

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

LEONARDO LUIS DE FREITAS

**ESTUDO GRANULOMÉTRICO, ISOTÉRMICO, CINÉTICO E TERMODINÂMICO
DE ADSORÇÃO DO AGROQUÍMICO 2,4-D A PARTIR DE HDL E HTL
PREPARADOS COM MATERIAL CATÓDICO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO
OBTIDAS EM ESCOLAS MUNICIPAIS DE UBERLÂNDIA**

UBERLÂNDIA - MG
2023

LEONARDO LUIS DE FREITAS

**ESTUDO GRANULOMÉTRICO, ISOTÉRMICO, CINÉTICO E TERMODINÂMICO
DE ADSORÇÃO DO AGROQUÍMICO 2,4-D A PARTIR DE HDL E HTL
PREPARADOS COM MATERIAL CATÓDICO DE BATERIAS DE ÍONS LÍTIO
OBTIDAS EM ESCOLAS MUNICIPAIS DE UBERLÂNDIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Sheila Cristina Canobre

Coorientador: Prof^o. Dr. Fábio Augusto do Amaral

UBERLÂNDIA - MG
2023

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

F866 2023	Freitas, Leonardo Luis de, 1986- Estudo granulométrico, isotérmico, cinético e termodinâmico de adsorção do agroquímico 2,4-D a partir de HDL e HTL preparados com material catódico de baterias de íons lítio obtidas em escolas municipais de Uberlândia. [recurso eletrônico] / Leonardo Luis de Freitas. - 2023. Orientadora: Sheila Cristina Canobre. Coorientadora: Fábio Augusto do Amaral. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.482 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações. 1. Química. I. Canobre, Sheila Cristina, 1975-, (Orient.). II. Amaral, Fábio Augusto do, 1974-, (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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Defesa de Doutorado Acadêmico, 142, PPGQUI				
Data:	Dezoito de agosto de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:10	Hora de encerramento:	18:15
Matrícula do Discente:	11913QMI004				
Nome do Discente:	LEONARDO LUIS DE FREITAS				
Título do Trabalho:	Estudo granulométrico, isotérmico, cinético e termodinâmico de adsorção do agroquímico 2,4-D a partir de HDL e HTL preparados com material catódico de baterias de íons lítio obtidas em escolas municipais de Uberlândia.				
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 adsorventes de pesticidas e fármacos"				

Reuniu-se, no auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Ricardo Francisco Brocenschi, da Universidade Federal de Uberlândia; Eduardo de Faria Franca, da Universidade Federal de Uberlândia; Fábio da Silva Lisboa, da Universidade Federal de Itajubá; Deyse Gomes da Costa, da Universidade Federal de Viçosa, e Sheila Cristina Canobre, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr^a. Sheila Cristina Canobre, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e de 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 Doutor.

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 18/08/2023, às 18:12, 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 **Ricardo Francisco Brocenschi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2023, às 18:12, 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 **Eduardo de Faria Franca, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2023, às 18:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio da Silva Lisboa, Usuário Externo**, em 18/08/2023, às 18:17, 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 **Deyse Gomes da Costa, Usuário Externo**, em 18/08/2023, às 18:18, 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 **4716717** e o código CRC **27E44316**.

*Dedico este trabalho a toda
minha família, pessoas
que estão sempre ao meu lado!*

AGRADECIMENTOS

Com imensa gratidão, neste espaço, expresso meus agradecimentos a todos que fizeram parte da minha jornada na pós-graduação na Universidade e além dela. O resultado deste estudo é fruto de leituras, viagens para eventos acadêmicos e encontros informais que foram promovidos ao longo desses anos. Quero agradecer profundamente ao meu mestre da vida, Daisaku Ikeda, que me inspira e motiva a lutar pela promoção de um mundo melhor, buscando a construção de uma sociedade pacífica e harmoniosa.

Expresso minha gratidão aos meus queridos pais, Dougival e Melissa, por proporcionarem a mim a oportunidade de compreender a magnificência da vida e por serem meus pilares ao enfrentar desafios e concretizar meus sonhos, mesmo diante de circunstâncias adversas. Eles garantiram uma formação para a vida diferenciada. Aos meus irmãos, Aline, Merielle e Ricardo, e aos meus sobrinhos, Públio Filho e Vicente, que são à base da nossa família, agradeço pelos incentivos, apoio incondicional e pelo aprendizado que cada um ofereceu na forma de ser. Agradeço também ao Heládio, meu companheiro que escolhi para a vida, por todos os momentos de cumplicidade, alegria e companheirismo que compartilhamos, como a oportunidade de aprender, crescer e ser mais tolerantes e empáticos com o próximo. Também agradeço aos meus cunhados Lucas, Wellington, Barbaba, Jenner e Mariele.

