

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

NAILA GLEYCY COLLINS ROSA

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO
(2,4 - D) PELO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR [Ni-Al-NO₃]
EM COLUNA DE LEITO FIXO

UBERLÂNDIA-MG

2023

NAILA GLEYCY COLLINS ROSA

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO
(2,4 - D) PELO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR [Ni-Al-NO₃]
EM COLUNA DE LEITO FIXO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química – Mestrado. Área de concentração: Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sheila Cristina Canobre
Coorientador: Prof. Dr. Edson Carvalho da Paz

UBERLÂNDIA-MG

2023

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 - D) PELO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR [Ni-Al-
NO₃] EM COLUNA DE LEITO FIXO

Dissertação aprovada para obtenção do título de
Mestre em Química no Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade
Federal de Uberlândia pela banca examinadora
formada por:

Aprovada em 24 de fevereiro de de 2023.

Prof^a. Dr^a. Sheila Cristina Canobre - Universidade Federal de Uberlândia (UFU)
(Orientadora)

Prof. Dr. Edson Carvalho da Paz - Instituto Federal do Maranhão (IFMA)
(Coorientador)

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade – Universidade Federal de Catalão (UFCAT)
(Membro externo)

Prof. Dr. Fábio da Silva Lisboa – Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)
(Membro externo)



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 364, PPGQUI				
Data:	Vinte e quatro de fevereiro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	12022QM1015				
Nome do Discente:	Naila Gleycy Collins Rosa				
Título do Trabalho:	"Estudo do processo de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 - D) pelo Hidróxido Duplo Lamelar do sistema [Ni-Al-NO3] em coluna de leito fixo"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Síntese e caracterização de compósitos a base de hidróxidos duplos lamelares, óxidos e polímeros condutores e sua aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia e como adsorvente de pesticida e fármacos"				

Reuniu-se por meio de webconferência pela plataforma Microsoft Teams link <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ae5ae3fc398304338a47b93044eb60cf5%40thread.tacv2/1677237005351?context=%7b%22id%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22oid%22%3a%22dc444da8-194b-4194-8423-f7ecc4c5d4aa%22%7d>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Leonardo Santos Andrade, Universidade Federal de Catalão (UFCAT); Fábio Da Silva Lisboa, Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) e Sheila Cristina Canobre, orientadora da candidata.

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

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a)

candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/02/2023, às 18:26, 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 **Fábio da Silva Lisboa, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 18:28, 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 **Leonardo Santos Andrade, Usuário Externo**, em 28/02/2023, às 08:56, 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 **4208814** e o código CRC **F47CA9C0**.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R788
2023 Rosa, Naila Gleycy Collins, 1994-
ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 - D) PELO HIDRÓXIDO DUPLO
LAMELAR [Ni-Al-NO₃] EM COLUNA DE LEITO FIXO [recurso
eletrônico] / Naila Gleycy Collins Rosa. - 2023.

Orientadora: Sheila
Cristina Canobre .
Coorientadora: Edson Carvalho da Paz .
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.253>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. , Sheila
Cristina Canobre , 1975-
, (Orient.). II. , Edson Carvalho da Paz , -,
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais – Maria José e Nonato - por todo o esforço, amor e apoio que me deram.

Agradeço a minha orientadora Sheila Cristina Canobre pela disponibilidade, paciência e inspiração para a vida. Levarei seus ensinamentos comigo. Obrigada por tudo.

Ao meu coorientador Edson Carvalho da Paz, que me auxiliou na execução deste projeto.

Aos meus amigos Karsonn Reis, Ronária Lima, Letícia Danielli, Marciele, Leonardo Luís, Leidielen e Júlia, por todo companheirismo e apoio.

Ao José Wagner, por seu incentivo. Obrigada por todo o seu apoio, paciência e por acreditar em mim.

Ao IFMA e à UFU, por fornecerem espaço em seus laboratórios e por todo o suporte.

SUMÁRIO

RESUMO	13
ABSTRACT	14
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Herbicidas	21
3.1.1 Herbicidas Seletivos	21
3.1.2 Herbicidas não seletivos	22
3.2 Herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	22
3.2.1 Toxicidade do 2,4-D	23
3.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).....	25
3.3.1 Síntese e caracterização do HDL [Ni-Al-NO ₃]	26
3.4 Ensaio de adsorção em leito fixo	28
3.4.1 Tempo de Equilíbrio e Isotermas de Adsorção	30
3.4.2 Isotermas de adsorção	31
3.4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	31
3.4.2.2 Isoterma de Freundlich.....	32
3.4.3 Cinética de Adsorção	32
3.4.3.3 Modelo cinético de Adsorção: pseudo-primeira ordem.....	33
3.4.3.4 Modelo cinético de Adsorção: pseudo-segunda ordem.....	34
3.4.4 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Materiais	36
4.2 Síntese do HDL [Ni-Al-NO ₃] pelo método de coprecipitação a pH constante	36
4.3 Caracterização do HDL[Ni-Al-NO ₃]	38
4.3.1 Caracterização estrutural do HDL [Ni-Al-NO ₃] por Difractometria de Raios X(DRX).....	38
4.3.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38

4.3.3	Determinação da área superficial específica e porosidade por B.E.T.....	39
4.3.4	Análise Termogravimétrica (ATG).....	39
4.3.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).....	39
4.3.6	Determinação do pH no ponto de carga zero (pH pcz) do HDL [Ni-Al-NO ₃].....	39
4.4	Preparo da solução adsorvato 2,4-D	40
4.5	Coluna de Leito Fixo.....	40
4.5.1	Cálculo da densidade de empacotamento.....	41
4.5.2	Cáculo da Porosidade do Leito (ϵ)	42
4.5.3	Taxa de Filtração (T _F)	42
4.5.4	Volume tratado antes do Tempo de Ruptura (V _{tr})	42
4.6	Quantificação da taxa de adsorção do 2,4-D pelos adsorventes.....	43
4.7	Determinação do tempo de equilíbrio e Cinética de adsorção.....	43
4.8	Isotermas de adsorção.....	44
4.9	Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização do HDL[Ni-Al-NO ₃]	45
5.1.1	Caracterização estrutural do HDL [Ni-Al-NO ₃] por Difratomia de Raios X	45
5.1.2	Caracterização morfológica do HDL [Ni-Al-NO ₃] por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
5.1.3	Determinação da área superficial específica do HDL [Ni-Al-NO ₃] por B.E.T	
5.1.4	Análise Termogravimétrica (ATG).....	48
5.1.5	Espectrofotometria do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).....	51
5.1.6	Determinação do pH do ponto de carga zero (pHPCZ).....	52
5.2	Estudo de adsorção em leito fixo	54
5.2.1	Tempo de Residência	54
5.2.2	Curvas de Ruptura	55
5.2.3	Percentual de Remoção do 2,4 – D e suas respectivas capacidades adsorptivas	58

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) para o herbicida 2,4 – D, do HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água, e o HDL com o 2,4-D após os testes de adsorção.....	63
5.4 Difratoograma de raios X dos adsorventes, após, estudo de adsorção.....	65
5.5 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos adsorventes, após, estudo de adsorção.....	66
5.6 Determinação do tempo de equilíbrio e da cinética de adsorção.....	67
5.7 Determinação das isotermas de adsorção	70
5.8 Efeito da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	76
6 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fórmula estrutural 2,4-D	15
FIGURA 2 - Esquema estrutural hidróxidos duplos lamelares (HDL).....	18
FIGURA 3 - Representações da molécula: 2,4-Diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D).....	23
FIGURA 4 - Apresentação Estrutural dos Hidróxidos Duplos Lamelares - fórmula geral das camadas fórmula geral do domínio interlamelar.....	26
FIGURA 5 - Representação da curva de ruptura.....	29
FIGURA 6 - Etapas da cinética de adsorção	33
FIGURA 7 - Aparato experimental utilizado para a síntese do HDL por coprecipitação a pH constante	37
FIGURA 8 - Sólido obtido após as etapas de agitação vigorosa, repouso, filtragem e peneiração após secagem e maceração. 1 – Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III), Peneiração após secagem e maceração (IV) do HDL [Ni-Al-NO ₃].....	38
FIGURA 9 - Foto da coluna de leito fixo usando uma pipeta plástica contendo algodão e 2 cm de altura preenchidos por cada adsorvente: Base de algodão (a) HDL (massa = 0,4078 g), (b) C.A. (massa = 0,5610 g) e (c) HDL + C.A (massa = 0,4844 g).....	41
FIGURA 10 - Curva de calibração do 2,4-D, na faixa de concentração 0,01 a 0,5 mmol L ⁻¹ ...43	
FIGURA 11 - (a) Difrátograma de raios X do HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água (H ₂ O) e com Nitrato de Sódio (NaNO ₃), separadamente, por coprecipitação a pH constante 8,0 ± 0,5 e (b) DRX padrão da hidrotalcita	45
FIGURA 12 - Imagens de MEV do HDL [Ni-Al-NO ₃] com (H ₂ O) (a) com ampliação de 10 mil vezes, (b) com ampliação de 25 mil vezes.....	46
FIGURA 14 - EDS dos HDL sintetizados: (I) HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água; (II) HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com NaNO ₃	47
FIGURA 15 - Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N ₂ na temperatura de -195,85 °C para os HDL: a) - [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água; b) - [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com NaNO ₃	48
FIGURA 16 - Curvas termogravimétricas dos HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizados com água ou NaNO ₃	50
FIGURA 17 - Espectros na região do Infravermelho do HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água deionizada e HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com NaNO ₃	52
FIGURA 18 - Reação de ionização do herbicida 2,4-D	53

FIGURA 19 - Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Ni-Al-NO ₃].	54
FIGURA 20 - Curvas de ruptura para concentração 0,5 mmol L ⁻¹ : (a) apenas C.A., (b) apenas HDL, (c) C.A. com HDL [Ni-Al-NO ₃].	57
FIGURA 21 - Espectros na região do Infravermelho para herbicida 2,4 – D, para o HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água, e HDL com o 2,4-D após os testes de adsorção	63
FIGURA 22 - Espectros na região do Infravermelho para o HDL [Ni-Al-NO ₃] mais carvão ativado com o 2,4-D após os testes de adsorção.	65
FIGURA 23 - (a) Difratoograma de raios X do carvão ativado mais HDL [Ni-Al-NO ₃] com 2,4 – D após testes de adsorção (b) DRX carvão ativado com 2,4 – D antes e após testes de adsorção	66
FIGURA 24 - Imagens de MEV (a)HDL [Ni-Al-NO ₃] com (H ₂ O); (b) carvão ativado (c) carvão ativado + HDL após o estudo de adsorção com o herbicida 2,4-D, com ampliação de 40 mil vezes	67
FIGURA 25 - Remoção de 2,4-D para tempos diferentes de contato com HDL [Ni-Al-NO ₃] (C= 0,03125 mmol L ⁻¹ , 0,125 mmol L ⁻¹ e 0,5 mmol L ⁻¹ , massa HDL= 150 mg, volume= 50 mL, pH=3,5; rotação= 200 rpm).	68
FIGURA 26 - Modelo linear pseudo-primeira ordem	69
FIGURA 27 - Modelo linear pseudo-segunda ordem	69
FIGURA 28 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir dos dados experimentais da adsorção do 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO ₃].	71
FIGURA 29 - Ajuste matemático das isotermas de Freundlich dos dados experimentais da adsorção do 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO ₃].	73
FIGURA 30 - Variação de ln KC e ΔG em função da temperatura para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO ₃].	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores de área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros dos HDL sintetizados.....	49
TABELA 2 - Porcentagem de perda de massa ocorrida em casa etapa para cada HDL sintetizado	51
TABELA 3 - Tempo de residência na concentração da Solução de 2,4-D a 0,5 mmol L ⁻¹	55
TABELA 4 - Absorbância para apenas C.A, apenas HDL e C.A + HDL 0,5 mmol L ⁻¹ , respectivamente.....	56
TABELA 5 - Porcentagens de remoção do 2,4-D 0,5 mmol L ⁻¹ para C.A. a pH 3,5, temperatura 21°C, massa: C.A = 0,5655 g, com uma vazão de 0,5 mL min ⁻¹ pela coluna de leito fixo.....	59
TABELA 6 - Porcentagens de remoção do 2,4-D 0,5 mmol L ⁻¹ para HDL a pH 3,5, temperatura 21°C, massa: HDL= 0,4078g, com uma vazão de 0,277 mL min ⁻¹ pela coluna de leito fixo.....	60
TABELA 7 - Porcentagens de remoção do 2,4-D 0,5 mmol L ⁻¹ para C.A. + HDL a pH 3,5, temperatura ±21°C e massa C.A + HDL = 0,4883g, com uma vazão de 0,166 mL min ⁻¹ pela coluna de leito fixo.....	60
TABELA 8 - Caracterização do leito dos adsorventes da coluna.....	62
TABELA 9 - Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO ₃].....	70
TABELA 10 - Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO ₃] em diferentes temperaturas.....	76
TABELA 11 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO ₃] em diferentes temperaturas.	77

LISTA DE ABREVIATURAS

2,4-D - 2,4-Diclorofenoxiacetato de sódio

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

B.E.T - Brunauer-Emmett-Teller

C.A. - carvão ativado

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

HDL - Hidróxidos Duplos Lamelares

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

pHPCZ - pH do ponto de carga zero

q_{max} - capacidade adsortiva máxima

ΔG - variação da energia livre de Gibbs

ΔH - variação de entalpia

ΔS - variação de entropia

RESUMO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida, comumente utilizado na agricultura, sendo um dos mais comercializados no Brasil. No entanto, a crescente preocupação com a poluição ambiental tem justificado a necessidade de desenvolvimento de tecnologias para remoção de poluentes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de adsorção do herbicida 2,4-D pelos hidróxidos duplos lamelares [Ni-Al-NO₃] sintetizados pelo método de coprecipitação em pH 8,0 ± 0,5. A caracterização estrutural do adsorvente foi realizada por difração de raios X (DRX), a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterização térmica por análise termogravimétrica (ATG) e a área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). O DRX para o HDL [Ni-Al-NO₃] mostrou picos de difração bem definidos, estrutura semelhante à hidrotalcita. Nas imagens de MEV do HDL, observou-se a presença de partículas agregadas de tamanhos assimétricos com bordas arredondadas e uma morfologia porosa. O B.E.T apresentou um volume de poros de 0,118 cm³ g⁻¹ e uma isoterma tipo V. Os experimentos de adsorção foram realizados com uma solução herbicida de 0,5 mmol L⁻¹ de pH 3,5 em uma coluna de leito fixo a 21 °C, com apenas o HDL [Ni-Al-NO₃], e para efeitos comparativos utilizou-se também uma coluna contendo carvão ativo (C.A.) e HDL [Ni-Al-NO₃] + C.A.. O HDL apresentou uma capacidade adsorvativa (24,40 mg de adsorvato/g de adsorvente após 36 min) maior do que obtida por C.A. (18,86 mg de adsorvato/g de adsorvente após 30 min) e para o C.A. + HDL (22,0 mg de adsorvato/g de adsorvente após 30 min). Os dados experimentais cinéticos de adsorção para o 2,4-D se ajustou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. O processo de adsorção foi mais bem descrito pela isoterma de Freundlich descrevendo uma interação física entre o adsorvato e o adsorvente, valores de 1/n no intervalo de 0 a 1, sugerindo que a adsorção no HDL é favorável e n>1, indicando a presença de sítios do adsorvente heterogêneos energeticamente. Os parâmetros termodinâmicos obtidos indicaram uma adsorção exotérmica, espontânea, com diminuição do grau de liberdade entre as espécies adsorvidas na superfície do HDL. A partir dos resultados dos parâmetros da coluna de adsorção em leito fixo, concluiu-se que o HDL [Ni-Al-NO₃] é um material promissor como adsorvente do herbicida 2,4-D em águas contaminadas.

Palavras-chave: Tratamento de efluente. Adsorção. Pesticida.

ABSTRACT

2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a herbicide, commonly used in agriculture, and one of the most commercialized in Brazil. However, the growing concern with environmental pollution has justified the need for development of technologies for pollutant removal. The aim of this work was to evaluate the adsorption efficiency of the herbicide 2,4-D by lamellar double hydroxides [Ni-Al-NO₃] synthesized by coprecipitation method at pH 8.0± 0.5. Structural characterization of the adsorbent was carried out by X-ray diffraction (XRD), morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM), thermal characterization by thermogravimetric analysis (TGA) and the specific surface area was determined by Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) method. XRD for HDL [Ni-Al-NO₃] showed well-defined diffraction peaks, structure similar to hydrotalcite. In SEM images of the HDL, the presence of aggregated particles of asymmetric sizes with rounded edges and a porous morphology was observed. The B.E.T. showed a pore volume of 0.118 cm³ g⁻¹ and a V-type isotherm. The adsorption experiments were performed with a 0.5 mmol L⁻¹ herbicide solution at pH 3.5 in a fixed bed column at 21 °C, with only HDL [Ni-Al-NO₃], and for comparison purposes a column containing active carbon (AC) and HDL [Ni-Al-NO₃] + AC was also used. The HDL showed a higher adsorptive capacity (24.40 mg of adsorbate/g of adsorbent after 36 min) than that obtained by C.A. (18.86 mg of adsorbate g⁻¹ of adsorbent after 30 min) and for C.A. + HDL (22.0 mg of adsorbate/g of adsorbent after 30 min). The adsorption kinetic experimental data for 2,4-D best fitted the pseudo-second order model. The adsorption process was best described by the Freundlich isotherm describing a physical interaction between the adsorbate and the adsorbent, values of 1/n in the range of 0 to 1, suggesting that adsorption on HDL is favorable and n>1, indicating the presence of energetically heterogeneous adsorbent sites. The thermodynamic parameters obtained indicated exothermic, spontaneous adsorption with decreasing degrees of freedom among the adsorbed species on the HDL surface. From the results of the fixed bed adsorption column parameters, it was concluded that HDL [Ni-Al-NO₃] is a promising material as an adsorbent of the herbicide 2,4-D in contaminated water.

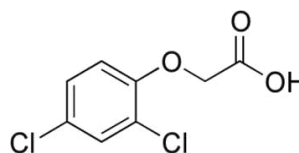
Keywords: Effluent treatment. Adsorption. Pesticide.

1 INTRODUÇÃO

Os herbicidas são usados de forma intencional no meio ambiente para combater pestes ou pragas indesejáveis, as quais representam um grande problema para a agropecuária (SANCHES, 2003). Muitas são as desvantagens pelo uso de herbicidas, tais como a contaminação do meio ambiente, do solo, da água e do ar, dos tecidos vegetais e animais, mortalidade de insetos não-alvos e que seriam benéficos, além da presença de resíduos nos alimentos (DALSENTER, 2008).

Há diversos herbicidas utilizados nas plantações, dentre eles o 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), que é tóxico para os humanos (provocando queimaduras na pele, olhos e mucosa nasal) e também para os organismos aquáticos em geral (FISPQ, 2021). Sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural 2,4-D



Fonte: Njoku et al. (2015)

Segundo Hameed et al. (2009), o 2,4-D é um herbicida de baixo custo, porém é tóxico e pouco biodegradável. Ele é utilizado amplamente no setor agrícola para o controle de uma variedade de gramíneas e ervas daninhas de folhas largas, nos plantios de cacau, cana-de-açúcar, dendê e outros.

No quadro 1, observam-se algumas das principais características físico-químicas do 2,4-D, o qual possui elevada solubilidade em metanol, comparando-se com a água.

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas do 2,4-diclorofenoxiacético

Propriedades	Valor	Referências
Fórmula Molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$	FISPQ
Massa Molar	221,04 g mol ⁻¹	
Ponto de Fusão	162,8 °C	
Ponto de Ebulição	345,6 °C	
Densidade Absoluta	1,48 g cm ⁻³	
Solubilidade em Água	0,6 g L ⁻¹ (20°C)	Amarante Júnior et al, 2002.
Solubilidade em Metanol	392,8 g L ⁻¹ (20°C)	
Tempo de Meia-Vida	No solo em torno 6-8 dias Na água de 2-4 semanas	

Fonte: A autora (2021).

Diante disso, Mezzari (2002) relata que há vários métodos para o tratamento de águas/efluentes contendo os herbicidas, dentre eles a adsorção. Trata-se de uma técnica de superfície decorrente da ligação entre as moléculas entre uma fase fluida e uma superfície do sólido adsorvente (OLIVEIRA, 2004). As vantagens de usar a adsorção em comparação com outras técnicas é a possibilidade de recuperação dos adsorventes, além da utilização de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes (RODRIGUES, 2009). Além disso, não há a necessidade de mão de obra tão qualificada para sua execução quanto em outros processos terciários e a sua eficiência no tratamento é melhorada ainda mais quando está associada a outros processos de degradação de poluentes tais como os processos oxidativos avançados (POA).

Dentre as formas de condução dos ensaios de adsorção, consta o método em leito fixo, que é aquele em que o adsorvente é colocado em um tubo cilíndrico, constituindo uma coluna, onde a solução do adsorvato flui por ela de forma vertical, permeando o adsorvente. A parte superficial da camada do adsorvente inicia a adsorção e à medida que a solução desce pela coluna, o adsorvato é retido pelo adsorvente e, assim, é efetuada a adsorção (NOGUEIRA, 2010).

Denbinski et al. (2019), em seu estudo sobre o tratamento do efluente da indústria de couro utilizando coluna de adsorção em leito fixo, obtiveram uma remoção de cromo trivalente e total, de 81,74% e 69,44% respectivamente, além da redução de cor aparente, turbidez, e de sulfeto no efluente. Jorge et al. (2020) pesquisaram sobre a reutilização de bagaço de cana como

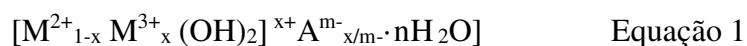
bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo, e atingiram bons resultados, constatando que o bagaço para a adsorção do corante tem capacidade máxima de adsorção de 63,93 mg g⁻¹.

Há alguns estudos que obtiveram êxito no processo de adsorção para remoção do 2,4-D utilizando outros materiais como adsorventes. Salman e Hameed (2010) utilizaram o carvão ativado comercial como adsorvente do 2,4-D e obtiveram uma capacidade adsortiva de 181,82 mg g⁻¹ em pH 3-3,8 a 303 K. Nam et al. (2013) relatam que os resultados obtidos em seu estudo de adsorção, utilizando também o carvão ativado como adsorvente, foram eficazes na remoção de micropoluentes no processo de tratamento de água.

Dentre os materiais adsorventes usados, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) se destacam por apresentar uma boa capacidade adsortiva em virtude de sua alta área superficial, boa processabilidade e fácil síntese. Segundo Reis (2009), eles são considerados argilas aniônicas ou materiais do tipo da hidrotalcita, os quais possuem uma estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes (na razão molar 2:1) contendo ânions solvatados.

