>

MIYATA, Shigeo. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>

MONTEIRO, R.A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009. DOI: 10.11606/D.85.2009.tde-29082011-144757

MOSTAFA, M. S.; MOHAMED, N. H. Towards novel adsorptive nanomaterials: Synthesis of Co²⁺ Mo⁶⁺ LDH for sulfur and aromatic removal from crude petrolatum. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 2, p. 221-227, 2016. DOI: .
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.05.013>

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Database**. CID=137481381. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/137481381>
Acesso em 10 jun. 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256 p. Disponível em:
http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf Acesso em 13 de jul. 2019.

NEJATI, K.; DAVARY, S.; SAATI, M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 280, p. 67-73, 2013. DOI: 10.1016 / j.apsusc.2013.04.086

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n.1, p. 69-78, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000100008>.

NÖDLER, K.; LICHA, T.; VOUTSA, D. Twenty years later – Atrazine concentrations in selected coastal Waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 112–118, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.018>

OTERO, R; FERNADEZ, J.M.; ULIBARRI, M. A.; CELIS, R.; BRUNA, F. Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. **Applied clay science**, v. 65, n. 72, p. 65, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.022>

PACHECO, I. S. **Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de Uberlândia-MG, 2019. Disponível em:
<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24234> Acesso em: 10 jul. de 2019.

QUEIROZ, B. P. V.; MONTEIRO, R. T. R. **Biodegradação de 'ANTPOT. 14 C'-atrazina em condições semi controladas**. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997. Disponível em: < <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-20191218-124840/> >. Acesso em 5 de ago. 2019.

REBELO, R. M.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A.; MORAES, K. O. C.; OLIVEIRA, R. P. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 2010. Disponível em:
http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf. Acesso em: 10 jul. 2019.

RIBEIRO, A. B.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M.; MATEUS, E.P.; GOMES, H. Removal of organic contaminants from soils by an electrokinetic process: the case of atrazine. Experimental and modeling. **Chemosphere**, v. 59, p. 1229-1239, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.054>

RIZZARDI, M. A.; FLECK, N. G.; VIDAL, R. A.; MEROTTO JUNIOR, A.; AGOSTINETTO, D. Competição por recursos do solo entre ervas daninhas e culturas. **Ciência rural**, Santa Maria, v. 31, n. 4, p. 707-714, 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782001000400026>.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. 2012. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15835> Acesso em 10 jul. 2019.

RUTHVEN, D. M. **Princípios dos processos de adsorção e adsorção**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, Oct. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>

SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 129-135, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.002>

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.174, n.1, 41-48, 2011a..DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.026>

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 174(1), 33-40, 2011b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>

SANTOS, L. B. O. dos; MASINIB, J. C. Sequential Injection Analysis with Square Wave Voltammetry (SI-SWV) Detection for Investigation of Adsorption of Picloram on a Clay Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 10, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150187>

SASS, J.B.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 12, n. 3, p. 260–267, 2006. DOI: 10.1179 / oeh.2006.12.3.260

SILVA, C. X. J. Estudo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da adsorção do dihidrogenofosfato pelo HDL [Co-Al-Cl] em águas. 2019. 81 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27655> Acesso em 15 de fev.2019.

SILVA, I. H. G. Adsorção de contaminante herbicida atrazina por meio de hidróxido duplo lamelar e carvão ativado em coluna de leito fixo. 2019. 57 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/28634>. Acesso em: 06 de fev.2019.

SILVA, T. R. da; AZEVEDO, D. de A. Monitoramento de atrazina, simazina e seus metabólitos no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba, Alagoas. In: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 31., 2008. Águas de Lindóia. Resumos... São Paulo: SBQ, 2008. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0392-1.pdf>. Acesso em 10 de jun. 2018.

SOUZA, T. S.; ZANINB, H. G.; PETERLEVITZB, A.; BARANAUSKASB, V.; SILVA, G. A.; REISA, C.; REISA, E. L.; TEÓFILO, R. F. MCR-ALS Aplicado no monitoramento quantitativo do processo de eletrodegradação da atrazina usando espectros UV: Resultados comparativos com HPLC-DAD como um método de referência. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 137-145, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160006>.

TAN, G.; SUN, W.; XU, Y.; WANG, H.; XU, N. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. **Bioresource technology**, v. 211, p. 727-735, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.147

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **O Biológico**, v. 64, n. 2, p. 135-142, 2002.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto - 2014. 108f.

TRAN, H.N., YOU, S.-J., CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671-2682, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>

TSAI, W. T., HSIEN, K. J., CHANG, Y. M.; LO, C. C. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. **Bioresource technology**, v. 96, n. 6, p. 657-663, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.023>

TU, P., GAO, B., CHI, L., LAI, Y., BIAN, X., RU, H.; LU, K. (2019). Subchronic low-dose 2, 4-D exposure changed plasma acylcarnitine levels and induced gut microbiome perturbations in mice. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 4363, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40776-3>

U.S. EPA, **Drinking Water Contaminant Candidate List 2**. 2005. Disponível em: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List> Acesso em: 13 jun. 2019.

VIEIRA E. M.; PRADO A. G. S.; LANDGRAF M. D.; e REZENDE M. O.O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença

de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000300002>.

VOGEL A.; JOCQUE, H.; SIRÔ, L. K.; FIUMERA, A. C. Effects of atrazine exposure on male reproductive performance in *Drosophila melanogaster*. **Journal of Insect Physiology**, v. 72, p. 14-21, 2015. DOI: 10.1016 / j.jinsphys.2014.11.002

WHO-World Health Organization. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009.

YU, S.; LIU, Y.; AI, Y.; WANG, X.; ZHANG, R.; CHEN, Z.; WANG, X. Rational design of carbonaceous nanofiber/Ni-Al layered double hydroxide nanocomposites for high-efficiency removal of heavy metals from aqueous solutions. **Environmental pollution**, v. 242, p. 1-11, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.031>

YUE, LIN; GE, CHENGJUN; FENG, DAN; YU, HUAMEI; DENG, HUI; FU, BOMIN. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.002>

ZHAO, X.; OUYANG, W.; HAO, F.; FANGLI, C. L. W.; HAN, S.; GENG, X. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource technology**, v. 147, p. 338-344, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.042>

ZHENG, W.; GUO H.; CHOW T.; BENNETT D. N.; RAJAGOPALAN N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of hazardous materials**, v. 181, n. 1-3, p. 121-126, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.103>