À orientadora Sheila Cristina Canobre, reconheço seu trabalho pela atenção e dedicação. Com ela, aprendi sobre a importância de ser um bom estudioso e como o comprometimento proporciona resultados satisfatórios nessa caminhada. Guardo com gratidão o momento em que eu e meu amigo Wélisque fomos recebidos com entusiasmo por ela e pelo professor Fábio Augusto do Amaral no recém-criado LAETE - Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes, no ano de 2010. Apesar das dificuldades ao longo desses anos, ela me confiou de maneira respeitosa e motivadora responsabilidades ímpares para que eu pudesse desenvolver minhas habilidades da melhor forma possível. Agradeço por sempre estar disponível para esclarecer minhas dúvidas, encorajar-me quando enfrentei desafios e fornecer *feedback* construtivo que me ajudou em meu aprimoramento acadêmico. Muito, muito obrigado pela oportunidade.

Ao co-orientador Fábio Augusto do Amaral, percebo que além de um profissional extremamente competente, ele me mostrou com suas atitudes e exemplos caminhos que, mesmo árduos, trazem uma imensa satisfação e tranquilidade pelo senso de missão cumprida. Pude perceber o seu comprometimento com meu desenvolvimento como pesquisador. Suas

orientações perspicazes abriram caminhos e trouxeram clareza ao meu projeto de pesquisa. Sempre estive disponível para sanar minhas dúvidas ao longo deste processo. Suas sugestões e críticas construtivas foram essenciais para o aprimoramento da minha pesquisa e para o desenvolvimento das minhas habilidades. Deixo registrado aqui meu muito obrigado por tudo.

A todos os meus familiares, tias (Bonina, Zinia e Glicinea), tios (Roberto e José Luis), primos, primas, sogros e cunhados minha eterna gratidão por fazerem parte dessa grande família "Ramos, Freitas, Soares e Silva". Tenho a esperança de que, em uma próxima existência, estaremos juntos novamente. Aos meus amigos da "Família BSGI", tenho muito orgulho em tê-los por perto, pois são pessoas de primeira categoria. Alegro-me em saber que minha capacidade de exercer minhas responsabilidades com alegria e gratidão deve-se, em parte, ao treinamento recebido nos últimos anos da minha vida. Em especial, agradeço a meus amigos Ercília, Vanessa, Wellington, Fabiana, Braziene, Werciley, Sara, Robinson, Tatiane, Pamela, Vinicius, Elizangela, Juliana, Alan, Gustavo Duarte, Maria Tereza, Adriana, Rubens Junior, Givaldo, Cilene e tantos outros que fazem parte desse momento. Muito, muito obrigado.

Agradeço a todos os membros do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes - LAETE, ao qual tenho o privilégio de fazer parte. Conhecer essas pessoas foi uma experiência incrível. Dentre elas, destaco Ingrid, Ana Gabriela, Carol, Bárbara, Jorge, Regis, Marina, Diego, Laiane, Letícia, Júlia e Farlon. Essas pessoas ficarão eternamente guardadas em meu coração. Wélque Fagundes, esse sim me aturou e suportou dentro da sala de aula e também no LAETE, desde a graduação. Grande companheiro e amigo, compartilhamos inúmeras gargalhadas, assim como alguns momentos de desespero. Nossa amizade pretendo levar pelo resto de minha vida.

Agradeço aos meus colegas de trabalho da Escola Municipal de Educação Infantil do Bairro Mansour, Escola Municipal Freitas Azevedo pela amizade e pelo companheirismo que permearam nossa convivência diária. O apoio emocional e as palavras de incentivo que recebi nos momentos mais desafiadores foram essenciais para manter minha motivação e determinação. Vocês são uma verdadeira equipe, unida e dedicada ao objetivo comum de promover o ensino de qualidade e o desenvolvimento dos nossos alunos. Espero que nossos caminhos continuem a cruzar-se e que possamos continuar a contribuir para a melhoria da educação básica em nossas comunidades. Agradeço também meus alunos da educação especial, pela forma singular de existirem e por sempre me ensinarem sobre a importância de

romper barreiras, mostrando que a diversidade é uma força e que todos têm algo a contribuir para o mundo.