Na Figura 2 observa-se a estrutura geral dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) do tipo hidrotalcita, na qual o espaçamento basal seria a espessura total da lamela e da região intercamada, e as unidades octaédricas dos cátions bivalente ou trivalentes (M²⁺ ou M³⁺)(seis vezes coordenadas a OH⁻) compartilham arestas para formação das lamelas, que são empilhadas umas sobre as outras e mantidas juntas por ligações de hidrogênio (GOH et al., 2008).

A equação 01 descreve a composição química dos HDL:



Onde:

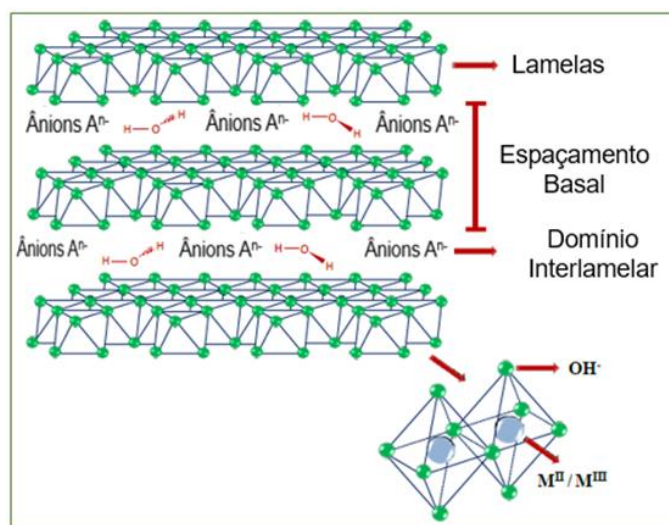
M²⁺: Representa um cátion metálico divalente;

M³⁺: Representa um cátion metálico trivalente;

Aⁿ⁻: Representa um ânion com carga n-;

x: Representa a razão molar entre os cátions: M³⁺/(M²⁺+ M³⁺).

Figura 2 – Esquema estrutural hidróxidos duplos lamelares (HDL)



Fonte: Adaptado Benício et al (2015).

Os HDL possuem estruturas com lamelas carregadas positivamente e uma quantidade de cátions divalentes dessa lamela M^{+2} (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes M^{+3} (Al^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Mn^{+3}), gerando, assim, uma lamela carregada positivamente. Diante disso, para estabilização das lamelas, ânions (inorgânicos ou orgânicos) solvatados por água são intercalados entre as lamelas, formando um empilhamento das camadas de hidróxidos. Com relação ao raio iônico dos cátions, deve apresentar uma faixa entre 0,50 – 0,74 Å. A razão entre os cátions influencia na cristalinidade e na troca iônica dos materiais, podendo variar entre 1 a 8, sendo o responsável pela densidade de carga resultante na lamela (NETO, 2020).

Nos trabalhos do nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE), Silva (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. Concluiu-se que apesar de o 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 adsortiva do carvão ativo (C.A.) foram superiores aos obtidos pelo C.A. + HDL. Calisto (2020) descreveu a adsorção do pesticida 2,4-D pelo HDL [Co-Al-Cl] pela isoterma de Freundlich e o aumento da distância interlamelar (d003) indicou uma intercalação de 2,4-D na estrutura do HDL. Desta forma, o HDL [Co-Al-Cl] pode ser usado efetivamente como um adsorvente para a remoção de 2,4-D de águas contaminadas (CALISTO et al., 2019).

Em sua pesquisa de remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado (processo em batelada e coluna de leito fixo), Rheinheimer (2016) obteve uma taxa de 90% de remoção do poluente. Além disso, observou o melhor desempenho da coluna de leito fixo, com uma vazão igual a 3 mL L^{-1} e 0,5 g de leito, tornando possível o tratamento de 810 mL de solução de 20 mg L^{-1} de paracetamol por grama de carvão do leito fixo.

Na literatura é possível encontrar estudos com o objetivo de remoção de diversos pesticidas em efluentes, como por exemplo a adsorção do glifosato, utilizando Palygorskita (100 mg g^{-1} , pH 4,5-6,5; a 300 K) que é um argilomineral. Nesse caso, obteve cerca de 90% de remoção em efluente aquoso (RODRIGUES; SC, 2017). Toni; De Santana; Zaia, (2006), usando argilas caulinita e montmorilonita (pH 4,5 e 7,0; a 298 K), óxidos de metais goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) (pH 3,0-9,0; a 298 K) obtiveram uma porcentagem de remoção de 90% do glifosato em meio aquoso, utilizando a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como adsorvente.

Delgado et al. (2022), em seu estudo para remoção de dois poluentes recalcitrantes, carbamazepina (Cbz) e sildenafil (Sil), alcançaram eficiências de taxa de remoção superiores a 90% usando uma coluna de adsorção de leito fixo com pó de carvão ativado (com tamanho de partícula entre 1 e $150 \mu\text{m}$, densidade aparente de 250 kg m^{-3} , área superficial de $1328,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e valores médios de tamanho de poro e volume de 37 \AA e $1,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Kim et al. (2022) realizaram a adsorção do cromo hexavalente pelos grupos hidroxila (-OH) do HDL [Mg-Al-Cl] e obtiveram 100% de eficácia de remoção durante o quinto ciclo e uma eficácia média de dessorção de 80% no teste de reciclabilidade, sendo promissor na remediação “in – situ” do solo e das águas subterrâneas.

Na literatura não foram encontrados trabalhos de adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃] em coluna de leito fixo. Portanto, o seguinte estudo visa avaliar a eficácia da adsorção do herbicida 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃], com a finalidade de ofertar uma alternativa de baixo custo e segura de remoção deste herbicida, oferecendo um tratamento de águas contaminadas. Portanto, a importância desta área de pesquisa deve-se ao fato de que a contaminação de águas com agrotóxicos traz sérios problemas à saúde humana e dos organismos aquáticos e há uma intensificação maléfica ainda maior quando há a presença de misturas de agrotóxicos. Portanto, é essencial pesquisas para melhorar metodologia de remoção deste pesticida de águas contaminadas e que visem um menor custo para poderem serem aplicadas inclusive nas regiões mais pobres e que são carentes de rede de água e esgoto tratados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar Hidróxidos Duplos Lamelares [Ni-Al-NO₃] com estrutura tipo hidrotalcita e aplicá-los como adsorventes do herbicida 2,4 - D em coluna de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

Sintetizar e caracterizar estruturalmente e morfologicamente o HDL [Ni-Al-NO₃], obtido pelo método de coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$, visando a obtenção de uma estrutura similar à da hidrotalcita;

Realizar ensaios de adsorção do herbicida (2,4-D) pelo HDL [Ni-Al-NO₃], utilizando a coluna de leito fixo e, assim, determinar a capacidade adsortiva do HDL nas condições investigadas;

Determinar parâmetros em coluna de adsorção de leito fixo como: Densidade de empacotamento (ρ) dos adsorventes; Tempo de Residência; Porosidade do Leito (ϵ); Taxa de Filtração (TF) e Volume tratado antes do Tempo de Ruptura;

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 isotermas (Langmuir e Freundlich).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Herbicidas

Os herbicidas são substâncias químicas utilizadas para controlar o crescimento de plantas indesejadas, conhecidas como ervas daninhas, em campos agrícolas, parques e jardins. Eles podem ser aplicados antes ou depois da germinação das ervas daninhas e atuam de diferentes maneiras ao impedir a absorção de nutrientes, interferindo na reprodução ou matando as células vegetais (KNISS, 2018; DAYAN, 2019).

De acordo com Gaines (2020), as plantas que não são desejadas em um determinado momento e/ou local (ervas daninhas) têm sido manejadas principalmente com herbicidas sintéticos por mais de 70 anos. Antes dessa época, as ervas daninhas eram amplamente controladas somente com capina manual.

Os herbicidas podem ser classificados de acordo com sua mecânica de ação, como os herbicidas seletivos, que afetam somente determinadas espécies de plantas, e os herbicidas não seletivos, que afetam todas as plantas. Além disso, também podem ser classificados de acordo com a forma de aplicação, como os herbicidas de contato, que atuam somente nas partes da planta que entraram em contato com o produto, e os herbicidas sistêmicos, que são absorvidos pelo vegetal e transportados para as partes distais (GAINES, 2020).

3.1.1 Herbicidas Seletivos

Os herbicidas seletivos são substâncias químicas utilizadas para controlar o crescimento de plantas indesejadas específicas, conhecidas como ervas daninhas, sem afetar as culturas desejadas. Eles atuam de maneira específica, interferindo nas enzimas ou processos metabólicos específicos das ervas daninhas, enquanto as plantas cultivadas possuem tolerância a esses herbicidas (KNISS, 2018)

Como exemplos de herbicida seletivo, temos o 2,4-D para cana-de-açúcar, atrazina e nicosulfuron para milho, fomesafen para o feijão, glufosinato de amônio, utilizado para controlar ervas daninhas em culturas de beterraba e canola. Eles atuam interferindo na síntese de aminoácidos e na síntese de proteínas das ervas daninhas, levando a sua morte (DAYAN, 2019). Os herbicidas seletivos são amplamente utilizados na agricultura para controlar ervas daninhas e aumentar a produção de alimentos, permitindo um manejo mais eficiente, sem causar

danos às culturas desejadas. Além disso, podem ser uma alternativa ao uso de herbicidas não-seletivos, que causam danos ambientais, tais como a diminuição da biodiversidade e a contaminação do solo e da água (DAYAN, 2019).

No entanto, é importante lembrar que o uso prolongado de herbicidas seletivos pode resultar em ervas daninhas resistentes; por isso, é importante seguir as recomendações de uso dos fabricantes e utilizar técnicas de manejo integrado, para evitar possíveis riscos à saúde humana e ao meio ambiente (KNISS, 2018).

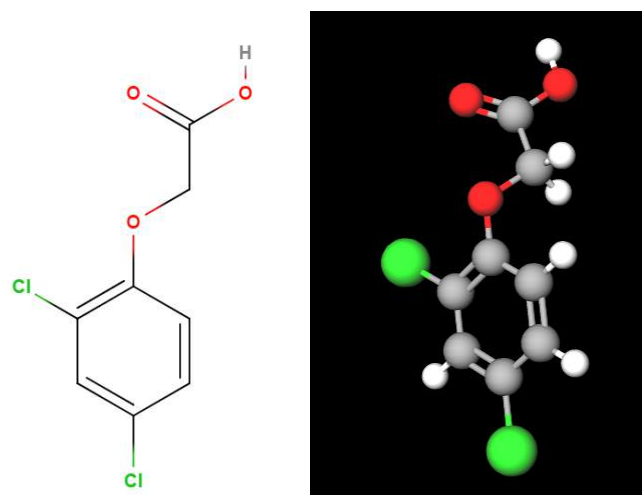
3.1.2 Herbicidas não-seletivos

Os herbicidas não-seletivos são substâncias químicas utilizadas para controlar o crescimento das plantas. São utilizados na limpeza de áreas como calçadas, estradas, além de controlar plantas invasoras em áreas naturais e florestais. Um exemplo de herbicida não-seletivo é o glifosato, utilizado para controlar todas as espécies de plantas, incluindo as cultivadas e as ervas daninhas, através da interrupção da síntese de aminoácidos e da respiração celular (KNISS, 2018). Para minimizar os problemas ambientais causados pelo uso excessivo desses herbicidas, utiliza-se de técnicas de manejo integrado de ervas daninhas, que incluem o uso de herbicidas em conjunto com outras práticas, como a rotação de culturas, o uso de coberturas vegetais e a manipulação do solo. Além disso, é importante seguir as instruções de uso dos herbicidas e evitar a aplicação em condições climáticas adversas, como ventos fortes e dias quentes (GAINES, 2020).

3.2 Herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido diclorofenoxiacético, também conhecido como 2,4-D, mostrado na Figura 3, é um herbicida de amplo espectro utilizado na agricultura para controlar plantas daninhas em diversas culturas. É um dos mais antigos e amplamente utilizados no mundo, com vendas globais estimadas em cerca de 1,5 bilhão de dólares em 2019 (MATIAS et al., 2021). No Brasil, as vendas de 2,4-D atingiram cerca de 200 milhões de dólares naquele mesmo ano (MATIAS et al., 2021). A produção mundial de 2,4-D é estimada em cerca de 350 mil toneladas por ano, e é utilizado para controlar ervas daninhas em diversas culturas agrícolas como trigo, cevada, arroz, milho, soja e algodão. É também utilizado em gramados, paisagismo e florestas plantadas (MATIAS et al., 2021).

Figura 3 - Representações da molécula: 2,4-Diclorofenoxiacetato de sódio (2,4-D)



Fonte: Adaptado de Molview.org (2022)

Uma das principais rotas de síntese do 2,4-D é a partir do clorofenol, que é submetido a uma reação de oxidação para formar o clorofenoxiacetato de metila. Esse composto é então submetido a uma reação de hidrogenação para formar o clorofenoxiacetato de etila. Em seguida, é realizada uma reação de cloração para formar o clorofenoxiacetato de cloro, que é misturado com ácido acético para formar o ácido diclorofenoxiacético, ou 2,4-D. (PORCIUNCULA, 2019)

É um herbicida solúvel em água ($0,6 \text{ g L}^{-1}$) e pode ser encontrado em forma líquida ou em pó branco a amarelo claro. Quando dissolvido em metanol na concentração de 100 mg mL^{-1} , torna-se incolor a amarelo fraco e permanece límpido a turvo (SIGMA-ALDRICH, 2022).

3.2.1 Toxicidade do 2,4 - D

Em relação à toxicidade, Vieira (1998), em seu estudo utilizando o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) da Poly Science com pureza de 99%, constatou que o herbicida possui um pKa de 2,64 e uma solubilidade em água de 45 g L^{-1} . Trata-se de um produto cancerígeno, que causa danos ao fígado e ao coração e ataca o sistema nervoso central, causando convulsões. A dose letal oral (LD50) é de 370 mg kg^{-1} (teste em coelho) e 1400 mg kg^{-1} (teste em camundongo) por via cutânea.

Outro estudo com peixes expostos por períodos que variavam entre 22 a 42 dias, realizados por Oliveira (2020), detectou nas vísceras dos animais hiperplasia de tecido pancreático, necrose e inflamação, levando ao aumento de espermatogônias até o hermafroditismo. A conclusão foi objetiva: “O 2,4-D possui efeito tóxico sobre *R. quelen** sendo um potencial desregulador endócrino para a espécie.” (OLIVEIRA, 2020, p.1).

Uma nota técnica do Departamento de Qualidade do Meio Ambiente em Montana, nos Estados Unidos, revisou a literatura de Zamm et al. (1990 apud MDEQ, 2022), apontando que diferentes organizações assumiram posições diferentes sobre o risco de câncer do 2,4-D. Em 8 de agosto de 2007, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos emitiu uma decisão afirmando que os dados existentes não apoiam uma conclusão que relacione o câncer humano à exposição ao 2,4-D (MDEQ, 2022).

No entanto, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), que compõe a OMS, classificou o 2,4-D entre os herbicidas fenoxiácidos MCPA e o 2,4,5-T como um carcinógeno de classe 2B - possivelmente carcinogênico para humanos. Um painel de 1995, composto por 13 cientistas, revisou estudos sobre a carcinogenicidade do 2,4-D e seus resultados dividiram as opiniões. Todavia, houve a predominância de que é possível que o 2,4-D cause câncer em humanos (IBRAHIM, 1991; ZAMM, 1990; OMS, 1987 apud MDEQ, 2020).

Assim, pode-se afirmar de forma taxativa que o uso do 2,4-D, embora traga eficiência para a agricultura, pode provocar danos à saúde dos seres vivos e comprometer biomas, lençóis freáticos e o solo por ser um composto tóxico.

Dados da fabricante Sigma-Aldrich (2023) apontam a classificação do 2,4-D de acordo com os regulamentos estabelecidos (CE) 1272/2008 de Classificação, Rotulagem e Embalagem (CLP) da União Europeia, da seguinte forma:

1. Toxicidade aguda, oral (Categoria 4), H302 – Nocivo se ingerido;
2. Irritação da pele (Categoria 3), H316 – Provoca irritação moderada à pele;
3. Lesões oculares graves (Categoria 1), H318 – Provoca lesões oculares graves;
4. Sensibilização da pele (Categoria 1), H317 – Pode provocar reações alérgicas na pele;
5. Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3), sistema respiratório, H335 – Pode provocar irritação das vias respiratórias;

* *Rhamdia quelen* é o nome do Jundiá, que é conhecido popularmente como Nhurundia, Mandi-Guaru e Bagre-Sapo, um peixe de água doce.

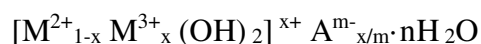
6. Perigoso para o ambiente - agudo (Categoria 1), H400 – Muito tóxicos para organismos aquáticos.

3.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

As argilas aniônicas ou também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL) são uma classe de minerais raros encontrados em formações metamórficas e depósitos salinos. A síntese destes compostos teve início na década de 1930, quando Feitknecht reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base.

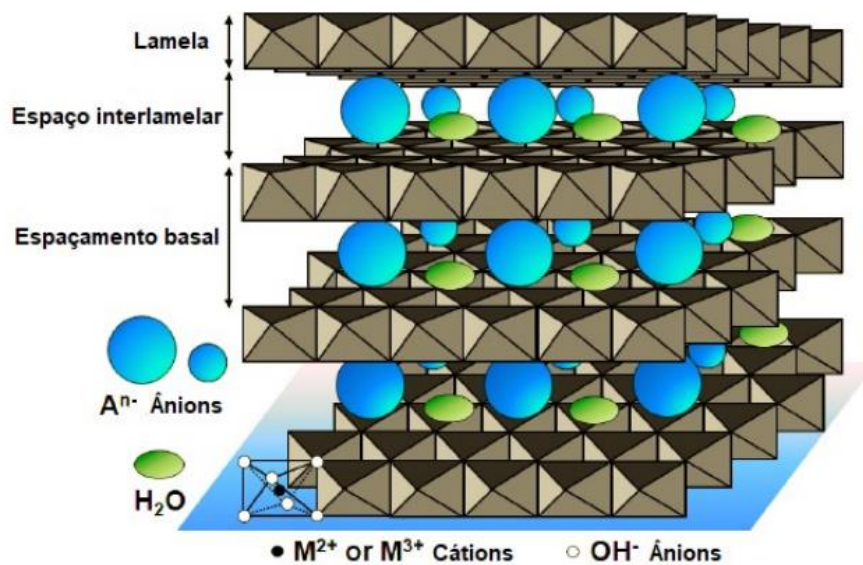
Desde então, uma série de pesquisadores tem estudado aspectos estruturais, de síntese e propriedades destes minerais. Alguns hidróxidos duplos lamelares fazem parte de uma classe mais ampla de compostos chamados estruturas lamelares pilarizadas (PLS), que apresentam nanoestruturas constituídas pela ligação química de moléculas ou colóides em um "hospedeiro" lamelar (CREPALDI e VALIM, 1998)

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados facilmente no laboratório e possuem a fórmula geral abaixo (Equação 1), onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} representa um cátion metálico trivalente e A^{m-} representa um ânion intercalado, com carga m^- :



Os HDL são compostos que possuem uma estrutura cristalina bidimensional, com alta superfície específica e uma capacidade de adsorver íons metálicos (ZÜMREOGLU-KARAN, 2011). Eles possuem estruturas com lamelas carregadas positivamente, uma quantidade de cátions divalentes dessa lamela M^{+2} (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes M^{+3} (Al^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Mn^{+3}), gerando, assim, uma lamela carregada positivamente. Diante disso, para estabilização das lamelas, ânions (inorgânicos ou orgânicos) solvatados por água são intercalados entre as lamelas, formando um empilhamento das camadas de hidróxidos, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 -Apresentação Estrutural dos HDL - fórmula geral das camadas fórmula geral do domínio interlamelar



Fonte: Adaptado (BI, X.; ZHANG, H.; DOU, 2014).

As propriedades dos HDL são amplamente estudadas em relação a sua capacidade de promover reações de oxidação e redução, sua utilização em processos de degradação de poluentes orgânicos e como catalisadores em reações de síntese orgânica (ARRABITO et al, 2019).

Os HDL, além de facilmente sintetizados, possuem várias outras características que os fazem adsorventes promissores, boa biocompatibilidade, densidade de carga da camada e tamanho de partícula, baixa toxicidade e o chamado “efeito memória da estrutura” (BI, X.; ZHANG, H.; DOU, 2014).

3.3.1 Síntese e caracterização do HDL

A síntese dos hidróxidos duplos lamelares tem sido desenvolvida desde 1933, quando Feitknecht a realizou pela primeira vez. Podemos utilizar várias técnicas para sua obtenção, como hidrólise da uréia, coprecipitação a pH constante ou variável.

A utilização da síntese de coprecipitação a pH constante possibilita um HDL com maior pureza de fase e cristalinidade, maior homogeneidade, relacionado com aquele sintetizado pelo método a pH variável (NASCIMENTO et al., 2014). Semelhante à coprecipitação, a uréia tem a taxa de hidrólise facilmente controlada, tornando-a um atrativo para precipitar vários íons

metálicos na forma de hidróxidos ou formar sais insolúveis na presença de ânions adequados (MILAGRES, 2015).

Nesse estudo foi utilizado o método de coprecipitação a pH constante, em que é adicionado uma solução contendo sais dos cátions sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado, adicionando uma solução alcalina para o controle de pH. No quadro 2 estão descritas as etapas de síntese e caracterização do HDL:

Quadro 2 - Etapas de síntese e caracterização do HDL

Ordem	Etapa	Descrição
1	Preparação das Soluções Precursoras	Preparação das soluções de sais, solução alcalina e solução com o ânion solvatado. As concentrações das soluções são ajustadas de acordo com a relação estequiométrica desejada.
2	Coprecipitação	Coprecipitação: as soluções precursoras são misturadas lentamente e simultaneamente, com agitação constante. A precipitação é iniciada e a reação completada.
3	Lavagem e Filtração	Lavagem e filtração: O precipitado é lavado com água destilada para remover quaisquer sais não precipitados e então é filtrado.
4	Calcinação	Calcinação: o precipitado é secado e então é calcinado em uma temperatura específica por um período de tempo determinado. Isso ajuda a remover qualquer impureza restante e a formar a estrutura cristalina desejada do HDL.
5	Maceração e peneiração	O material é macerado e peneirado em equipamento de análise granulométrica escolhida, para padronizar o tamanho da partícula.
6	Caracterização	Para a caracterização do HDL são utilizadas técnicas como: Medidas de área superficial específica (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia UV-vis, entre outras, descritas em 4.3 - Caracterização do HDL [Ni-Al-NO ₃].

Fonte: Adaptado de Silva Neto (2020); Wypych (2022).

Silva (2020) utilizou a substituição isomórfica de Al^{3+} por Sb^{3+} em HDL, utilizando a síntese de coprecipitação com tratamento hidrotérmico visando uma alternativa à quimioterapia da leishmaniose, uma formulação de baixo custo, adequada para o tratamento de uma doença negligenciada.

Em seus estudos sobre os efeitos do processo de secagem em Hidróxidos Duplos Lamelares [Mg-Al-CO_3], Neto (2020) usou como método principal o de coprecipitação a pH constante 6,0, em que observou tendência no aumento de tamanho de cristalito (de 13,10 nm a 38,94 nm) com a elevação de temperatura de secagem do HDL.

Corrêa (2011) desenvolveu uma pesquisa utilizando o método de coprecipitação a pH variável, na qual sintetizou hidróxidos duplos lamelares [Zn-Al-CO_3]. Este HDL apresentou excelentes resultados, boa cristalinidade e valores de espaçamento basal semelhantes ao da hidrotalcita.

3.4 Ensaio de adsorção em leito fixo

A adsorção é uma técnica avançada de separação e purificação de compostos que oferece uma solução eficiente, simples e econômica para vários tipos de aplicações. Segundo Neto (2020), a adsorção é possível porque as moléculas na superfície do material estão em desequilíbrio de carga (pelo menos um átomo ligado a menos que as moléculas dentro do material), para encontrar o equilíbrio, elas permitem que outras moléculas adsorvam-se em sua superfície. Nesse processo, a substância adsorvida é chamada de adsorvato, e a substância analisada é chamada de adsorvente. O termo de dessorção representa o processo oposto, em que a quantidade adsorvida diminui gradativamente.

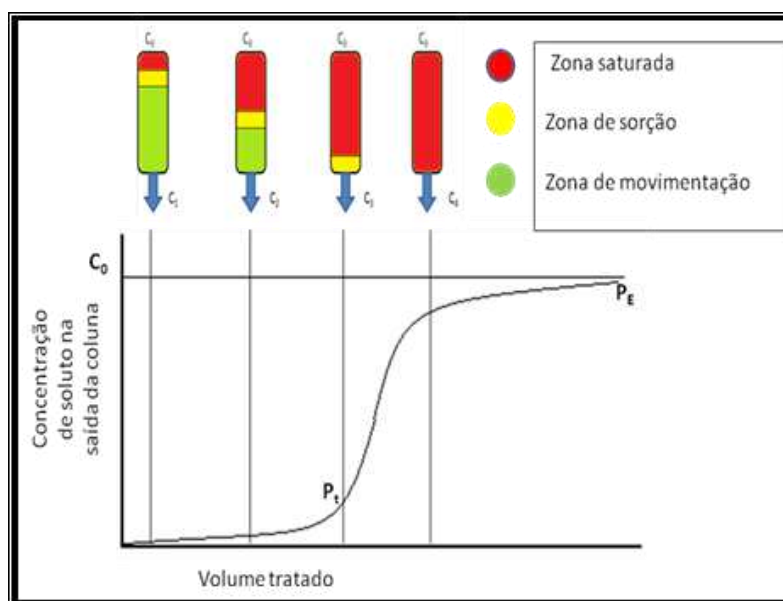
A técnica de adsorção em leito fixo com hidróxido duplo lamelar é realizada em vários tipos de sistemas, incluindo colunas de fluxo, filmes e materiais sólidos, como fibras. O processo consiste em passar uma solução contendo o composto a ser purificado através de uma coluna contendo o adsorvente, em que as moléculas são retidas na superfície do material por meio de interações físicas ou químicas. Em seguida, o composto purificado é liberado da coluna através da mudança das condições, como a variação da temperatura, da pressão ou da concentração da solução (LUZ, 2012).

O tempo de trabalho da coluna de leito fixo depende de sua capacidade de adsorver poluentes para que a saída do efluente atinja os níveis de concentração permitidos. Este tempo

de trabalho pode ser representado por uma chamada curva de "ruptura" ou curva de "Breakthrough", conforme mostra a Figura 5.

Na saída da coluna, o efluente está livre de contaminantes (ponto C1). À medida que o fluxo da solução passa, a camada superior torna-se saturada e a zona de adsorção move-se de cima para baixo. O ponto C2 é determinado quando metade do leito está saturado, mas o efluente ainda está livre de contaminantes. O ponto C3 ocorre quando a zona de saturação atinge o fundo do leito e o efluente tratado apresenta concentração de contaminantes. No ponto C4, a coluna está saturada com poluentes. Entre os pontos C3 e C4 é a chamada de curva de ruptura. À medida que o líquido flui pela coluna, não ocorre mais a adsorção (PERUZZO, 2003). A concentração de adsorvato no efluente aumenta rapidamente à medida que a zona de adsorção passa pelo fundo do leito. A concentração final de adsorvato é igual ao valor da concentração na solução inicial. O fluxo continua e o leito está em equilíbrio com a solução de adsorvato (RAULINO et al., 2020).

Figura 5 - Representação da curva de Ruptura



Fonte: Nogueira (2010) apud modificado e adaptado Reynold e Richards (1996).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada de acordo com sua força em dois tipos: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção).

No caso da fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve interações relativamente fracas, que podem ser atribuídas a forças de Van der Waals,

semelhantes à coesão molecular. Isso é o contrário da quimissorção, que envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Basicamente, isso leva a novas ligações químicas, muito mais fortes do que no caso da adsorção física (NASCIMENTO et al., 2014).

No quadro 3, observam-se as principais diferenças entre adsorção física e química.

Quadro 3 - Diferenças entre adsorção física e química

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção abaixo de 10 kcal/mol, da ordem de uma condensação/vaporização.	Alto calor de adsorção acima de 20 kcal/mol, da ordem do calor de reação.
Ocorre em toda a superfície adsorvente, é dita ser não localizada.	Ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.
Multicamadas.	Somente monocamada.
Reversível, necessitando de baixas Energias.	Reversível, necessitando de altas energias.

Fonte: Adaptado Nascimento, R F. D. et al. (2014).

3.4.1 Tempo de Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

O tempo de equilíbrio é alcançado quando a concentração do adsorbato persiste constante após certo tempo de contato com adsorvente. Com o equilíbrio atingido, pode-se indicar a capacidade de adsorção do adsorvente (NASIR et al., 2019). Para calcular a capacidade de adsorção (q) de um adsorvente, realiza-se um balanço de massa, em que a quantidade adsorvida no adsorvente deve ser igual à quantidade retirada da solução, ou em termos matemáticos (equação 1), segundo Yazdani et al. (2016):

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_o : concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1});

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

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

3.4.2 Isotermas de adsorção

As equações isotérmicas podem ser ajustadas a modelos matemáticos mais utilizados na literatura, que são Langmuir e Freundlich, os quais foram aplicados neste estudo.

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A equação do modelo de Langmuir é uma das mais comumente usadas para representar o processo de adsorção. Neste modelo, os seguintes critérios são pré-definidos: 1) contém um número definido de sítios que possuem energia igual, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, 2) A adsorção ocorre em monocamada e cada sítio pode acomodar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al, 2014).

A isoterma de adsorção de Langmuir é determinada na equação 3, descrita abaixo (DEBNATH, RATAN, 2023):

$$q = \frac{q_{max} \cdot kL \cdot Ce}{1 + kL + Ce} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

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

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

kL : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1}); C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A isoterma de adsorção de Langmuir é expressa na forma linear em equilíbrio, para determinar K_L e q_{max} , como (DEBNATH e RATHAN D., 2023):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{max}} \quad \text{Equação 4}$$

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é anterior ao de Langmuir, e pode ser aplicado em sistemas não ideais, adsorção em multicamada e superfícies heterogêneas (NASCIMENTO et al, 2014). A isoterma de adsorção de Freundlich é expressa na forma linear em equilíbrio, como (DEBNATH e RATHAN, 2023):

$$q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

Para obtenção das constantes n e K_F , utilizamos na forma linear:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + 1/n \cdot \ln(C_e) \quad \text{Equação 6}$$

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 à intensidade da adsorção (adimensional);

k_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

3.4.3 Cinética de Adsorção

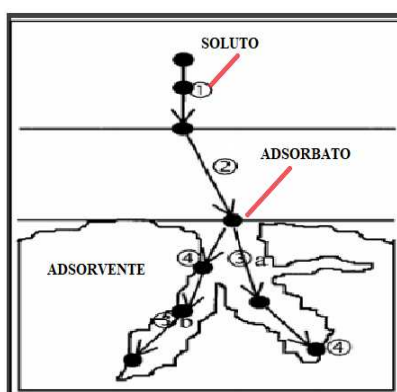
O estudo da cinética explica a existência de mecanismos/etapas envolvidos que afetam a eficiência da taxa de remoção por adsorção em função do tempo, são eles:

- 1 - Transferência de massa externa do adsorvato, por convecção, até a camada limite ao redor da partícula do adsorvente sólido, devido à diferença de densidade na presença de calor;
- 2- Difusão externa que provoca o deslocamento do adsorvato até a entrada dos poros na superfície do adsorvente;

3 - Difusão intrapartícula na superfície do adsorvato e difusão interna que o transporta para dentro dos poros, em conjunto por combinação;

4- Adsorção, que constitui a efetiva ligação do adsorvato em um sítio de ligação dentro do poro do sólido adsorvente (RUTHVEN, 1994). Essa etapa final de adsorção pode envolver diversos mecanismos como adsorção física, química e troca iônica (RUTHVEN, 1994). Na Figura 6, pode-se observar de forma ilustrativa as etapas da cinética de adsorção:

Figura 6 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Calisto (2020) apud Valencia (2007).

Desta forma, no estudo cinético de adsorção utilizaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, como descritos nas seções a seguir.

3.4.3.1 Modelo cinético de adsorção: Pseudo-primeira ordem

Quando a concentração de um determinado reagente for muito maior que a concentração do outro componente. No caso da adsorção, o reagente em excesso é o adsorvato e o limitante o adsorvente. Assim, simplifica-se a reação de 2ª ordem em pseudo 1ª ordem.

Assim, o modelo cinético de adsorção de Pseudo-primeira ordem afirma que a velocidade de reação é decorrente da concentração dos sítios livres, descrevendo uma adsorção do tipo física, sem compartilhamento ou troca de elétrons. Essa equação é expressa na forma linear (equação 7) e define que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados (MIMURA et al., 2010).

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

Onde:

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

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

t : tempo (min).

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 .

3.4.3.2 Modelo cinético de adsorção: Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de adsorção de Pseudo-segunda ordem descreve uma adsorção química, com compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Ele é expresso na forma linear (equação 8) (MIMURA et al., 2010). A taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção desocupados. Neste modelo da pseudo-segunda ordem, a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

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

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/qt) versus t .

3.4.4 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério primordial de espontaneidade do processo. Ele ocorre espontaneamente a uma certa temperatura se $\Delta G < 0$ (negativo) (ARAÚJO et al., 2009). Quando $\Delta G > 0$ (positivo), o processo não será espontâneo e quando $\Delta G = 0$, ele estará em equilíbrio.

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo é exotérmico ou endotérmico: quando $\Delta H > 0$ (endotérmico), há absorção de calor, para $\Delta H < 0$ (exotérmico), há liberação de calor. A variação de entropia (ΔS) aponta o grau de desordem adsorvente/adsorvato: quando $\Delta S > 0$,

o grau de desordem aumenta; quando $\Delta S < 0$, ocorre a diminuição do grau de liberdade (desordem) entre as espécies adsorvidas (SILVA, 2018). Para os cálculos dos parâmetros termodinâmicos foram utilizadas as Equações 9 e 10 (SILVA et al., 2022). A constante de Freundlich K_F (valor adimensional) foi empregada na Equação 11 (SILVA et al., 2022; TRAN et al., 2016). Considera-se K_c a constante de equilíbrio ($L\ mg^{-1}$), T a temperatura (Kelvin), R a constante universal dos gases ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) e ρ densidade da água pura ($1,0\ g\ mL^{-1}$).

Com os valores obtidos de ΔG° , a variação da entropia padrão (ΔS°) e a variação da entalpia padrão (ΔH°) do sistema no estudo de adsorção, podem ser calculadas a partir inclinação e da interceptação da curva plotada com base na equação (10) de Van't Hoff (SILVA et al., 2022):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad \text{Equação 9}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação 10}$$

$$K_c = K_F \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad \text{Equação 11}$$

Na equação 11 colocou-se o K_F (constante de Freundlich) e não o K_L (constante de Langmuir) para o cálculo do K_c , pois considerou-se a constante da isoterma que houve o melhor ajuste. Logo, nesse trabalho usou-se o K_F , que se ajustou melhor ao modelo da isoterma de Freundlich.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os reagentes usados estão listados no Quadro 4, com as suas respectivas marcas e fórmulas moleculares.

Quadro 4 - Reagentes com suas respectivas marcas utilizados neste projeto.

Reagentes	Pureza	Fórmula Molecular/ Especificações	Marca
Nitrato de Níquel Hexahidratado	97%	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol - 14,54 g	Neon
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	98%	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol – 9,375 g	Neon
Nitrato de Sódio	99%	NaNO_3 0,0625 mol – 0,2656 g	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	98%	NaOH 1 mol – 10 g	Dinâmica
Ácido 2,4 – diclorofenoxiacético	99%	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	Sigma-Aldrich
Carvão ativado		Umidade: 4% Densidade: $0,46 \text{ g cm}^{-3}$ Granulometria: 600–1000 μm	AcquaCarb
Água Desionizada		H_2O	

Fonte: a autora (2021).

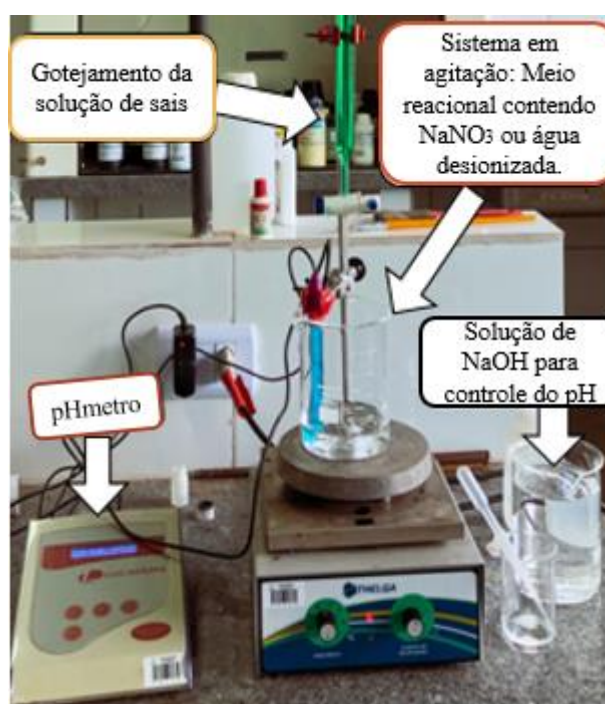
4.2 Síntese do HDL [Ni-Al-NO₃] pelo método de coprecipitação a pH constante

Na Síntese do HDL [Ni-Al-NO₃] pelo método de coprecipitação a pH constante, utilizou-se como metodologia a mesma empregada por Freitas (2017), adaptado de Feitknecht em 1933.

Para obtenção do HDL [Ni-Al-NO₃], os materiais foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$. Uma solução aquosa de 100 mL contendo 1 mol de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m= 14,54 g) e 0,5 mol de nitrato de alumínio

nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($m = 9,375 \text{ g}$), contendo os reagentes (cátions Ni^{2+} e Al^{3+} na razão molar 2:1), foi adicionada gota a gota à solução aquosa de nitrato de sódio NaNO_3 ($0,0625 \text{ mol L}^{-1}$) ($m = 0,2656 \text{ g}$) e/ou com água desionizada, contendo o ânion a ser intercalado. O HDL foi sintetizado com tais soluções para análise e comparações entre as duas sínteses. O pH foi mantido constante durante o processo por meio da adição controlada de uma solução alcalina de hidróxido de sódio NaOH (1 mol L^{-1}) (10 g), e sob vigorosa agitação à temperatura de $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 7 observa-se o aparato experimental utilizado para a síntese do HDL por coprecipitação a pH constante.

Figura 7 – Aparato experimental utilizado para a síntese do HDL por coprecipitação a pH constante

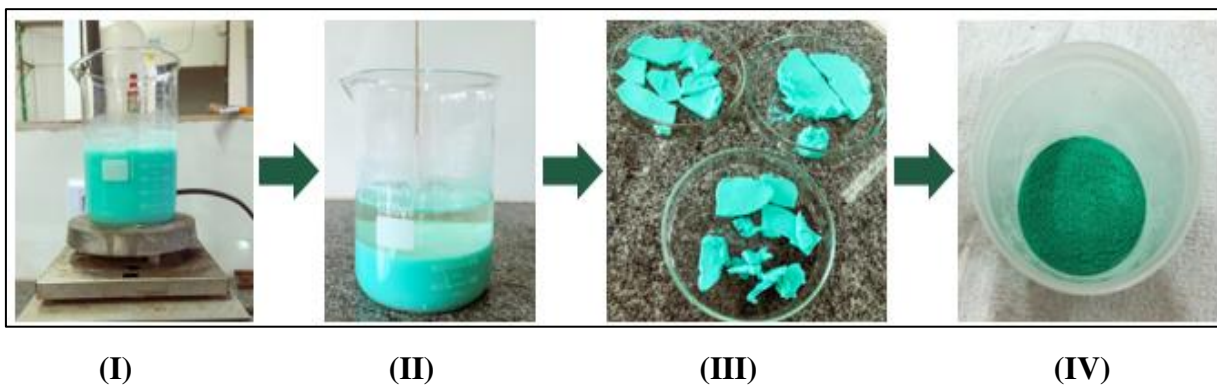


Fonte: A autora (2021).

Após a síntese, a dispersão foi mantida em agitação por cerca de 24 h, e deixada em repouso por 24 h. Em seguida, o precipitado obtido foi filtrado, lavado e seco a 60°C por 48 horas e macerado. O material final foi então peneirado em equipamento de análise granulométrica (malha 65 Tyler/Mesh) de abertura 212 nm, para padronizar o tamanho de partícula.

Observa-se na Figura 8 as imagens referentes às etapas da síntese simplificada para obtenção de um pó de HDL [Ni-Al-NO₃] com coprecipitação a pH constante, obtido após as etapas de agitação, repouso, filtragem e peneiração após a secagem e maceração.

Figura 8 – Sólido obtido após as etapas de agitação vigorosa, repouso, filtragem e peneiração após secagem e maceração. 1 – Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) Peneiração após secagem e maceração (IV) do HDL [Ni-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2021).

4.3 Caracterização do HDL [Ni-Al-NO₃]

4.3.1 Caracterização estrutural do HDL [Ni-Al-NO₃] por Difractometria de Raios X (DRX)

Um aparelho Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α e comprimento de onda de 1,5418 Å, com uma faixa de varredura (2θ) de 5 a 70 graus, velocidade de varredura de 1° min⁻¹, uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA, foi operado para obtenção dos padrões de difração de raio X do material. O equipamento está situado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-UFU).

4.3.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado o equipamento Shimadzu modelo SSX-550 Super Scan, manuseado a 10kV, no qual as amostras em pó foram colocadas em fita dupla face adesiva condutora e, antes das análises,

foi colocada cobertura de ouro 7nm de espessura sobre as amostras. A ampliação realizada foi de 10.000 e 25.000 vezes.

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

Para medidas de análises da área superficial do HDL [Ni-Al-NO₃], foi utilizado o equipamento NOVA 1000-Quantachrome. As amostras foram pré-tratadas a vácuo a 90 °C por 4 h, com finalidade de limpeza da superfície dos materiais, como da umidade e de outras substâncias. Essa análise tem por finalidade a caracterização da porosidade e da área da superfície dos sólidos porosos, usando o gás nitrogênio.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Foram realizadas as análises térmicas em equipamento Shimadzu DTG-60H simultaneous DTA-TG apparatus, a uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera de N₂, com um intervalo de aquecimento de 25°C até 900°C. A Análise Termogravimétrica (ATG) permite avaliar as mudanças nas propriedades associadas à decomposição, ou seja, a variação de massa da amostra do HDL em função da temperatura, verificando a perda de massa do material.

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Na espectroscopia de infravermelho do HDL [Ni-Al-NO₃] foi utilizado o equipamento espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer, na região entre 4000 e 500 cm⁻¹. As análises das amostras dos HDL foram feitas em estado sólido (em pó), com auxílio do Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

4.3.6 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) para o HDL [Ni-Al-NO₃]

Na determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para o adsorvente, os experimentos foram feitos em duplicata. Com o pH do PCZ foi calculado a primeira derivada da curva para a obtenção do ponto exato. Assim, 40 mg do adsorvente foi adicionado ao teste em alíquotas de

40 mL de uma solução aquosa de água destilada em diferentes valores de pH inicial, variando de 2 a 12 (REGALBUTO E ROBLES, 2004). O ajuste do pH foi feito com solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹ e com NaOH 0,1 mol L⁻¹ em 24 h de equilíbrio com agitação. O pH final das soluções foi medido. O pHP_{CZ} foi determinado pela média aritmética dos pontos e da 1ª derivada da curva construída do pH inicial versus pH final; logo, o pHP_{CZ} ocorre quando a carga superficial é nula.

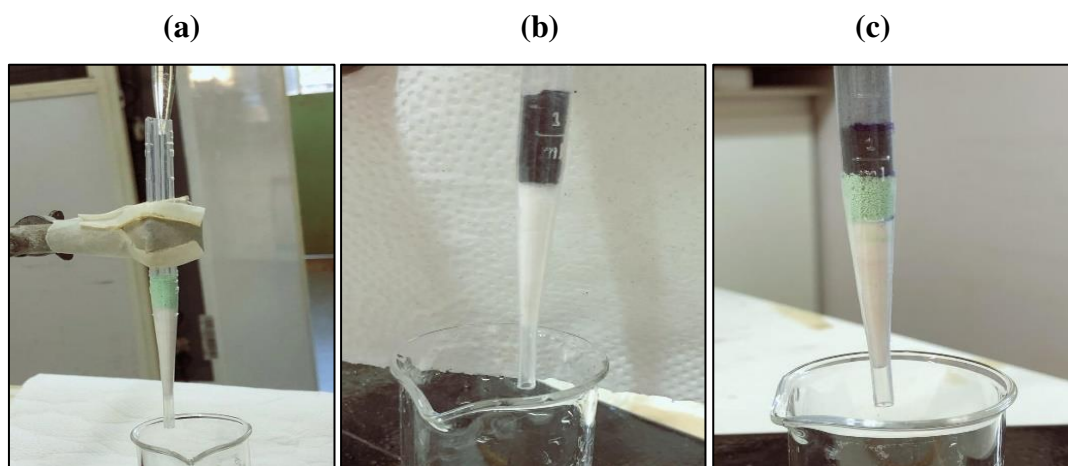
4.4 Preparo da solução adsorvato 2,4-D

Inicialmente, 500 mg de 2,4-D (98% de pureza) foram dissolvidos em 35 mL de metanol, pois o 2,4-D possui baixa solubilidade em água. Foram preparados 250 mL de solução estoque de 0,001 mol L⁻¹ de 2,4-D em metanol (massa molar: 221,04 g mol⁻¹) e em seguida foram realizadas as diluições com as seguintes concentrações: 0,03125 mmol L⁻¹, 0,125 mmol L⁻¹ e 0,5 mmol L⁻¹ (escolhidas levando em conta o fundo de escala do UV-vis) a partir dessa solução estoque.