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão a todas as instituições e colaboradores que foram fundamentais ao longo do meu curso de doutorado na Universidade Federal de Uberlândia. A parceria e o apoio recebidos da Universidade Federal de Uberlândia, do Instituto de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química foram essenciais para minha formação acadêmica e pesquisa. Além disso, quero estender meus agradecimentos à FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro, o Laboratório de Química Ambiental da UFU, a Rede Mineira de Química e a Rede de Laboratórios de Multiusuário (RELAM-UFU) foram locais de trabalho e colaboração valiosos. Não posso deixar de mencionar o Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia Química/Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal/UFU, campus Pontal. Agradeço também a Central IFSC-USP Multiusuário Campus São Carlos-SP e o Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis FEQUI-UFU por seu apoio contínuo e medidas realizadas. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Por fim, gostaria de estender meus agradecimentos aos membros da banca de defesa do doutorado, cujas contribuições e avaliações foram fundamentais para minha jornada acadêmica.

Muito obrigado por tudo, valeu!

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

RESUMO

Neste trabalho, a síntese de Hidróxido Triplo Lamelar (HTL) [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} foi realizada a partir da lixiviação do material catódico de baterias de íons lítio exauridas e suas propriedades adsorptivas comparadas com as do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} sintetizado a partir dos reagentes de grau analítico. Ambos preparados pelo método de Coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$. Ademais, investigou-se a influência da granulometria do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} ($<45 \mu\text{m}$; $<75 \mu\text{m}$ e $<90 \mu\text{m}$) nas propriedades cinética, isotérmica e termodinâmica de adsorção do agroquímico 2,4-D. Os elementos químicos majoritários cobalto (1,16%), manganês (2,90%), e alumínio (1,73%), foram identificados na solução lixiviada das baterias de íons lítio exauridas por Fluorescência de raios X, o que permitiu estabelecer a composição elementar dos HTLs. Os difratogramas de raios X dos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} foram concordantes com a ficha da hidrotalcita (JCPDS 14-191), com valores de parâmetro $d(003)$ de $7,8314 \text{ \AA}$ e $7,7651 \text{ \AA}$ respectivamente. O estudo granulométrico por Brunauer – Emmett – Teller (BET) apresentou áreas superficiais de $9,119$, $11,825$ e $11,973 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as granulometrias de $< 45 \mu\text{m}$, $< 75 \mu\text{m}$ e $< 90 \mu\text{m}$, respectivamente. A granulometria de $45 \mu\text{m}$ apresentou estatisticamente a maior média de adsorção ($13,621 \text{ mg g}^{-1}$) indicando maior capacidade de adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}. A probabilidade de se obter uma adsorção do agroquímico 2,4-D acima de 96% a granulometria de $45 \mu\text{m}$ obteve melhor resposta (81,77%). O estudo cinético de adsorção de acordo com os dados experimentais, ($R^2=0,9945$) para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, nas condições de $16,5 \text{ mg L}^{-1}$ de 2,4-D, pH 4 e 50 mg de HTL mostrou que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve melhor ajuste. As medidas isotérmicas nas diferentes temperaturas, 298, 308, 318 e 328 K, indicaram que a adsorção do 2,4-D pelos HTLs melhor se ajustou ao modelo de Freundlich sendo o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} ($R^2 = 0,9407$, $0,9272$, $0,9371$ e $0,9662$) e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} ($R^2 = 0,9849$; $0,9183$; $0,9374$ e $0,9453$), respectivamente, indicando fisiossorção. O estudo termodinâmico de ambos HTLs indicou que a adsorção foi um processo exotérmico ($\Delta H \sim -5 \text{ KJ mol}^{-1}$), espontâneo ($\Delta G < -10 \text{ KJ mol}^{-1}$) e com o aumento de grau de liberdade ($\Delta S \geq 16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Os espectros de IV dos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} após a adsorção mostraram a presença de bandas características do 2,4-D e dos HTLs, com deslocamentos da banda referente ao agrupamento carboxilato para menores números de onda, sugerindo interação entre 2,4-D e a superfície dos HTLs. A degradação do agroquímico 2,4-D adsorvido por foto-peroxidação aplicada nos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} permitiu taxas de remoção de 95,27% e 94,98% do 2,4-D, respectivamente. Então, a adsorção associada ao Processo Oxidativo Avançado (POA) resultou em um processo de tratamento que permitiu capturar, concentrar e degradar o poluente 2,4-D na superfície dos HTLs investigados.