4.5 Coluna de Leito Fixo

No estudo de adsorção em Leito Fixo, foram utilizadas três pipetas de plástico com 12 cm de altura e 0,8 cm de diâmetro, contendo massa de HDL de 0,40 g em uma delas, outra de carvão ativo com 0,56 g, e a última com os dois adsorventes de 0,48 g, os quais foram preenchidos até uma altura de 2 cm. Sobre a coluna, foi posicionada uma bureta de 25 mL contendo solução de 2,4-D na concentração de 0,5 mmol L⁻¹, para o gotejamento do adsorvato, de modo a passar de forma constante uma vazão de 0,27 mL min⁻¹. Abaixo da coluna estava posicionado um béquer para coleta do adsorbato após a passagem pela coluna. A concentração do adsorbato coletada no béquer foi analisada em um espectrofotômetro Shimadzu Visible Spectrophotometer – 1650DC a 290 nm, a cada 10 min para a coluna com apenas Carvão Ativo (totalizando em 160 min), a cada 18 min para o leito com HDL apenas (finalizando em 162 min) e a cada 30 min para os dois adsorventes juntos (cessando em 270 min), tempos referentes à curva de ruptura para cada adsorvente. A Figura 9 mostra as fotos da coluna de adsorção de Leito Fixo contendo algodão como base, e os adsorventes: **(a)** HDL, **(b)** C.A e **(c)** HDL com C.A.

Figura 9 – Foto da coluna de leito fixo usando uma pipeta plástica contendo algodão e 2 cm de altura preenchidos por cada adsorvente: Base de algodão (a) HDL (massa = 0,4078 g), (b) C.A. (massa = 0,5610 g) e (c) HDL + C.A (massa = 0,4844 g)



Fonte: A autora (2022).

4.5.1 Cálculo da Densidade de empacotamento

Para o cálculo da densidade de empacotamento utilizou-se uma pipeta de 10 mL, na qual foi adicionado o adsorvente até a medida de 2 mL (altura). Após isso, determinou-se a massa (m) do adsorvente, utilizando uma balança. O valor para densidade aparente do HDL C.A. e HDL + C.A. pode ser obtido por meio da Equação 12:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 12}$$

Onde: m é a massa de cada adsorvente;

V é o volume de cada adsorvente;

ρ é a densidade de empacotamento.

4.5.2 Cálculo da Porosidade do Leito (ϵ)

A porosidade do leito refere-se ao volume de espaços vazios dentro da coluna de leito fixo. Para o cálculo da porosidade média do leito, utiliza-se a Equação 13, e logo após, a Equação 14, descrita por Cossich (2001).

O volume de vazios é calculado por meio da equação:

$$V_V = \frac{m_{\text{água}}}{\rho} \quad \text{Equação 13}$$

Onde: V_V é o volume de vazios do leito (mL), $m_{\text{água}}$ a massa de água destilada colocada na área relativa ao adsorvente utilizado no leito (g), na altura de 2 cm, e ρ a densidade da água ($0,9975 \text{ g mL}^{-1}$) a uma temperatura de 23°C . Assim, a porosidade do leito é calculada pela Equação 14, na qual V_L refere-se ao volume do leito (cm^3).

$$\epsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad \text{Equação 14}$$

4.5.3 Taxa de Filtração (T_F)

A taxa de filtração (T_F) é calculada pela razão entre a vazão (Q) e a área de seção transversal (A) da coluna de leito fixo, sendo determinada a vazão média dos experimentos observando o tempo gasto para cada vez que passava a quantidade de 5 mL de soluto na coluna, a partir da primeira gota.

Então, calculou-se a taxa de filtração pela Equação 15. A área de seção transversal da coluna é medida pela área de uma circunferência e vale $0,496 \text{ cm}^2$.

$$TF = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação 15}$$

4.5.4 Volume tratado antes do Tempo de Ruptura (V_{tr})

Para o cálculo do Volume tratado antes do Tempo de Ruptura (V_{tr}) é necessário multiplicar a vazão (Q) pelo tempo de ruptura (T_r) em cada estudo. Assim, podem ser obtidos por meio da Equação 16, descrita a seguir:

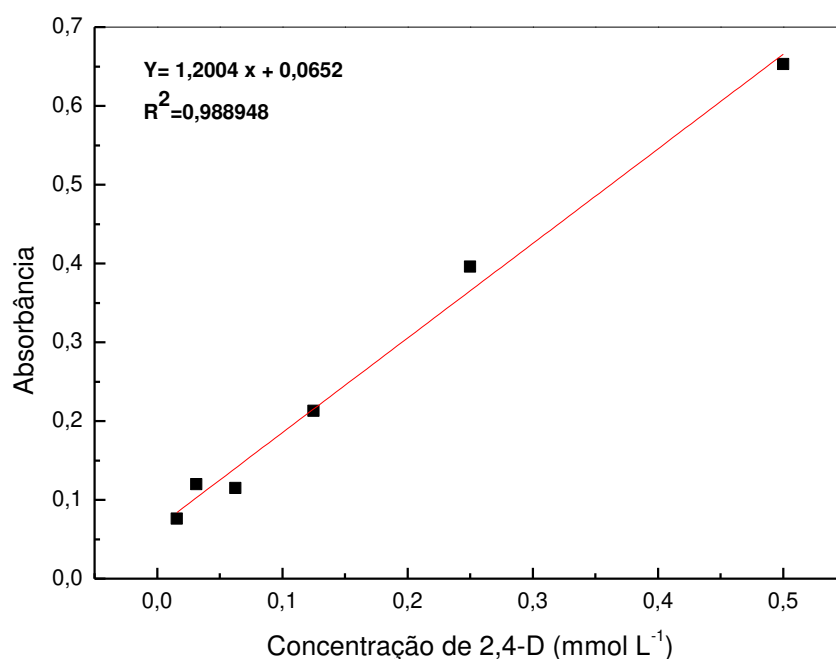
$$V_{tr} = Q \times Tr$$

Equação 16

4.6 Quantificação da taxa de adsorção do 2,4-D pelos adsorventes

Para a quantificação da taxa de adsorção do 2,4-D, construiu-se uma curva de calibração, a qual apresentou um comportamento linear na faixa de concentração de 0,01 a 0,5 mmol L⁻¹, com coeficiente de correlação (R²) de 0,98948. O gráfico da curva de calibração pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Curva de calibração do 2,4-D, na faixa de concentração 0,01 a 0,5 mmol L⁻¹



Fonte: A autora (2022).

4.7 Determinação do tempo de equilíbrio e Cinética de adsorção

Para determinar a adsorção do herbicida ao longo do tempo, foram utilizados erlenmeyers contendo 150 mg de HDL em contato com 50 mL de solução de diferentes concentrações do herbicida 2,4-D em diferentes tempos.

Foram definidas diferentes concentrações para 2,4-D, 0,5; 0,125 e 0,03125 mmol L⁻¹ devido à limitação do fundo de escala do espectrofotômetro. Logo, em uma mesa agitadora, foram mantidos os erlenmeyers com as soluções sob agitação de 200 rpm, em temperatura ambiente (298K), até o tempo de coleta previamente ajustados a pH 3,5. Foram empregados os tempos de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min.

Em seguida, cada alíquota das amostras coletadas foram centrifugadas a 5000 rpm e medidas em um espectrofotômetro UV-Vis, utilizando um comprimento de onda de 290 nm. Para investigar a cinética de adsorção dos contaminantes em HDL [Ni-Al-NO₃], em seguida, os dados foram ajustados aos modelos lineares de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem.

4.8 Isotermas de adsorção

Para as isotermas de adsorção utilizou-se erlenmeyers tampados contendo 50 mL de solução de 2,4-D nas concentrações 0,5; 0,125 e 0,03125 mmol L⁻¹. Essas concentrações iniciais foram aferidas em espectrofotômetro UV-Vis.

Assim, as soluções foram mantidas em contato com 150 mg HDL [Ni-Al-NO₃] sob agitação de 200 rpm por 50 min (tempo de equilíbrio) em pH 3,5. 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 absorvância em espectrofotômetro UV-Vis, em 290 nm.

4.9 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram escolhidos a partir dos dados das isotermas de adsorção, os quais foram submetidos a quatro temperaturas diferentes (298, 308, 318 e 328 K). Foram determinados três parâmetros termodinâmicos: variação da energia livre (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) de adsorção utilizando as Equações 9, 10 e 11.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

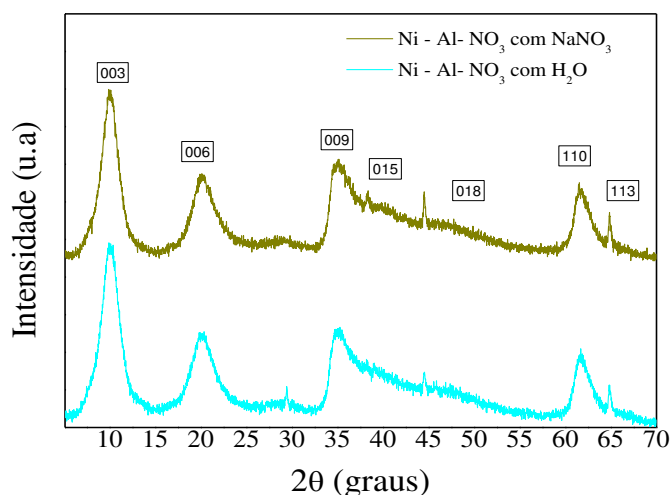
5.1 Caracterização do HDL [Ni-Al-NO₃]

5.1.1 Caracterização estrutural do HDL [Ni-Al-NO₃] por Difractometria de Raios X (DRX)

Na Figura 11 estão mostrados os difratogramas de raios X para HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com a adição das soluções, contendo os reagentes (cátions Ni²⁺ e Al³⁺ na razão molar 2:1), à solução aquosa de nitrato de sódio NaNO₃ (0,0625 mol L⁻¹) ou apenas à água desionizada, pelo método de pH constante de 8,0 ± 0,5.

Em ambos os DRX, observou-se a presença de picos de difração 2θ igual a 10.59°, 10.14°, 22.04°, 21.46° e 61.64°, 61.53°, 63.68°, 62.89° correspondentes às reflexões (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113) respectivamente, podendo ser comparadas à estrutura lamelar, de simetria romboédrica, grupo espacial R(-3)m, hexagonal, de acordo com a estrutura do tipo hidrotalcita, ficha cristalográfica número (JCPDS N°. 14-191). Portanto, concluiu-se que o aumento da força iônica pelo nitrato de sódio na síntese, não influenciou na obtenção da estrutura lamelar, pois os resultados das caracterizações foram semelhantes.

Figura 11- Difractograma de raios X do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água (H₂O) e com Nitrato de Sódio (NaNO₃), separadamente, por coprecipitação a pH constante 8,0 ± 0,5 e Difractograma de raios X do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água (H₂O) ou Nitrato de Sódio (NaNO₃)



Fonte: A autora (2021).

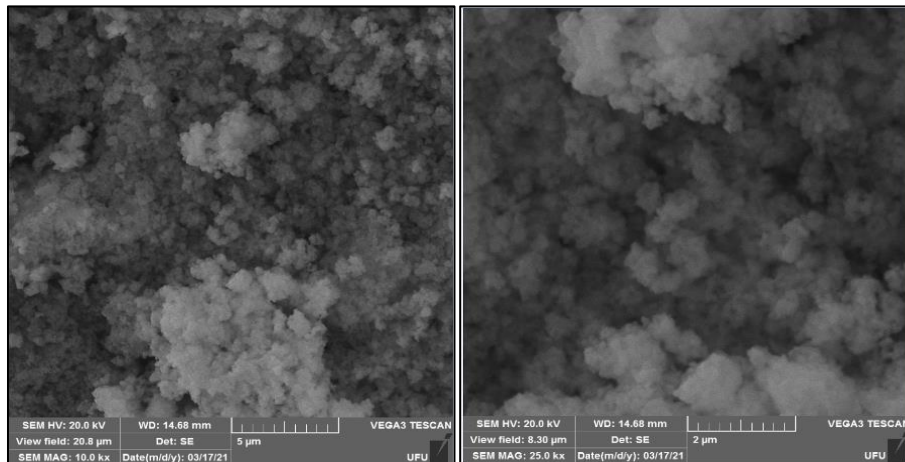
5.1.2 Caracterização morfológica do HDL [Ni-Al-NO₃] por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 12 e 13 (a) e (b), observa-se nas imagens de MEV do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água ou nitrato de sódio, a presença de partículas agregadas de tamanhos assimétricos com bordas arredondadas, semelhantes ao HDL obtido por Abdolmohammad-Zadeh *et al.* (2013) em seu trabalho.

Figura 12 - Imagens de MEV do HDL [Ni-Al-NO₃] com (H₂O) (a) com ampliação de 10 mil vezes (b) com ampliação de 25 mil vezes.

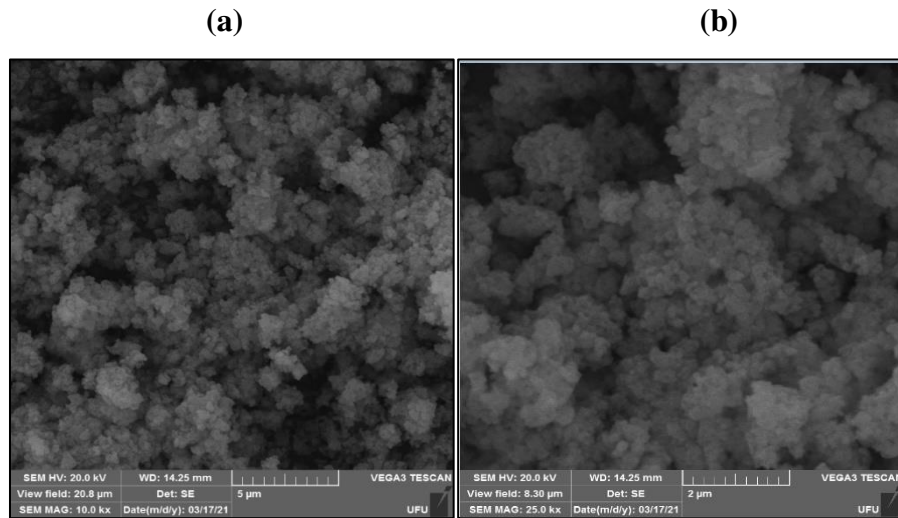
(a)

(b)



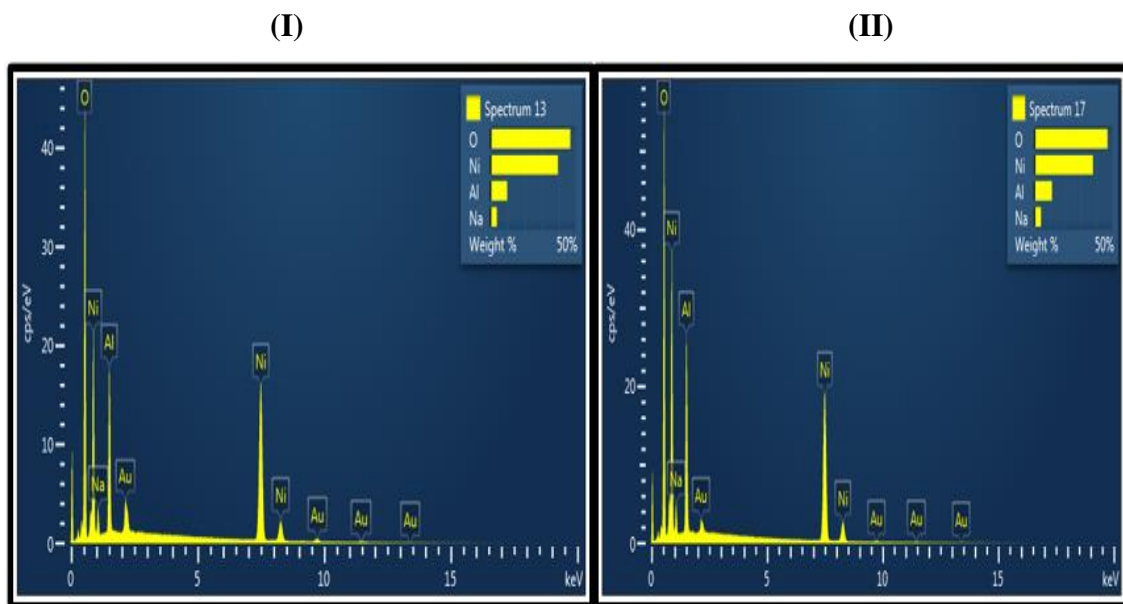
Fonte: a autora (2021).

Figura 13 - Imagens de MEV do HDL [Ni-Al-NO₃] com Nitrato de Sódio (NaNO₃), (a) com ampliação de dez mil vezes (b) com ampliação de vinte e cinco mil vezes.



Fonte: A autora (2021).

Figura 14 - EDS dos HDL sintetizados: (I) HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água; (II) HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com NaNO₃



Fonte: A autora (2022).

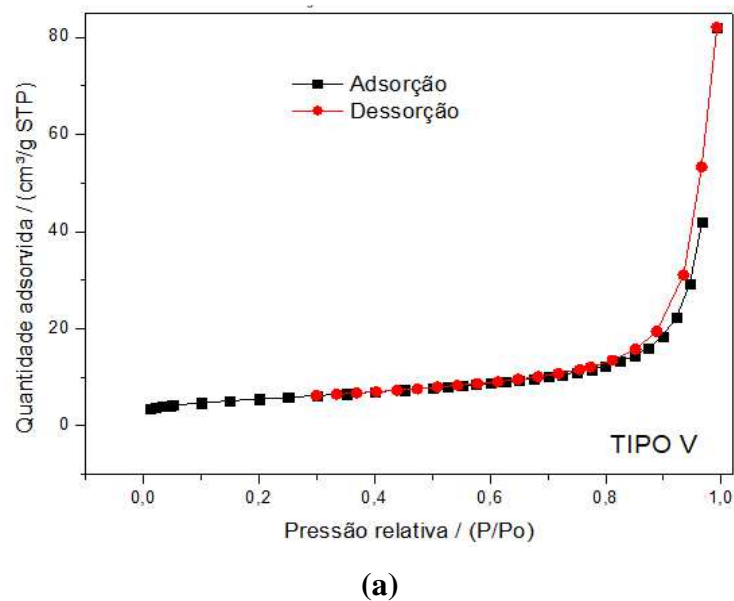
Os EDS, ilustrados na Figura 14, dos HDL sintetizados mostraram que todos os elementos químicos constituintes do HDL [Ni-Al-NO₃] foram detectados, demonstrando a eficácia da síntese pelo método de coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$, tanto na presença quanto na ausência de NaNO₃.

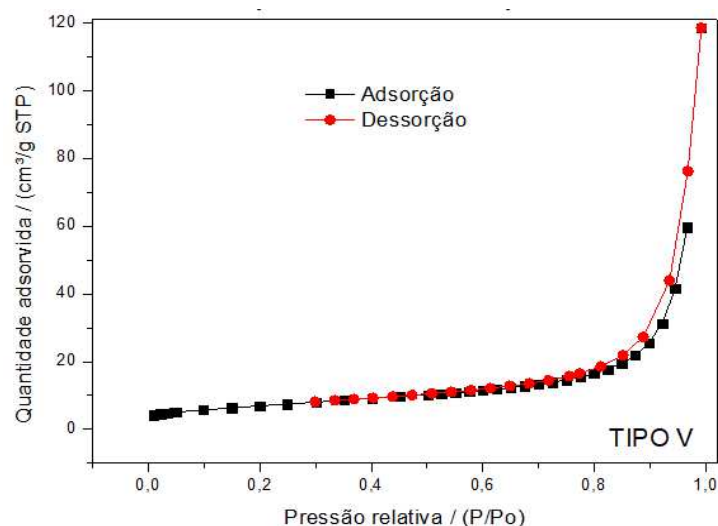
5.1.3 Determinação da área superficial específica do HDL [Ni-Al-NO₃] por B.E.T

Os perfis das isotermas dos HDL sintetizados estão de acordo com os obtidos para a isoterma tipo V atribuída às interações relativamente fracas entre o adsorvente e adsorvato. Essas isotermas são típicas de materiais mesoporosos (2 a 50 nm) com formação de multicamadas (KONG e ADIDHARMA, 2019).

O HDL de [Ni-Al-NO₃] (sintetizados com água ou nitrato de sódio) apresentaram histerese (onde as curvas de adsorção e dessorção não coincidem) do tipo H4, indicando materiais de poros estreitos tipo fenda, sendo a adsorção mais pronunciada em baixa pressão (p/p_0) associada ao preenchimento de microporos (abaixo de 2 nm) (NETO, 2020).

Figura 15 - Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N₂ na temperatura de -195,85 °C para os HDL: a) - [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água; b) - [Ni-Al-NO₃] sintetizado com NaNO₃.





(b)

Fonte: A autora (2022).

Tabela 1 - Valores de área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros dos HDL sintetizados

HDL	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	VOLUME dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)	Referências
[Ni-Al-NO ₃]	58,114	0,118	7,405	Lesbani <i>et al.</i> (2020)
[Ni-Al-NO ₃]	18,79	0,109	23,19	A autora (2022)
Sintetizado com água				
[Ni-Al-NO ₃]	24,94	0,016	25,09	A autora (2022)
Sintetizado com NaNO ₃				

Fonte: A autora (2021).

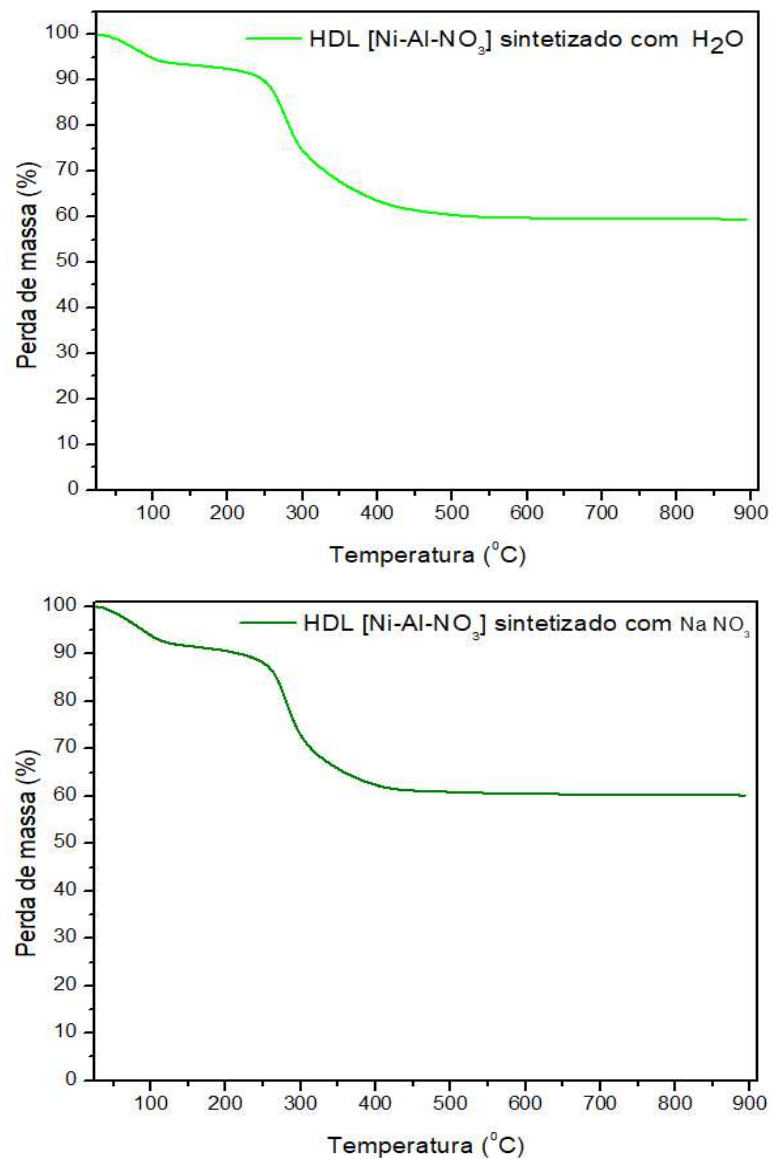
Na Tabela 1, nota-se que os valores dos tamanhos médios dos poros dos HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizados foram maiores do que os obtidos por Lesbani et al. (2020). Em virtude disso, os valores de área superficial dos HDL sintetizados foram inferiores aos obtidos pelos mesmos autores da literatura. Isto decorreu dos parâmetros de síntese: pH 10, concentração dos reagentes (nitrato de níquel (II) 0,3 M e nitrato de alumínio (III) 0,1 M), temperatura 17 °C sob fluxos de nitrogênio, utilizados no estudo de Lesbani et al. (2020), o que refletiu nas propriedades

diferentes dos HDL obtidos, como a área superficial, o volume dos poros e o diâmetro médio dos poros.

5.1.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Na análise Termogravimétrica (ATG), investigou-se a variação da perda de massa de uma amostra em função da temperatura. Na Figura 16 estão mostrados os resultados das curvas termogravimétricas dos HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizados com água e com NaNO₃.

Figura 16 - Curvas termogravimétricas dos HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizados com água ou NaNO₃



Fonte: A autora (2022).

Na ATG dos HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizados com água e nitrato de sódio mostrou-se que existem três estágios de perda de massa, sendo que o primeiro estágio da degradação térmica ocorreu à temperatura de até 210 °C devido à eliminação de umidade. A perda de massa nesta fase foi muito baixa. Nas temperaturas entre 210°C e 410°C, uma segunda degradação foi detectada devido à decomposição de parte do ânion intercalado e das hidroxilas do HDL. Por último, há uma terceira perda de massa que se estende até a curva final em 900°C, indicando a destruição da estrutura lamelar e observa-se também a presença de resíduo resultante da formação de óxido misto de Ni e Al (MUHAMMAD et al., 2021; GOUVEIA et al., 2020). Na tabela 2 observa-se a porcentagem de perda de massa ocorrida em cada etapa do processo para o HDL sintetizado com água e com nitrato de sódio (NaNO₃).

Tabela 2 - Porcentagem de perda de massa ocorrida em cada etapa para cada HDL sintetizado

HDL	Resíduo			
	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	(óxido misto)
[Ni-Al-NO₃] sintetizados com água	7,5%	30,2%	3,4%	58,9%
[Ni-Al-NO₃] sintetizados com NaNO₃	9%	28%	3,1%	59,9%

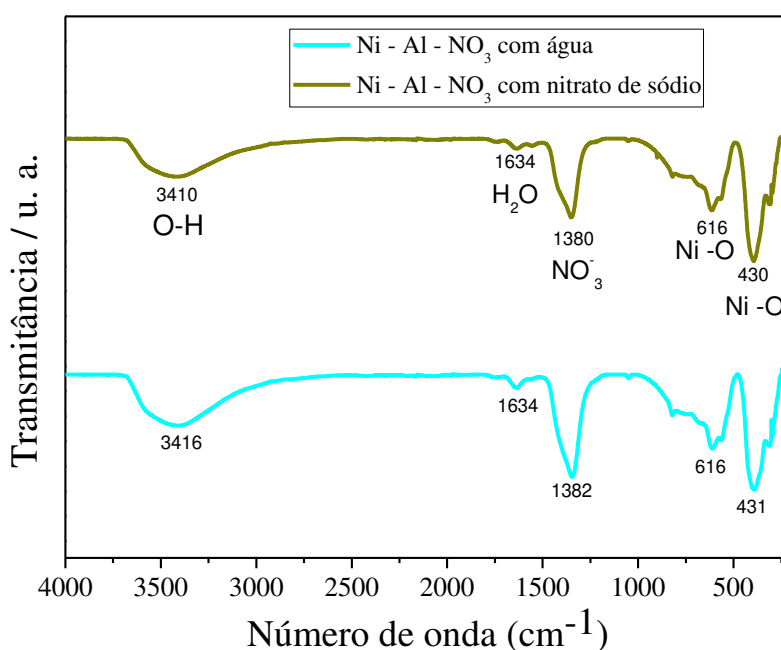
Fonte: A autora (2022).

5.1.5 Espectrofotometria do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

A Figura 17 ilustra a Espectrofotometria no infravermelho do HDL [Ni-Al-NO₃] com água (H₂O) e com o Nitrato de Sódio (NaNO₃), antes do estudo de adsorção do 2,4-D. A banda de absorção em torno de 3410 cm⁻¹ e 3416 cm⁻¹, mostrado no espectro de IV-TF dos HDL, está relacionada à vibração de estiramento dos grupos hidroxila das camadas de HDL e das moléculas de água entre as camadas e o modo de flexão das moléculas de água é responsável pela banda fraca em 1634 cm⁻¹. As bandas com o pico máximo em 1380 cm⁻¹ e 1382 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de NO₃⁻, presentes nas lamelas do HDL sintetizado. As bandas presentes

entre 800 e 430 cm^{-1} estão associadas aos modos de alongamento M–O e às vibrações de estiramento Metal-Oxigênio-Metal (M–O–M) da ligação de Ni-O ou Al-O nos HDL (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH et al., 2013).

Figura 17 - Espectros na região do Infravermelho do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água deionizada e HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com NaNO₃.



Fonte: A autora (2021).

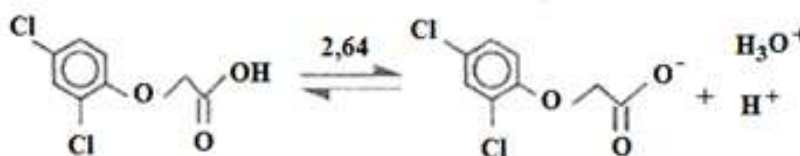
5.1.6 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto zero de carga ocorre na faixa onde há um equilíbrio entre as cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente para que se identifique o pH adequado para os testes de adsorção. Quando o pH é menor do que o pH_{PCZ}, a superfície das partículas é carregada positivamente, e para pH acima do pH_{PCZ}, a superfície será carregada negativamente (PECO, 2020). Assim, pela determinação do pH no ponto de carga zero, constata-se onde o HDL apresenta um comportamento catiônico ou aniônico.

Na Figura 18 está mostrada a equação da reação em equilíbrio do herbicida 2,4-D, na qual percebe-se que, em pH acima de 2,64, há 50% das espécies ionizadas (Forma aniônica) e em valores abaixo as moléculas não estão ionizadas (AMARANTE et al., 2002).

Tendo isso em vista, a eficácia do processo de adsorção será obtida quando o herbicida 2,4-D possuir um comportamento aniônico (pH maior do que o pKa do 2,4-D) (Figura 18) e o adsorvente HDL [Ni-Al-NO₃] um comportamento catiônico (pH menor pH_{pcz}) (Figura 19).

Figura 18 - Reação de ionização do herbicida 2,4-D

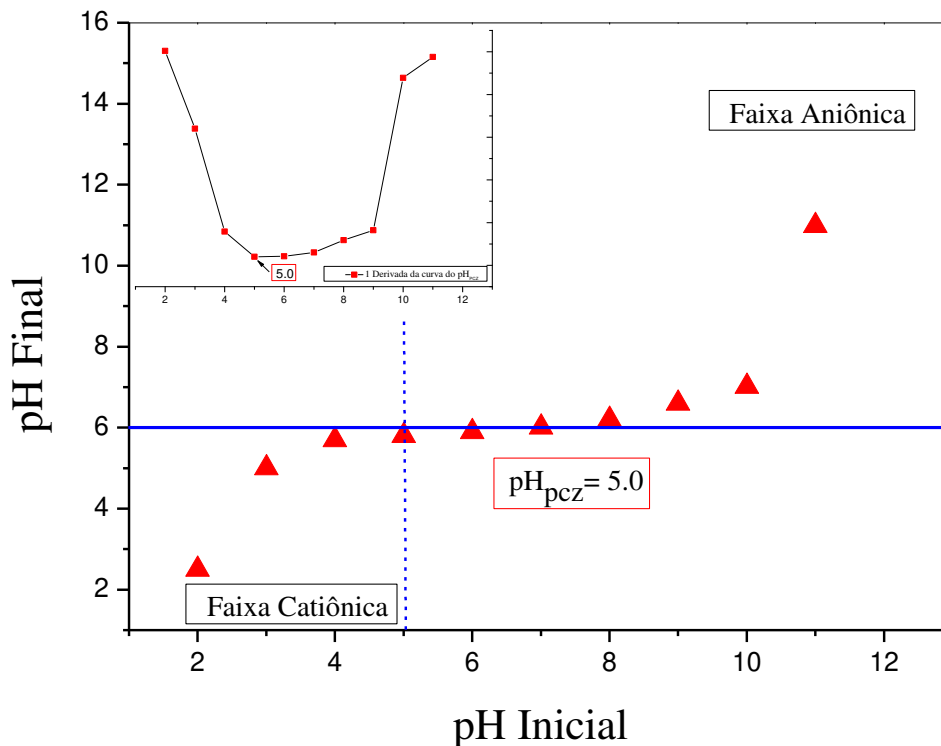


Fonte: Amarante Junior *et al.* (2002)

A partir da Figura 19, foi determinado o valor do pH_{PCZ} do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água (ausência de NaNO₃) e o pH_{PCZ} encontrado foi de 5,0. Nos valores de pH abaixo do pH_{PCZ}, a superfície dos sítios ativos estarão protonadas, ou seja, com cargas positivas (forma catiônica) e acima desse valor, com cargas negativas (forma aniônica).

Desta maneira, o estudo de adsorção do herbicida foi realizado em pH 3,5 no qual a molécula de 2,4-D encontra-se ionizada em uma quantidade maior, pois este pH é maior do que o seu pKa (2,64) e, assim, obtêm-se maior eficácia no processo de adsorção.

Figura 19 - Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Ni-Al-NO₃] com H₂O (ausência de NaNO₃)



Fonte: A autora (2022).

5.2 Estudo de adsorção em leito fixo

Para o estudo de adsorção, foi utilizado apenas o HDL sintetizado com água (ausência de NaNO₃), por apresentar semelhanças em relação à morfologia, estrutura lamelar e estabilidade térmica em relação ao HDL sintetizado com nitrato de sódio.

5.2.1 Tempo de Residência

O tempo de residência seria o necessário para a solução atravessar a coluna, ou seja, o tempo para a primeira gota. A concentração utilizada nesse estudo foi de 0,5 mmol L⁻¹ da solução de 2,4-D. Os tempos de residência podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Tempo de residência na concentração da Solução de 2,4-D a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$

Tempos de Residência (s)	
C.A.	33
HDL	85
C.A. + HDL	162

Fonte: A autora (2022).

Os testes de tempo de residência foram feitos em triplicata, no qual foram determinados para cada uma das colunas de C.A, C.A + HDL e apenas HDL. O tempo de residência do 2,4-D foi maior para HDL em comparação ao C.A., mostrando uma interação do adsorbato de forma mais efetiva com o adsorvente de HDL. Esse efeito se refletiu também no tempo de residência na coluna contendo os dois adsorventes que foi de 162 s para o surgimento da primeira gota da solução do 2,4-D.

5.2.2 Curvas de Ruptura

Os testes de obtenção das curvas de ruptura foram realizados em duplicata, a partir da coleta de amostras da solução após a passagem pela coluna de leito fixo. Os valores de absorvância foram obtidos por meio da média dos resultados analisados no espectrofotômetro. Na Tabela 4 encontram-se os valores de absorvância obtidos referentes à passagem da solução de 2,4-D $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ao longo do tempo através da coluna empacotada somente com CA, HDL e HDL + CA, respectivamente.

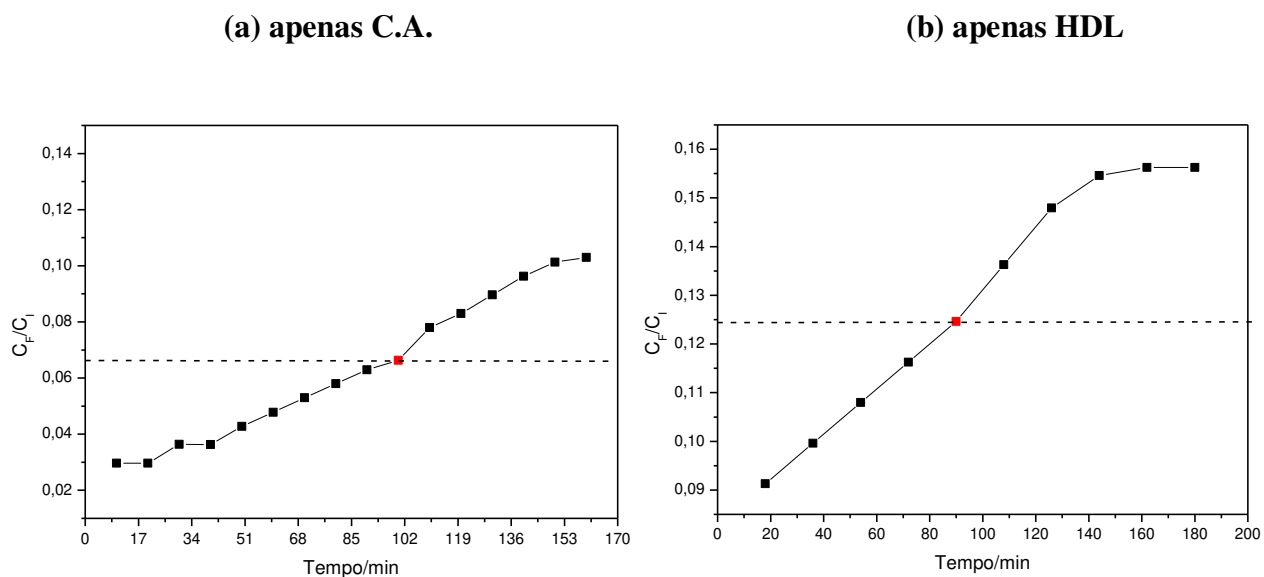
Tabela 4 - Absorbância para apenas C.A, apenas HDL e C.A + HDL 0,5 mmol L⁻¹, respectivamente

APENAS C.A NA CONCENTRAÇÃO 0,5 mmol L ⁻¹			APENAS HDL NA CONCENTRAÇÃO 0,5 mmol L ⁻¹			C.A + HDL NA CONCENTRAÇÃO 0,5 mmol L ⁻¹					
Tempo (min)	Absorbância		Média	Tempo (min)	Absorbância		Média	Tempo (min)	Absorbância		Média
10	0,083	0,083	0,083	18	0,121	0,119	0,120	30	0,082	0,082	0,082
20	0,084	0,082	0,083	36	0,125	0,126	0,125	60	0,082	0,084	0,083
30	0,086	0,087	0,086	54	0,130	0,131	0,130	90	0,086	0,088	0,087
40	0,087	0,088	0,087	72	0,134	0,136	0,135	120	0,087	0,090	0,088
50	0,090	0,092	0,091	90	0,139	0,142	0,140	150	0,091	0,093	0,092
60	0,094	0,094	0,094	108	0,146	0,148	0,147	180	0,102	0,101	0,101
70	0,097	0,098	0,097	126	0,153	0,156	0,154	210	0,103	0,105	0,104
80	0,099	0,102	0,100	144	0,159	0,158	0,158	240	0,129	0,131	0,130
90	0,102	0,104	0,103	162	0,159	0,159	0,159	270	0,131	0,131	0,131
100	0,106	0,105	0,105								
110	0,110	0,115	0,112								
120	0,115	0,116	0,115								
130	0,118	0,120	0,119								
140	0,122	0,125	0,123								
150	0,127	0,126	0,126								
160	0,127	0,127	0,127								

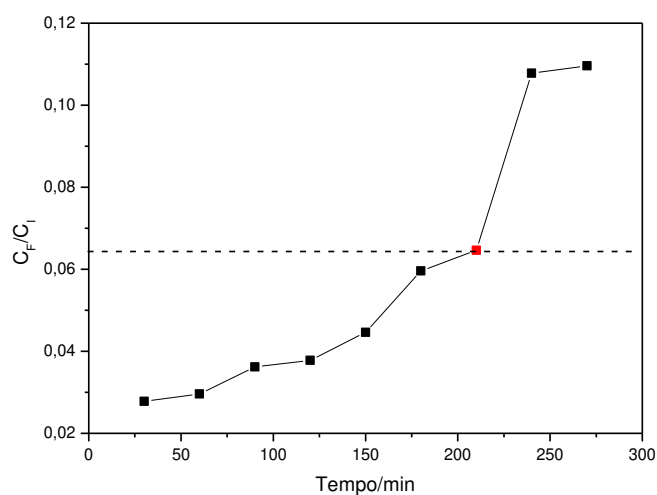
Fonte: A autora (2022).

A partir dos valores de absorbância obtidos juntamente com a curva de calibração, pode-se determinar a concentração final de 2,4-D para cada tempo. A partir disso, obtém-se a curva de ruptura (C_F/C_I) em função do tempo (min), conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Curvas de ruptura para concentração $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$: (a) apenas C.A. (b) apenas HDL (c) C.A. com HDL.



(c) C.A. com HDL.



Fonte: A autora (2022).

O movimento progressivo da adsorção ao longo da coluna é observado nas curvas de ruptura acima, do qual observa-se que os pontos de ruptura (ponto vermelho) são atingidos quando a coluna de adsorção começa a saturar e inicia-se um crescimento abrupto da concentração e, conseqüentemente, voltando aos valores iniciais. Na Figura 20 (a) apenas C.A.

nota-se que no ponto de tempo de 100 min atinge-se o ponto de ruptura e inicia-se o crescimento da curva. No leito, Figura 20 (b) apenas com HDL, observa-se a saturação no tempo de 90 min, já para o leito Figura 20 (c) C.A. com HDL, nota-se o ponto de ruptura em 210 min, demonstrando um maior tempo para a saturação, com a utilização dos dois adsorventes. O ponto de exaustão não foi obtido, pois em nenhuma análise a concentração final atingiu valores próximos de 95% da inicial.

Muhammad M. Khan et al. (2021), em seus estudos similar de adsorção para o ácido 2,4-D, utilizaram como adsorvente o composto de polipirrol com biomassa celulósica de bagaço de cana-de-açúcar, e uma coluna de leito fixo na altura de 2 cm, atingiu-se a curva de ruptura em um tempo de 90 min para polipirrol com bagaço de cana-de-açúcar e de 55 min para a coluna com apenas bagaço de cana-de-açúcar. Pode-se observar que o leito com os dois adsorventes atinge a curva de ruptura na mesma quantidade de tempo do leito apenas com HDL do estudo em questão. Verifica-se, então, ser um adsorvente favorável.

Para o volume tratado antes do tempo de ruptura (V_{tr}) pela Equação 7, os valores obtidos para a coluna utilizando apenas carvão ativado foram de 27,7 mL, e para o leito com HDL de 24,93 mL e ambos adsorventes, 58,17 mL. Observa-se que os dois adsorventes juntos na coluna aumentam a eficácia do volume tratado antes da ocorrência do tempo de ruptura, ou seja, nesta coluna demorou mais para ocorrer a saturação da superfície dos adsorventes pelo adsorbato.

5.2.3 Percentual de Remoção do 2,4-D e suas respectivas capacidades adsortivas

A partir da equação 7, foi possível calcular a taxa percentual de Remoção do 2,4-D e suas respectivas capacidades adsortivas em apenas C.A, apenas HDL e C.A + HDL. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 05, 06 e 07, com os dados referentes também ao tempo (min), a concentração inicial e final (mmol L^{-1}) do herbicida.

$$\% \text{ Remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

C_i : Concentração inicial;

C_f : Concentração final.

O cálculo para a capacidade adsortiva pode ser obtido pela equação 8:

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

q: capacidade de adsorção;

C_o: concentração inicial do adsorvato;

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio;

V: volume da solução;

m: massa do adsorvente.

Tabela 5 - Porcentagens de remoção do 2,4-D 0,5 mmol L⁻¹ para C.A. a pH 3,5, temperatura 21°C, massa: C.A = 0,5655 g, com uma vazão de 0,5 mL min⁻¹ pela coluna de leito fixo.

Tempo (min)	Concentração inicial (mmol L ⁻¹)	Concentração final (mmol L ⁻¹)	Remoção do 2,4-D (%)	Capacidade Adsorptiva (mg g ⁻¹)	Desvio Padrão
10		0,0148	94,07	18,96	0,1632
20		0,0148	94,07	18,96	0,1683
30		0,0173	96,54	18,86	0,1827
40		0,0181	96,38	18,83	0,1582
50		0,0214	95,72	18,70	0,1728
60		0,0239	95,22	18,60	0,1549
70		0,0264	94,72	18,51	0,1102
80		0,0289	94,22	18,41	0,1539
90	0,5	0,0314	93,72	18,31	0,1734
100		0,0331	93,38	18,24	0,1715
110		0,0389	92,22	18,02	0,1836
120		0,0414	91,72	17,92	0,1456
130		0,0448	91,04	17,79	0,1022
140		0,0481	90,38	17,66	0,1026
150		0,0506	89,88	17,56	0,1034
160		0,0514	89,72	17,53	0,1057

Fonte: A autora (2022).

Tabela 6 - Porcentagens de remoção do 2,4-D 0,5 mmol L⁻¹ para HDL a pH 3,5, temperatura 21°C, massa: HDL= 0,4078g, com uma vazão de 0,277 mL min⁻¹ pela coluna de leito fixo.

Tempo (min)	Concentração inicial (mmol L⁻¹)	Concentração final (mmol L⁻¹)	Remoção do 2,4-D (%)	Capacidade Adsorptiva (mg g⁻¹)	Desvio Padrão
18		0,0456	90,88	24,62	0,0145
36		0,0498	90,04	24,40	0,0533
54		0,0539	89,22	24,17	0,0237
72		0,0581	88,38	23,95	0,0839
90	0,5	0,0623	87,54	23,72	0,0823
108		0,0681	86,38	23,41	0,0375
126		0,0739	85,22	23,09	0,0293
144		0,0773	84,54	22,91	0,0264
162		0,0781	84,38	22,86	0,0345

Fonte: A autora (2022).

Tabela 7 - Porcentagens de remoção do 2,4-D 0,5 mmol L⁻¹ para C.A. + HDL a pH 3,5, temperatura ±21°C e massa C.A + HDL = 0,4883g, com uma vazão de 0,166 mL min⁻¹ pela coluna de leito fixo.

Tempo (min)	Concentração inicial (mmol L⁻¹)	Concentração final (mmol L⁻¹)	Remoção do 2,4-D (%)	Capacidade Adsorptiva (mg g⁻¹)	Desvio Padrão
30		0,0139	97,22	22,00	0,0325
60		0,0148	97,04	21,96	0,0215
90		0,0181	96,38	21,81	0,0264
120		0,0189	96,22	21,77	0,0437
150	0,5	0,0223	95,54	21,62	0,0238
180		0,0298	94,04	21,28	0,0132
210		0,0323	93,54	21,17	0,0197
240		0,0539	89,22	20,19	0,0133
270		0,0548	89,04	20,15	0,0146

Fonte: A autora (2022).

Nas Tabelas 5, 6 e 7 nota-se que, apesar do percentual de remoção ter sido maior na coluna de leito fixo com o adsorvente de C.A. + HDL (juntos), os valores das capacidades adsorptivas na coluna com apenas HDL foram superiores aos obtidos pela coluna com apenas C.A. e C.A. + HDL. Para o estudo foi utilizada uma massa de 0,5655g de C.A., 0,4078 g para o HDL e de 0,4883 para C.A. + HDL. Então, mesmo utilizando uma massa menor de adsorvente, o HDL apresentou uma capacidade adsorptiva (24,40 mg de adsorvato/g de adsorvente após 36 min) maior do que obtida por C.A. (18,86 mg de adsorvato/g de adsorvente após 30 min) e para o C.A. + HDL (22,0 mg de adsorvato/g de adsorvente após 30 min), em que se percebe que o adsorvente que possui a menor capacidade adsorptiva determina a cinética de adsorção do adsorbato.

Silva (2019), também do nosso grupo de pesquisa, concluiu que, apesar do percentual de remoção ter sido maior quando se utilizou o C.A. + HDL [Co-Al-Cl] 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 pela coluna contendo o C.A. + HDL. Portanto, comprova-se que o adsorvente de menor capacidade adsorptiva limita o processo de adsorção.

Muhammad et al. (2021) em seus estudos, utilizando materiais compósitos à base de polipirrol (pH 3,0; T=298K) e bagaço de cana-de-açúcar (pH 3,0; T=298K) para adsorção do 2,4-D em coluna de leito fixo, constataram que as capacidades adsorptivas de cana-de-açúcar e cana-de-açúcar mais polipirrol foram 6,1 e 8,63 (mg g⁻¹), respectivamente. Portanto, os resultados obtidos das capacidades adsorptivas do HDL [Ni-Al-NO₃] são promissores.

Na tabela 8 consta a caracterização do leito dos adsorventes da coluna com altura do leito, massas dos adsorventes utilizadas, volume do leito e densidade de empacotamento e porosidade do leito, para a coluna com apenas C.A., apenas HDL e C.A.+ HDL.

Tabela 8 – Caracterização do leito dos adsorventes da coluna

Parâmetros	Resultados		
	C.A.	HDL	C.A. + HDL
<i>h</i> Altura do leito (cm)	2	2	2
<i>m</i> Massa de adsorvente (g)	0,5610	0,4078	0,4844
<i>V_L</i> Volume do leito (cm ⁻³)	0,992	0,992	0,992
ρ_L Densidade de empacotamento (g cm ⁻³)	0,5655	0,4110	0,4883
<i>Q</i> Vazão (mL min ⁻¹)	0,5	0,277	0,166
<i>TF</i> Taxa de Filtração (cm min ⁻¹)	1,0080	0,5584	0,3346
<i>V_{tr}</i> Volume tratado antes do Tempo de Ruptura (mL)	27,7	24,93	58,17

Fonte: A autora (2022).

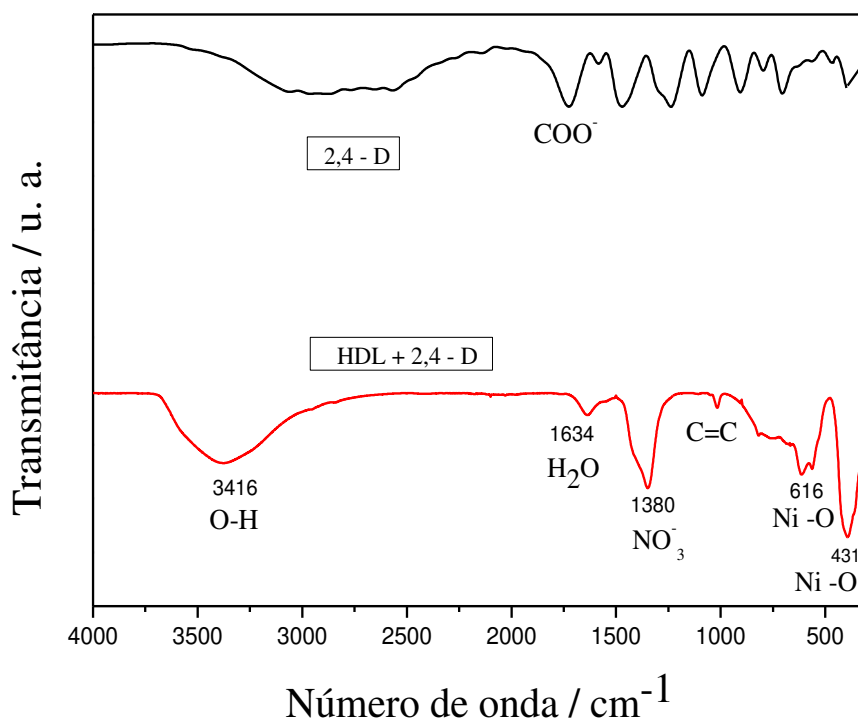
A densidade de empacotamento foi calculada pela equação 2 e a porosidade do leito pela equação 4. Verifica-se que a densidade de empacotamento para o carvão é de 0,5655 g cm⁻³. Valores reportados por outros autores de 0,25 g cm⁻³ (CÂNDIDO, 2019) e de 0,399 g cm⁻³, por Silva (2019), indicam uma alta densidade do carvão ativado em estudo. Silva (2019) constatou para o HDL [Co-Al-Cl], com condições de síntese similar ao HDL em pesquisa, um valor de densidade de empacotamento de 1,167 g cm⁻³, valor superior à densidade de empacotamento do HDL [Ni-Al-NO₃].

O valor obtido para a porosidade do leito apresentado na tabela 8 foi de 0,933 ou 93,3%, comparando com os resultados de Peruzzo (2003) em seu estudo de adsorção de corantes com carvão ativo, segundo o qual obteve porosidade do leito de 0,71 a 0,73, indicando, assim, uma alta porosidade dos adsorventes investigados, ou seja, há um favorecimento da transferência de massa do adsorvato para o adsorvente, aumentando a eficácia do processo de adsorção.

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) para o herbicida 2,4 – D, do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água, e o HDL com o 2,4-D após os testes de adsorção

A figura 21 mostra o espectro na região do infravermelho do herbicida 2,4 – D e do HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água com o 2,4-D após os testes de adsorção. O herbicida 2,4-D, sendo um ácido forte, encontrar-se-á em sua forma aniônica em soluções com pH acima de 2,64 (a solução em estudo apresenta pH 3,5). Na amostra de HDL com o 2,4-D adsorvido, observa-se uma banda em 1002 cm⁻¹ correspondente às vibrações da ligação C=C do anel aromático do 2,4-D com uma possível sobreposição à vibração de formação angular das moléculas de água δ (H₂O) presentes no espaço interlamelar do HDL. Essa banda também foi registrada por Plavlovic e colaboradores (2005).

Figura 21 - Espectros na região do Infravermelho para herbicida 2,4 – D e para o HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado com água com o 2,4-D após os testes de adsorção



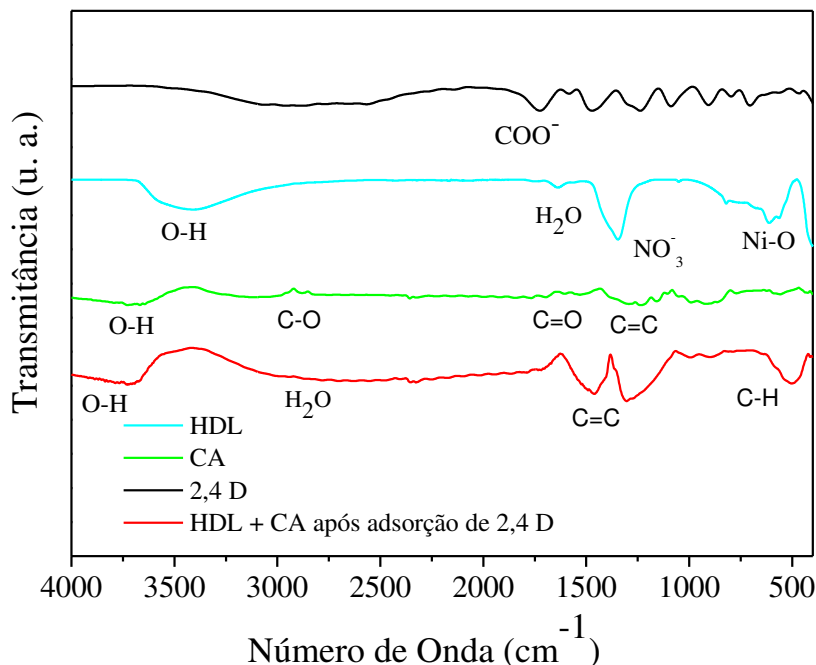
Fonte: A autora (2022).

Na Figura 22 verificam-se os espectros na região do Infravermelho para o HDL [Ni-Al-NO₃], para o carvão ativado, 2,4-D e HDL [Ni-Al-NO₃] mais carvão ativado com o 2,4-D após os testes de adsorção. Para o HDL [Ni-Al-NO₃], as bandas de absorção em torno de 3044 cm⁻¹ e 3678 cm⁻¹ estão relacionadas à vibração de estiramento dos grupos hidroxila das camadas de HDL e das moléculas de água entre as camadas, sendo o modo de flexão das moléculas de água responsável pela banda fraca em 1646 cm⁻¹. As bandas com o pico máximo em 1380 cm⁻¹ e 1382 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de NO₃⁻ presentes nas lamelas do HDL sintetizado. As bandas entre 800 e 430 cm⁻¹ estão associadas aos modos de alongamento M–O e às vibrações de estiramento Metal-Oxigênio-Metal (M–O–M) da ligação de Ni–O ou Al–O nos HDL (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH et al, 2013).

No espectros na região do Infravermelho obtido para o carvão ativado, podemos observar a diferentes tipos de grupos funcionais. As bandas em 3752,15 cm⁻¹ estão relacionadas às ligações hidroxilas (OH). A banda em 1658,50 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento forte (C=O), e entre as bandas de 1131,76 e 1464,39 cm⁻¹ estão associadas ao estiramento simétrico da ligação C=C de anéis aromáticos presentes em compostos carbonáceos (SILVERSTEIN et al., 2007; GOMEZ-SERRANO et al., 1999).

Os dados obtidos e analisados quanto ao FTIR apresentam vários picos de adsorção para o HDL [Ni-Al-NO₃] mais carvão ativado com o 2,4-D, em que na banda de 3728,95 cm⁻¹ indica a vibração de estiramento dos grupos hidroxila (OH). Em 2345,75 cm⁻¹ está relacionado ao modo de flexão das moléculas de água (H₂O), as bandas entre 1632,40 e 1130,74 cm⁻¹ estão associadas à ligação C=C do anel aromático do herbicida 2,4-D, e em 962,55 cm⁻¹ ligação C-H. A característica de coordenação é evidenciada pela presença de vibrações de ligações assimétricas (1845,62 cm⁻¹) e simétricas intensas (1628,14 cm⁻¹) atribuídas aos íons carboxilatos (COO⁻) das espécies de 2,4-D ionizados.

Figura 22 - Espectros na região do Infravermelho para o HDL [Ni-Al-NO₃], carvão ativado, 2,4- D e HDL [Ni-Al-NO₃] mais carvão ativado após os testes de adsorção com o 2,4-D



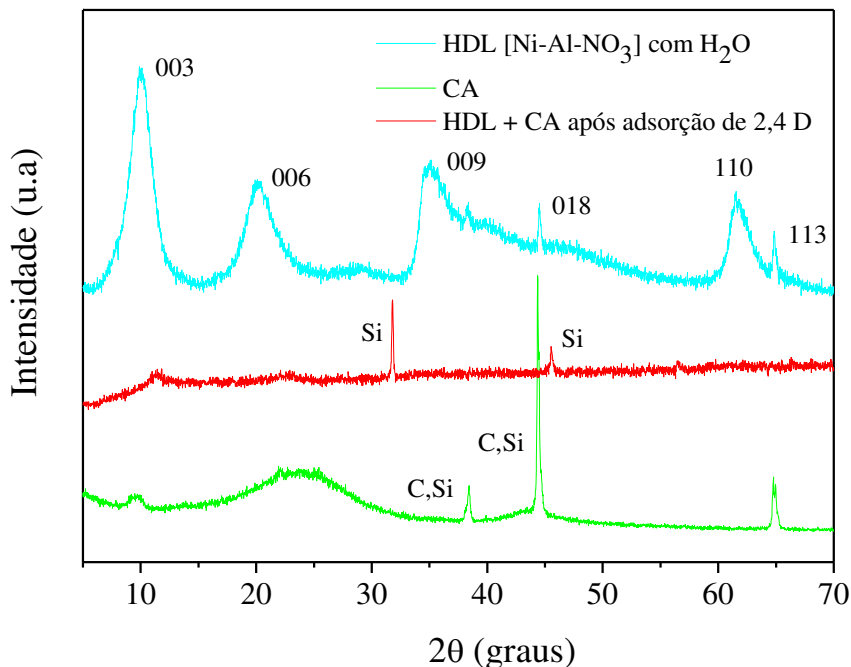
Fonte: A autora (2022).

5.4 Difratoograma de raios X dos adsorventes, após estudo de adsorção

O DRX obtido para o HDL [Ni-Al-NO₃] mostrado na Figura apresentou picos de difração correspondentes às reflexões (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113) respectivamente, podendo ser comparadas à estrutura lamelar, de simetria romboédrica, grupo espacial R(-3)m, hexagonal, de acordo com a estrutura do tipo hidrotalcita, ficha cristalográfica número (JCPDS N°. 14-191).

Para a amostra de carvão ativado, foram identificados picos em 38,3° e 44,5°, correspondentes ao plano de carbono e silício. Para o Difratoograma de raios X do carvão ativado mais HDL [Ni-Al-NO₃] com 2,4 – D após testes de adsorção (Figura 23), foram constatados picos de difração em 31,6° e em 45,3°, relacionados ao silício, que, de acordo com Boudou et al. (2014), podem estar relacionados à presença de cristobalita desordenada e também à presença de carbonos compostos de grupos de pequenos fragmentos de planos de grafeno acrescentados a carbono desorganizado.

Figura 23 - Difratoograma de raios X para o HDL [Ni-Al-NO₃] (antes da adsorção), carvão ativado, e carvão ativado mais HDL [Ni-Al-NO₃] com 2,4 – D após testes de adsorção

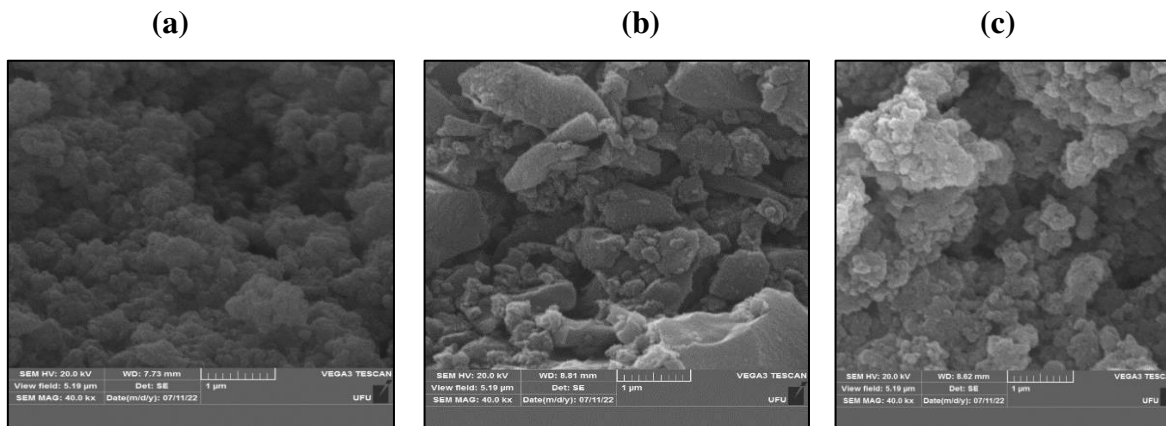


Fonte: A autora (2022).

5.5 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos adsorventes, após, estudo de adsorção

Observa-se na Figura 24 a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do HDL [Ni-Al-NO₃] com água, carvão ativo e do carvão ativo + HDL após o estudo de adsorção com o herbicida 2,4-D. Comparando-se a imagem de MEV do HDL antes do processo de adsorção (Figura 8) com aquela após o processo de adsorção (Figura 18), não se observam mudanças significativas na morfologia, prevalecendo uma morfologia porosa e aglomerada característica do HDL [Ni-Al-NO₃], uma vez que a solução do 2,4-D apenas entumescceu a superfície do adsorvente. Na imagem de MEV do carvão ativado após o processo de adsorção, observa-se uma morfologia mais irregular, possuindo aglomerados com tamanhos irregulares e também a presença de partes lisas. Então, a morfologia porosa do material adsorvente favorece um maior entumescimento pelo adsorbato, intensificando as possíveis interações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente e garantindo uma maior porcentagem de remoção, conforme mostrado nos dados de capacidade adsortiva nas Tabelas 5, 6 e 7.

Figura 24 - Imagens de MEV (a) HDL [Ni-Al-NO₃] com (H₂O); (b) carvão ativado (c) carvão ativado + HDL após o estudo de adsorção com o herbicida 2,4-D, com ampliação de 40 mil vezes

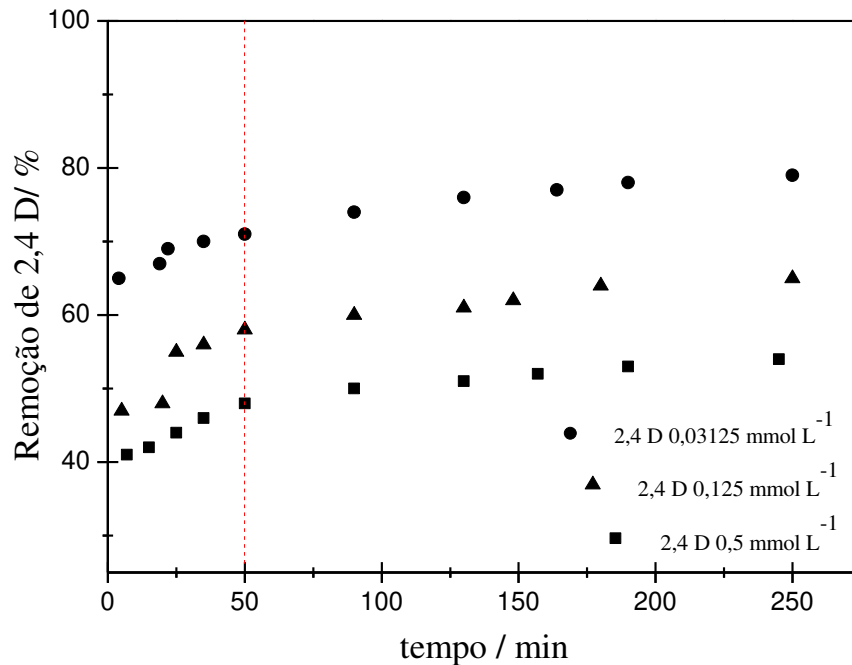


Fonte: A autora (2022).

5.6 Determinação do tempo de equilíbrio e da cinética de adsorção

Na Figura 25 observa-se o efeito do tempo de contato para a adsorção do 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃] em pH 3,5 em função de diferentes concentrações do adsorvente. O tempo de contato representa o comportamento cinético de adsorção de um determinado adsorvente em uma dada concentração inicial de adsorvato. Para todas as concentrações iniciais do pesticida 2,4-D estudadas, a adsorção inicial aumentou significativamente até o equilíbrio ser alcançado, em aproximadamente 50 min, como mostra na Figura 26, e este tempo foi aplicado também para estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção. O desempenho da adsorção não é apenas influenciado pela carga da superfície do adsorvente e do adsorvato, mas também tem a ver com o número de sítios ativos disponíveis do adsorvente (WANG; CHENG; ZHANG et al., 2022). Portanto, considerando o processo de ocupação do sítio, há um aumento da remoção do 2,4-D nos tempos iniciais da adsorção devido ao maior número de sítios disponíveis do hidróxido duplo lamelar. Observa-se também uma maior taxa de remoção do 2,4-D na concentração menor de pesticida (0,03215 mol L⁻¹) devido ao maior número de sítios ativos livres no adsorvente.

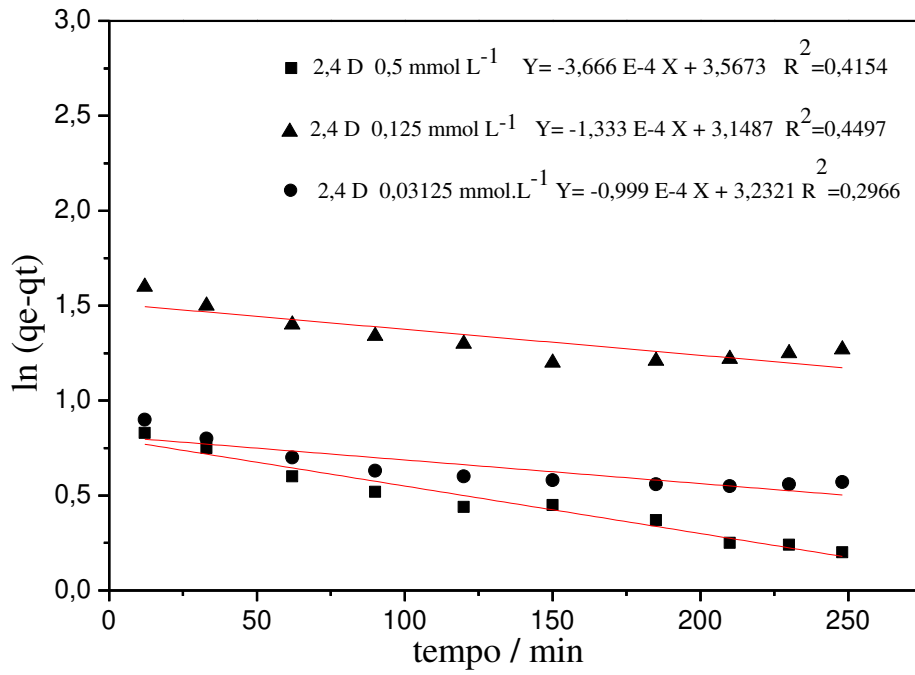
Figura 25 – Remoção de 2,4-D para tempos contato e concentrações diferentes com o adsorvente HDL [Ni-Al-NO₃] (C= 0,03125 mmol L⁻¹, 0,125 mmol L⁻¹ e 0,5 mmol L⁻¹, massa HDL= 150 mg, volume= 50 mL, pH=3,5; rotação= 200 rpm).



Fonte: A autora (2022).

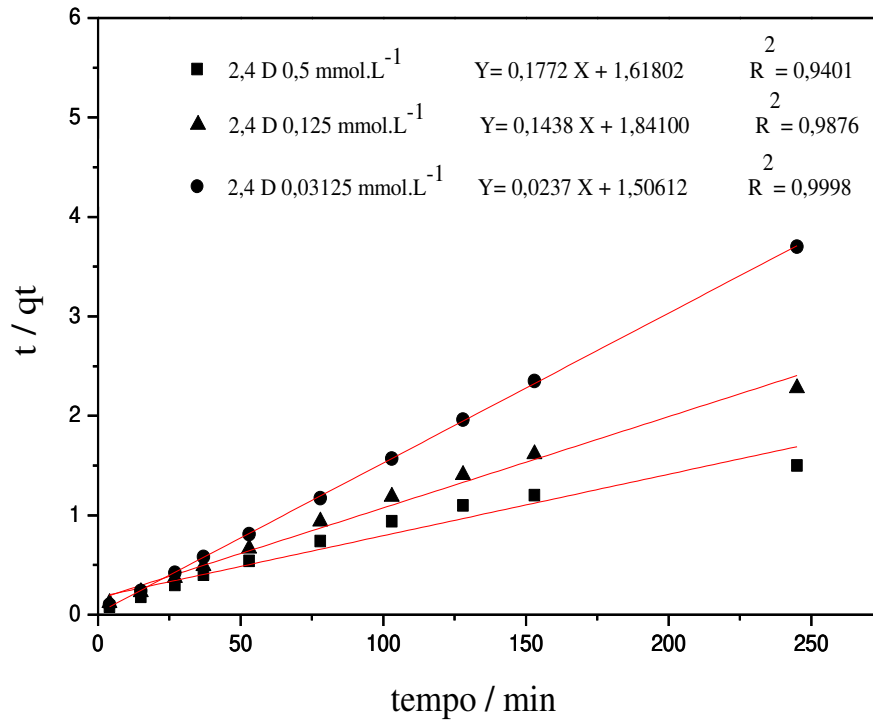
Para o estudo cinético, foram utilizados dois modelos, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Figura 26 e 27, respectivamente) com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção do 2,4-D (Equação 6 e 7, respectivamente) (DEBNATH; RATHAN, 2023). Com os valores obtidos de R², comparam-se os modelos.

Figura 26 – Modelo linear pseudo-primeira ordem



Fonte: A autora (2022).

Figura 27 - Modelo linear pseudo-segunda ordem



Fonte: A autora (2022).

Tabela 9- Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃]

Concentração de 2,4-D	Pseudo-primeira Ordem		Pseudo-segunda Ordem	
	(mmol L ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹) * 10 ⁻⁴	R^2	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) * 10 ²
0,5	3,666	0,4154	5,4148	0,9401
0,125	1,333	0,4497	9,7359	0,9876
0,03125	0,999	0,2966	11,5137	0,9998

Fonte: A autora (2022).

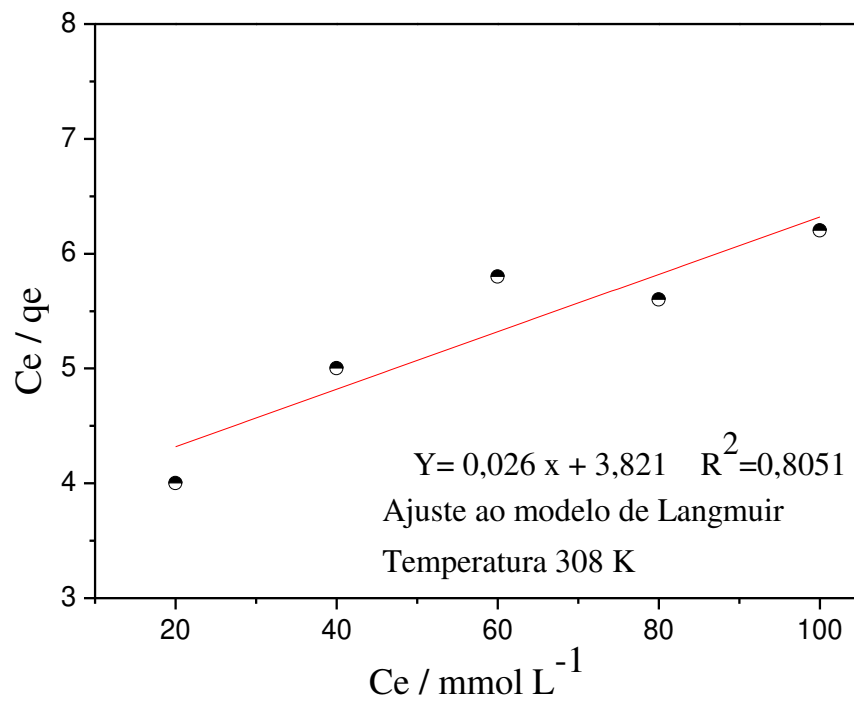
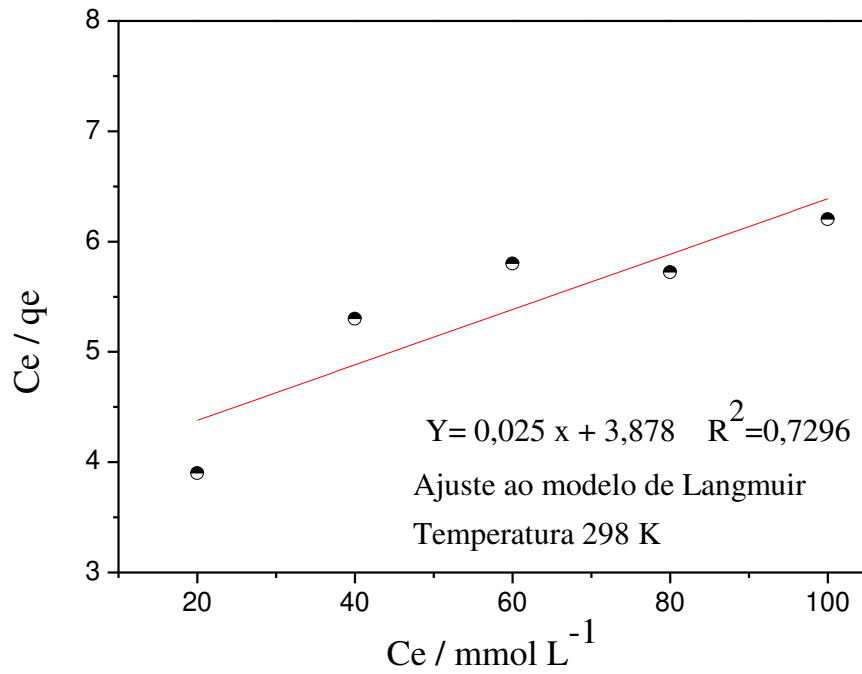
De acordo com o modelo linear ajustado mostrados nas Figuras 23 e 24, a cinética de adsorção de 2,4-D em HDL [Ni-Al-NO₃] é melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,9998$ para adsorção de 2,4-D de 0,03125 mmol L⁻¹) comparado ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,2966$ para adsorção de 2,4-D de 0,03125 mmol L⁻¹).

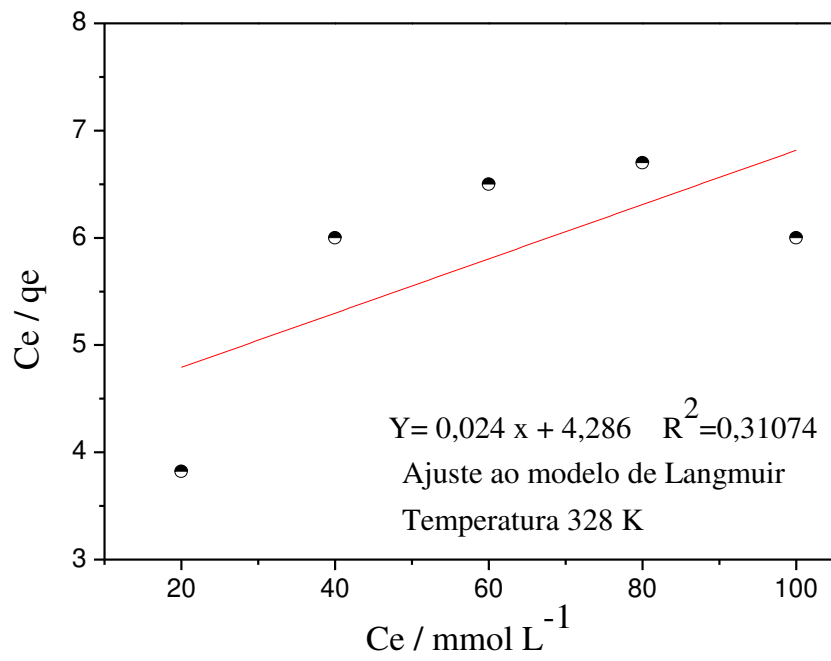
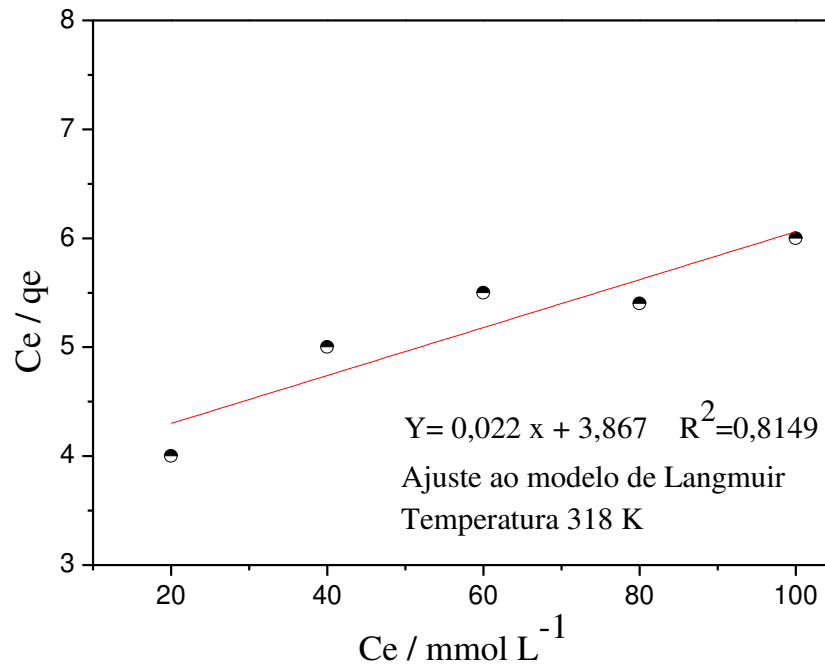
O valor de K_2 está relacionada à taxa de adsorção e observa-se na Tabela 9 que seu valor diminuiu com o aumento da concentração do pesticida, demonstrando que a velocidade de adsorção do herbicida 2,4-D é menor para maiores concentrações de pesticida.

5.7 Determinação das isotermas de adsorção

Para melhor compreender as características do processo, os dados de equilíbrio de adsorção foram adaptados aos modelos lineares mais comumente usados: o modelo de Langmuir (equação 3) e o modelo de Freundlich (equação 5). A influência da temperatura no processo de adsorção e os devidos ajustes de ambos os modelos citados acima são mostrados nas figuras 28 e 29.

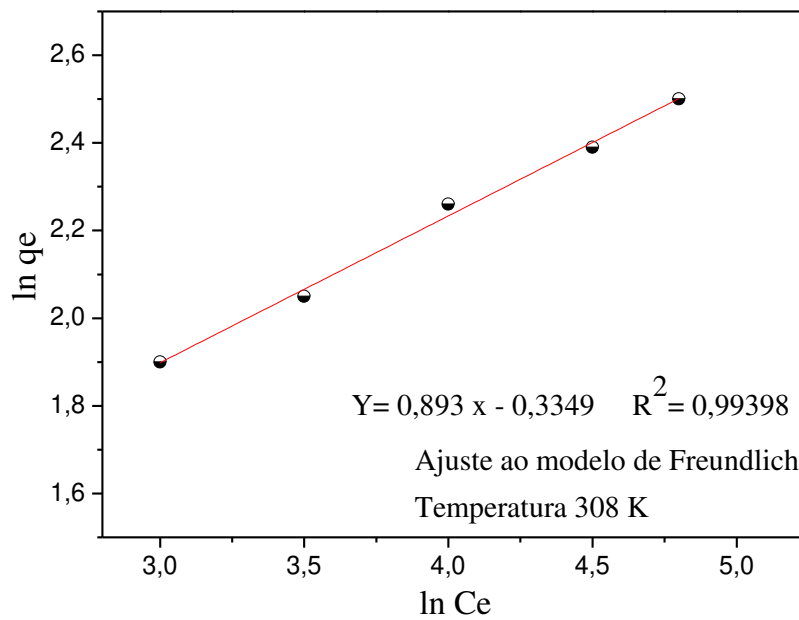
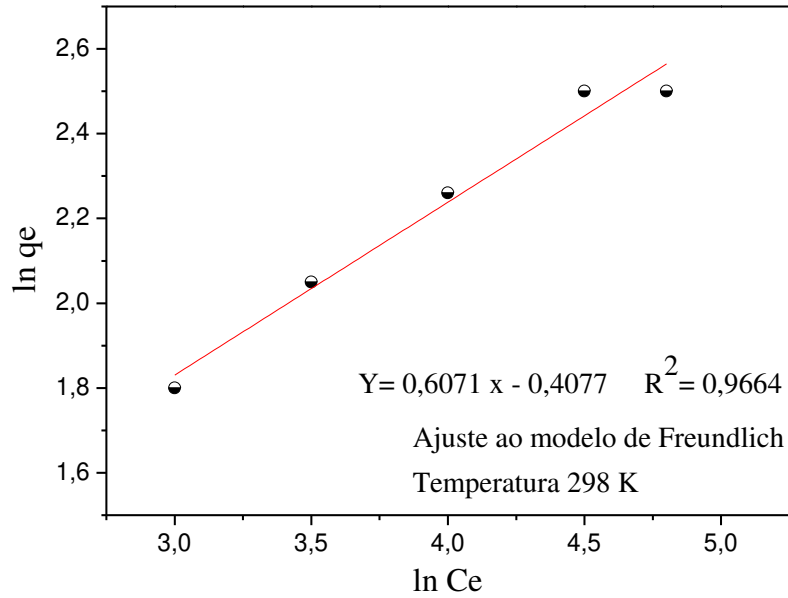
Figura 28 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir dos dados experimentais da adsorção do 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO₃].

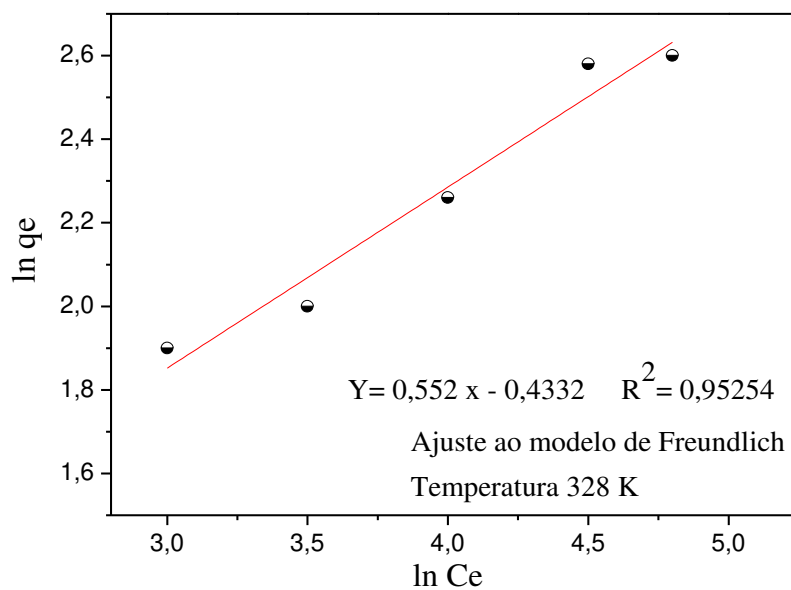
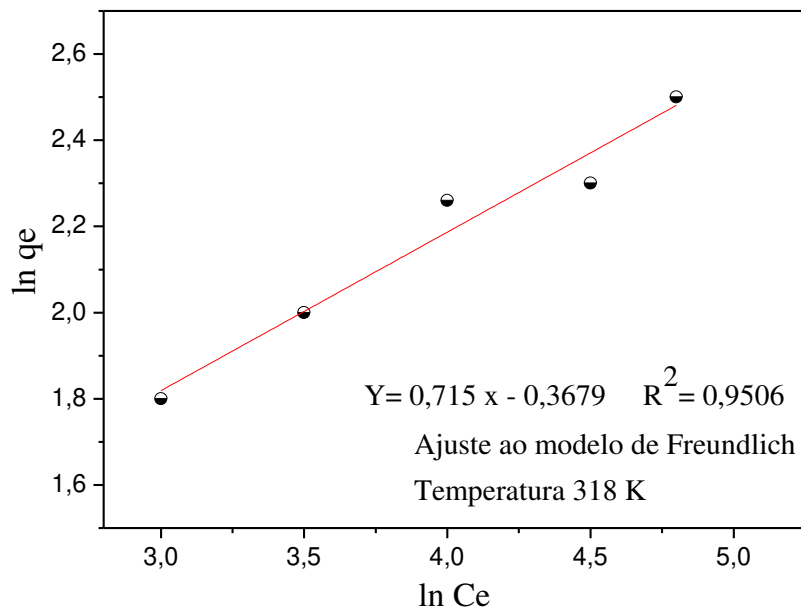




Fonte: A autora (2022).

Figura 29 - Ajuste matemático das isotermas de Freundlich dos dados experimentais da adsorção do 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO₃].





Fonte: A autora (2022).

Observa-se que a isoterma de adsorção ajustou-se melhor ao modelo de Freundlich para a temperatura de 308 K, com $R^2=0,9939$, comparada a de Langmuir com $R^2= 0,8051$, na mesma temperatura. A isoterma de Freundlich é usada para caracterizar sistemas heterogêneos e uma adsorção do tipo reversível, que não se limita às estruturas de monocamadas (WANG; JIANCHEN; YINGQI et al, 2012). Esse melhor ajuste ao modelo de Freundlich

também foi observado no estudo de Fujita e Gonçalves (2020) em coluna de leito fixo à temperatura de 298 K. Utilizando 5 g de solo fresco (adsorvente) e 10 mL de 2,4-D (adsorvato), obteve $R^2 = 0,9522$.

A Tabela 10 mostra os parâmetros dos dois modelos ajustados em diferentes temperaturas, para a variável q_{\max} , que representa a capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir. O valor foi de 29,121 mg g⁻¹ à temperatura de 298 K e atingiu 22,371 mg g⁻¹ em 328 K; portanto, a capacidade adsorptiva máxima (q_{\max}) foi reduzindo gradativamente com o aumento da temperatura, sugerindo um processo de adsorção exotérmico. O mesmo resultado foi encontrado em outro estudo de adsorção do 2,4-D (50 mL, 1-4 mg L⁻¹) em HDL [Co-Al-Cl] (150 mg), em pH 5, a 298 K (CALISTO, 2020).

A capacidade máxima de adsorção e a intensidade de adsorção são representadas pelas constantes de Freundlich K_F e $1/n$, respectivamente, sendo a constante de Freundlich (K_F) associada à energia média de adsorção. Nota-se que para os valores de K_F , há uma redução com o aumento da temperatura, pois esta constante relaciona-se com a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}), sugerindo que o processo de adsorção de 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃] é exotérmico (NAYAK et al., 2010). Verificando os resultados obtidos, pode-se considerar que o 2,4-D está fixado fortemente ao adsorvente (HDL) na temperatura de 298 K (29,121) mg g⁻¹ do que a 328 K (22,371) mg g⁻¹.

Com relação ao parâmetro $1/n$ calculado a partir do modelo Freundlich, obteve-se um intervalo de 0 a 1, indicando que a adsorção de 2,4-D pelo HDL é favorável, e que existem mínimas interações entre as moléculas adsorvidas no adsorvente (TSAI et al., 2005). Para o parâmetro n , relacionado à distribuição dos sítios de adsorção, quanto a sua energia, foram alcançados nesse estudo resultados acima de 1, mostrando que os sítios do adsorvente são heterogêneos energeticamente, diferentemente do sistema homogêneo, no qual os sítios são ocupados da mesma forma.

Tabela 10- Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO₃] em diferentes temperaturas.

Modelo	Parâmetros	Temperatura / K			
		298	308	318	328
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	29,121	28,391	25,102	22,371
	K_L (10 ² .L mg ⁻¹)	1,1473	1,2292	1,3728	1,3921
	R^2	0,7296	0,8051	0,8149	0,3107
Freundlich	KF ((10 ¹ mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})	7,352	7,182	5,302	5,128
	$1/n$	0,643	0,651	0,689	0,712
	n	1,58	1,46	1,32	1,41
	R^2	0,9664	0,9939	0,9506	0,9525

Fonte: A autora (2022).

5.8 Efeito da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos obtidos estão apresentados na Tabela 11. Foram utilizadas as temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, para investigar as condições isotérmicas na adsorção de 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃]. Calculou-se a variação da energia livre (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), utilizando as Equações 9 e 10, e para a constante de equilíbrio K_c pela constante de Freundlich, Equação 11 (SILVA et al., 2022). 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 (Equação 10) com $\ln K_c$ versus $1/T$, como mostra a Figura 30. A inclinação e a interceptação ao modelo de Van't Hoff são iguais a $-\Delta H/R$ e $\Delta S/R$, respectivamente.

Tabela 11- Parâmetros termodinâmicos na adsorção de 2,4-D pelo HDL[Ni-Al-NO₃] em diferentes temperaturas.

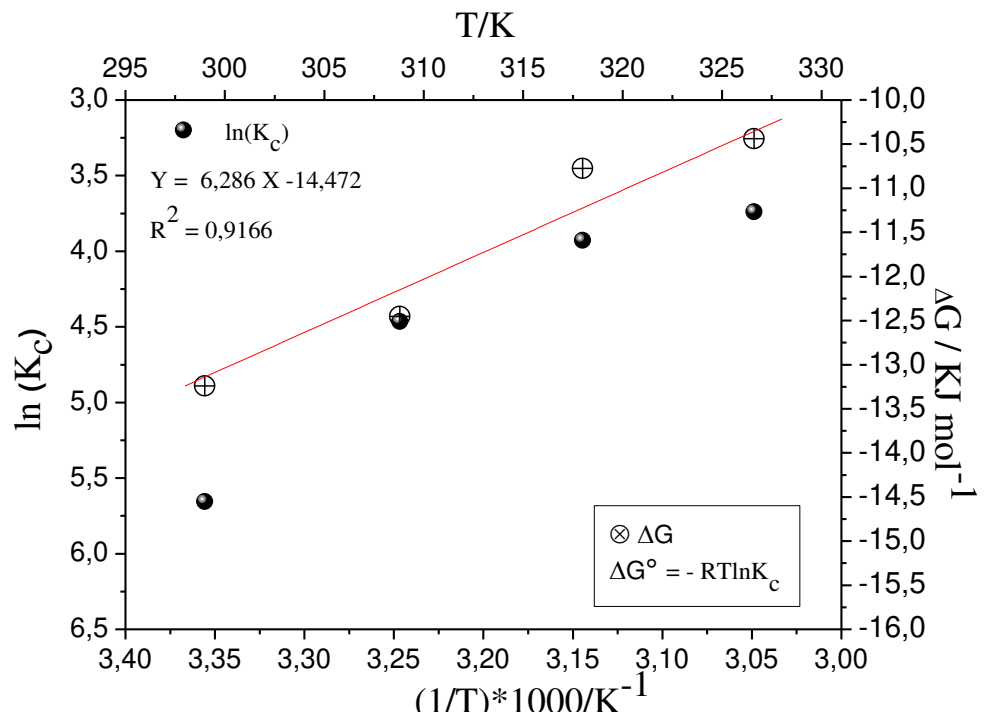
Temperatura(K)	Varição da energia livre de Gibbs (ΔG) (kJ mol ⁻¹)	Varição de entalpia (ΔH) (kJ mol ⁻¹)	Varição de entropia (ΔS) (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
298	-13,24	-68,5	-112,3
308	-12,45		
318	-8,77		
328	-10,43		

Fonte: A autora (2022).

Os valores de ΔG calculados pela equação 10, utilizando a constante de equilíbrio (K_c) derivada da constante de Freundlich (k_F) (SILVA et al., 2022) em temperaturas diferentes, apresentaram-se negativos ($\Delta G < 0$), indicando um processo de adsorção do tipo espontâneo. Baixos valores de entalpia ($\Delta H < |84|$ kJ mol⁻¹) indicam uma adsorção do tipo física, enquanto que para adsorção química os valores de entalpia estão na faixa de $|84$ a $420|$ kJ mol⁻¹ (TONUCCI, 2014).

O valor da variação de entalpia negativo ($\Delta H = -68,5$ kJ mol⁻¹) apontou liberação de calor, um processo exotérmico (ALBERTI, 2019) entre HDL e o 2,4-D; logo, a adsorção é favorável em temperaturas mais baixas, sugerindo uma adsorção física, reversível, com formação de multicamadas. O valor da variação de entropia ($\Delta S = -112,3$ J K⁻¹ mol⁻¹) sugere uma redução do grau de liberdade das espécies adsorvidas na superfície do adsorvente.

Figura 30- Variação de K_C e ΔG em função da temperatura para adsorção de 2,4-D pelo HDL [Ni-Al-NO₃]



Fonte: A autora (2022).

6 CONCLUSÕES

O HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado pelo método de coprecipitação a pH constante 8, na presença e na ausência da solução de NaNO₃, apresentou simetria romboédrica, grupo espacial R(-3)m, hexagonal, de acordo com a estrutura do tipo hidrotalcita, ficha cristalográfica número (JCPDS N°. 14-191). A força iônica não influenciou na obtenção da estrutura lamelar do HDL. Nas imagens de MEV do HDL, observou-se a presença de partículas agregadas de tamanhos assimétricos com bordas arredondadas e uma morfologia porosa. Já o carvão ativo vegetal apresentou uma morfologia mais irregular, possuindo aglomerados com tamanhos irregulares e também a presença de partes lisas. A morfologia porosa do material adsorvente favorece um maior entumescimento pelo adsorbato, intensificando as possíveis interações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente e garantindo uma maior porcentagem de remoção. O HDL apresentou uma área superficial de 18,79 m² g⁻¹ sintetizado com água e de 24,94 m² g⁻¹ sintetizado com NaNO₃. O pH do ponto de carga zero (pHPCZ) do HDL determinado foi 5,0; então, valores abaixo do pHPCZ favorecem a adsorção do pesticida na sua forma aniônica (2,4-D) pelo HDL [Ni-Al-NO₃] (comportamento catiônico). Tendo isso em vista, os testes na coluna de adsorção de leito fixo foram realizados com o herbicida na concentração de 0,5 mmol L⁻¹ no pH 3,5, à temperatura de 21°C e uma vazão de 0,277 mL min⁻¹. A remoção do herbicida ocorreu rapidamente durante os estágios iniciais da adsorção, atingindo o ponto de ruptura após 100 min para o leito, apenas com carvão ativo. Na coluna apenas com HDL, observa-se a saturação no tempo de 90 min; já para o leito C.A. + HDL, nota-se o ponto em 210 min, demonstrando um maior tempo para a saturação da superfície dos adsorventes na coluna contendo os dois adsorventes. No espectro de IV da amostra de HDL com o 2,4-D adsorvido, observou-se uma banda em 1002 cm⁻¹ correspondente às vibrações da ligação C=C do anel aromático do 2,4-D com uma possível sobreposição à vibração de formação angular das moléculas de água δ (H₂O) intercaladas no espaço interlamelar do HDL. O HDL apresentou uma capacidade adsortiva (24,40 mg de adsorbato/g de adsorvente após 36 min) maior do que obtida por C.A. (18,86 mg de adsorbato/g de adsorvente após 30 min) e para o C.A. + HDL (22,0 mg de adsorbato/g de adsorvente após 30 min). O adsorvente contendo a menor capacidade adsortiva limita o processo de adsorção quando usado conjuntamente com outro de maior capacidade adsortiva e a alta porosidade do leito (93,3%) favorece a transferência de massa do adsorbato para o adsorvente, aumentando a eficácia do processo de adsorção. Os dados obtidos e analisados quanto ao FTIR indicaram picos de adsorção para o HDL [Ni-Al-

NO₃] mais carvão ativado com o 2,4-D, dos grupos hidroxila, das moléculas de água, ligação C=C do anel aromático do herbicida 2,4-D e ligação C-H. Para o carvão ativado antes e após os testes de adsorção com 2,4-D, observamos ligações hidroxilas (OH), ligação (C=O), (C-H) e a presença do anel aromático do 2,4-D com a ligação C=C. Para o Difratoograma de raios X do carvão ativado mais HDL [Ni-Al-NO₃] com 2,4 – D após testes de adsorção, foram constatados picos de difração em 31,6° e em 45,3°, relacionados ao sílcio, que, de acordo com Hadoun (2014), podem estar relacionados à presença de cristobalita desordenada e também à presença de carbonos compostos de grupos de pequenos fragmentos de planos de grafeno acrescentados a carbono desorganizado. O equilíbrio no estudo de adsorção foi alcançado em aproximadamente 50 min. Há uma maior taxa de remoção do 2,4-D na concentração menor de pesticida (0,03215 mol L⁻¹), devido ao maior número de sítios ativos livres no adsorvente. A cinética de adsorção de 2,4-D em HDL [Ni-Al-NO₃] é melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,9998$ para adsorção de 2,4-D de 0,03125 mmol L⁻¹). Observa-se que a isoterma de adsorção ajustou-se melhor ao modelo de Freundlich para a temperatura de 308 K, com $R^2=0,9939$. Para a variável q_{max} (capacidade máxima de adsorção) do modelo de Langmuir, o valor foi de 29,121 mg g⁻¹ à temperatura de 298 K e atingiu 22,371 mg g⁻¹ em 328 K, sugerindo um processo exotérmico de adsorção. O estudo termodinâmico para o herbicida 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 adsorvato) e com a adsorção física sendo favorecida em temperaturas mais baixas. A partir dos resultados obtidos de caracterização, foi possível sintetizar o HDL [Ni-Al-NO₃] pelo método de coprecipitação a pH constante e aplicá-lo como adsorvente do herbicida 2,4-D em águas contaminadas, utilizando uma coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH et al. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nano-sorbent for the solid phase extraction of selenium, and its determination by continuous flow HG-AAS. *Microchim Acta* **180**, p. 619–626, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604013-0967-x>. Acesso em: jan. 2022.

ALBERTI, S.W. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir de escamas de peixe para remoção de 2,4-D de meios aquosos**. Trabalho de Conclusão de Curso. 2019. (Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

AMARANTE JUNIOR, et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014>

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.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinação. *Scientia plena*, v. 5, n. 12, p.1-6, 2009.

BARTH et al. Remoção do herbicida 2,4-D de solução aquosa por meio de adsorção com biomassa proveniente de semente de acerola. *In: VIII SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE COOPERAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO E INTEGRAÇÃO REGIONAL*, 2017, Cerro Largo. *Anais [...]*. Cerro Largo, 2017.

BENÍCIO, L.P.F. et al. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015. <https://doi.org/10.1590/01000683rbc2015081>

BI, X.; ZHANG, H.; DOU, L. Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery. *Pharmaceutics*, v. 6, n. 2, p. 298-332, 2014. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics6020298>

BOUDOU, J.; DAVYODV, V.A.; RAKHNANINA, A.V.; AGAFONOV, V.; NARYMTEVOV, B.; BOUDOU, J.P.; SZWARC, H. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. *Carbon*, v. 42, n. 2, p.261- 269, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.10.026>

CALISTO, J.S. **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]**. 2020. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

CALISTO, J. S. et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide. **Heliyon**, v. 5, n. 12, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02553>. Acesso em: jan.2022.

CANDIDO, N. R. **Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com CO₂ ou gás da carbonização**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

CORRÊA, S. S.; SANTOS, J. A. M. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃**: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. 2011. *Cerâmica*, v. 57, p. 274-280, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000300004>

COSSICH, E.S.; SILVA, E.A.; TAVARES, C.R.G. et al. Biosorption of Chromium (III) by Biomass of Seaweed Sargassum sp. in a Fixed-Bed Column. **Adsorption**, v. 10, p. 129–138, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000039868.02942.47> Acesso em: jan. 2022.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L.H.. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038–1045, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600019>

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

CUNHA, V. R. R. et al.. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>

DALSENTER, P. R. et al. Resíduos de pesticidas em alimentos. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 18, p. 9-16, jan./dez. 2008. <https://doi.org/10.5380/pes.v18i0.13371>

DAYAN, F. E. Current Status and Future Prospects in Herbicide Discovery. **Plants**, v. 8, n. 9. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/plants8090341>. Acesso em: jan. 2022.

DEBNATH, S.; RATHAN, D. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model, **Ceramics International**, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.218>. Acesso em: jan. 2022.

DELGADO et al. Pharmaceutical compound removal using down-flow fixed bed filters with powder activated carbon: A novel configuration, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107706>. Acesso em: jan.2022.

DENBINSKI, L. G. B. et al..Effluent treatment from the leather industry using fixed bed adsorption column. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 9, p.14059-14073, 2019. <https://doi.org/10.34117/bjdv5n9-028>

FISPQ-SIGMA. **Ficha de informação de produtos químicos (FISPQ)** - Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, 2021. Disponível em: <<https://silo.tips/download/2,4-Diclorofenoxiacético-nufarm-pagina-1-de-9>>. Acesso em: 25 fev. 2022.

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. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19836>. Acesso em: 29 mar. 2022.

FUJITA, S.; GONÇALVES, A. R. **Estudo da lixiviação do herbicida 2,4-D em solo: determinação das constantes de adsorção/dessorção**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 2020. Departamento de Biotecnologia, Lorena, SP.

GAINES, T.A.; DUKE, S. O.; RIGON, C.; MORRAN, S. Mechanisms of evolved herbicide resistance. **Journal of Biological Chemistry Reviews**, v. 295, jul.2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1074/jbc.REV120.013572>. Acesso em jan. 2022.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. Santo André: [ACADCOM Gráfica e Editora](#), 2005.

GOH, K-H.; LIM,T-T.; Z, DONG. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A Review. **Water Research**, v. 42, n.6-7, p. 1343–1368, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>

GOMEZ-SERRANO, V.; PIRIZ-ALMEIDA, F.; DURAN-VALLE, C. J.; PASTOR-VILLEGAS, J. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, **Carbon**, v. 37, p. 1517–1528, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00025-1)

GOUVEIA, L. G.T. et al. CO2 adsorption using solids with different surface and acid-base properties, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103823>. Acesso em: jan. 2022.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from data stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 121-126, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.069>

JORGE, I. R. et al. Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, Uberaba, MG, v. 5, n. 1, p. 57-70, jan./jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.18554/rbcti.v5i1.3346> Acesso em: jan. 2022.

KIM, Y. et al. Particle size and interlayer anion effect on chromate adsorption by MgAl-layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 225, ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106552>. Acesso em: jan. 2022.

KNISS, A. R. Genetically engineered herbicide-resistant crops and herbicide resistant weed evolution in the United States, **Weed Sci**, v. 66, p. 260–273, 2018. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/weed-science/article/genetically-engineered-herbicide-resistant-crops-and-herbicide-resistant-weed-evolution-in-the-united-states/22B3B07F8EB980D2CFEEE3AA36B7B2C1>. Acesso em: jan. 2022. <https://doi.org/10.1017/wsc.2017.70>

KONG, L.; ADIDHARMA, H. A New Adsorption Model Based on Generalized Van der Waals Partition Function For the Description of All Types of Adsorption Isotherms. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122112>

LESBANI et al. Ni/al layered double hydroxide intercalated with keggin ion [α -siw12o40]₄-for iron(II) removal in aqueous solution. **Molekul**, v. 15, p. 149-157, 2020. <https://doi.org/10.20884/1.jm.2020.15.3.600>.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX Multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Florianópolis-SC: Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.

MATIAS, T. P.; CASTRO NETO, T. Z.; BOTENZELLI, L.; IMPERADOR, A. M. Os agrotóxicos mais vendidos no Brasil: Implicações em meio ambiente e saúde. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17082>. Acesso em: 22 jan. 2023.

MDEQ. Montana Department of Environmental Quality. **2,4-Dichlorophenoxyacetic acid**. 2022. Disponível em: https://deq.mt.gov/files/Land/hazwaste/documents/2_4_D.pdf. Acesso em jan. 2022.

MEZZARI, I. A. **Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas**. 2002. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2002.

MILAGRES, J. L. **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio na remoção de Cobre (II), Níquel (II), Zinco (II) e Cromo (VI) de solução aquosa**. 2015. Universidade Federal de Viçosa, 2015.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>. Acesso em: jan. 2022.

MUHAMMAD, M. K. et al. Composite of polypyrrole with sugarcane bagasse cellulosic biomass and adsorption efficiency for 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in column mode. **Journal**

of Materials Research and Technology, v. 15, p. 2016-25, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.028>. Acesso em: jan. 2022.

NAM, S.W. et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144-52, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>. Acesso em: jan. 2022.

NASCIMENTO, R F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** / Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. (Estudos da Pós-Graduação). ISBN: 978-85-7485-186-0

NASIR, A. M.; GOH, P. S.; ABDULLAH, M. S.; NG, B. C.; ISMAIL, A. F. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. **Chemosphere**, v. 232, p. 96-112, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.174>

NASCIMENTO, R.F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: jan. 2022.

NAYAK, A. GUPTA, V.K.; RASTOGI, A. 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, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.065>. Acesso em: jan.2022.

NETO, L. D. S. **Síntese de Hidróxido Duplo Lamelar: Efeitos do Processo de Secagem**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, 2020.

NJOKU, V.O. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. J Environ Manage. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 138-144, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>

NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água**. Dissertação de mestrado. 101p. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2010.

OLIVEIRA, E. C.; ZUANAZZI, N. R. **Toxicidade do herbicida 2,4-D: revisão cienciométrica e bioensaio subcrônico em Rhamdia quelen (Siluriformes: Heptapteridae)**. 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/5001>. Acesso em: jan.2022.

OLIVEIRA, M. H. A. **Cinética e Equilíbrio de Adsorção para Armazenamento de Gás Natural**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2004.

PAVLOVIC, I.; et al. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite., **Heliyon**, v. 30, p. 125-133, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.04.004>. Acesso em: jan.2022.

PECO HUESA, A. **Eliminación de contaminantes emergentes del agua mediante adsorción sobre materiales de carbón activados**. Graduação em Química. Facultad de Ciencias experimentales, Universidad de Jaén, España, 2020.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.

PORCIUNCULA, L. M. **Síntese de novos análogos graxos do 2,4-D e Propanil e avaliação da atividade herbicida**. 2019. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande. Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental. Rio Grande, RS. 2019.

REGALBUTO, J.R.; ROBLES, J.O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for Application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). Sahmoune, M.N., 2018. Performance of streptomyces rimosus biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Microchemical Journal**, v. 141, p. 87–95, set.2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.009>. Acesso em: jan.2022.

REIS, M.J. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas**. 2009. (Tese de Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2009.

RHEINHEIMER, M. O. W.. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS) - Departamento de engenharia química (Trabalho de Conclusão de Curso), Porto Alegre, 2016.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500023>

RODRIGUES, P. V.; SC, D. Glifosato Em Efluente Aquoso Organofilization of Palygorskite for Adsorption of Glyphosate in Aqueous Effluent. In: **Atas do XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**, v. 1, p. 1–5, 2017.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.002> Acesso em: jan.2022.

SANCHES, S.M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas**: revista de Ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 13, p. 53-58, jan./dez. 2003. <https://doi.org/10.5380/pes.v13i0.3165>

SIGMA-ALDRICH, Product Specification **2,4-Dichlorophenoxyacetic acid**. 2022 Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/123/254/D70724-BULKALDRICH.pdf>. Acesso em: 23. jan. 2023

SILVA, F. N. **Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção de Cr (VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$** . 2018. 93 f. Dissertação de mestrado em Ciência de Materiais, Universidade de Brasília (UnB). Brasília, 2018.

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 3. fev.2021.

SILVA, O. J. J.; MOREIRA, C. V. C.; MONTEIRO, A. F. F.; MELO, V. E. R.; OLIVEIRA, J. B. L. ; KULESKA, J.E.; BARROS, B. S. Síntese, caracterização e aplicação de ca-MOFs na remoção do azul de metileno por adsorção. **Química Nova**, v. 45, n. 5, p. 507-517, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170852>. Acesso em: jan. 2022.

SILVA, T. A.. **Substituição isomórfica de Al^{3+} por Sb^{3+} em Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) visando uma alternativa à quimioterapia da leishmaniose**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Alagoas (UFAL). 2020. p.101f.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. (2007) **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: Editora LTC.

TRAN, 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.147>. Acesso em: jan. 2022.

TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 829–833, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400034>

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.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.023>. Acesso em: jan. 2022.

VIEIRA, E. M.; SOARES, A. G.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. **Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica**. 1998 Química Nova, v. 22, n.3, jun.1999. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/WqhWdFjFbbhYM7VXdJbQ9Tk/?format=pdf&lang=pt#:~:text=O%20herbicida%20%2C4D%20%C3%A9,45%20g%2FL%20em%20%C3%A1gua>. Acesso em: 22 jan.2023.

WANG L.; JIANCHEN L.; YINGQI W. et al. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. **Chemical Engineering Journal**, p.72-79, 2012. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.cej.2011.10.088>. Acesso em: jan.2022.

WANG, X.; CHENG, B.; ZHANG, L.; NORMATOV, I. Adsorption performance of tetracycline on NiFe layered double hydroxide hollow microspheres synthesized with silica as the template. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 627, p. 793-803, dez.2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.063>. Acesso em: jan.2022

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. 14 - Synthetic and natural inorganic layered materials as functional fillers in polymer nanocomposites: Current and potential uses. **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**, p. 335-404, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824272-8.00003-8>. Acesso em: jan.2022.

YAZDANI, et al. Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. **J. Mol. Liq.**, v. 214, p. 149- 156, fev.2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.002>. Acesso em: jan.2022.

ZÜMREOGLU-KARAN, B.; AY, A. Layered double hydroxides - Multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, v. 66, n. 1, p. 1-10, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0100-8>. Acesso em: jan.2022.