Palavras-chave: Hidróxidos Triplos Lamelares; Adsorção; Agroquímico 2,4-D; Granulometria; Cinética; Isoterma; Termodinâmica.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of Layered Triple Hydroxide (LTH) [Co-Mn-Al-Cl]_{BATTERY} was carried out by leaching the cathodic material from spent lithium-ion batteries, and its adsorptive properties were compared with those of LTH [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE}. Both prepared by the constant pH co-precipitation method at $\text{pH } 8 \pm 0.5$. Furthermore, the influence of the granulometry of LTH [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE} ($<45 \mu\text{m}$, $<75 \mu\text{m}$, and $<90 \mu\text{m}$) on the kinetic, isothermal, and thermodynamic properties of 2,4-D agrochemical adsorption was investigated. The major chemical elements cobalt (1.16%), manganese (2.90%), and aluminum (1.73%) were identified in the leachate solution of exhausted lithium-ion batteries by X-ray fluorescence. The X-ray diffraction patterns of LTHs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE} and [Co-Mn-Al-Cl]_{BATTERY} were consistent with the hydrotalcite sheet (JCPDS 14-191), with $d(003)$ parameter values of $7.8314 \text{ \AA}$ and $7.7651 \text{ \AA}$, respectively. The granulometric study by Brunauer – Emmett – Teller (BET) presented surface areas of 9.119 , 11.825 , and $11.973 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the granulometries of $<45 \mu\text{m}$, $<75 \mu\text{m}$, and $<90 \mu\text{m}$, respectively. The $45 \mu\text{m}$ granulometry statistically showed the highest adsorption average (13.621 mg g^{-1}), indicating a higher adsorption capacity of 2,4-D agrochemical by LTH [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE}. The probability of 2,4-D agrochemical adsorption above 96% achieved a better response (81.77%) for the $45 \mu\text{m}$ granulometry. The kinetic adsorption study showed that the pseudo-second-order model fit better to the experimental data ($R^2=0.9945$) for LDH [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE}, indicating that under conditions of 16.5 mg L^{-1} of 2,4-D, $\text{pH } 4$, and 50 mg of LDH. Isothermal measurements at different temperatures (298 , 308 , 318 , and 328 K) indicated that the adsorption of 2,4-D by LTHs best fit the Freundlich model, with LDH [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE} ($R^2 = 0.9407, 0.9272, 0.9371$ and 0.9662) and LTH [Co-Mn-Al-Cl]_{BATTERY} ($R^2 = 0.9849, 0.9183, 0.9374$ and 0.9453), respectively, indicating physisorption. The thermodynamic study of both LDHs indicated that the adsorption was an exothermic process ($\Delta H \sim -5 \text{ KJ mol}^{-1}$), spontaneous ($\Delta G < -10 \text{ KJ mol}^{-1}$), and with an increase in the degree of freedom ($\Delta S \geq 16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). The IR spectra of LDHs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE} and [Co-Mn-Al-Cl]_{BATTERY} after adsorption showed the presence of characteristic bands of 2,4-D and LDHs, with shifts of the carboxylate group band to lower wavenumbers, suggesting interaction between 2,4-D and the surface of the LTHs. The degradation of the adsorbed 2,4-D agrochemical by photo-peroxidation applied to LTHs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERENCE} and [Co-Mn-Al-Cl]_{BATTERY} allowed removal rates of 95.27% and 94.98% of 2,4-D, respectively. Therefore, the adsorption associated with Advanced Oxidative Process (AOP) resulted in a treatment process that allowed capturing, concentrating, and degrading the pollutant 2,4-D on the surface of the investigated LTHs.

Keywords: Layered Triple Hydroxides; Adsorption; Agrochemical 2,4-D; Granulometry; Kinetics; Isotherm; Thermodynamics.

LISTA DAS FIGURAS

FIGURA 01 – Gráfico sobre finalidade da aplicabilidade dos agroquímicos liberados para consumo no mercado agrícola brasileiro	24
FIGURA 02 – Gráfico sobre classificação toxicológica dos agroquímicos liberados para consumo no mercado agrícola brasileiro	25
FIGURA 03 – Gráfico sobre classificação ambiental dos agroquímicos liberados para consumo no mercado agrícola brasileiro	26
FIGURA 04 – Esquema representativo da atuação do agroquímico 2,4-D em erva daninha ..	28
FIGURA 05 – Mapa do Brasil, Quantidade produzida de Cana-de-açúcar (toneladas), 2014	29
FIGURA 06 – Fórmula estrutural plana do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D)	30
FIGURA 07 – Ilustração comumente utilizada para os compostos lamelares	35
FIGURA 08 – Mapa mental da representação esquemática de algumas aplicações de HDLs	41
FIGURA 09 – (a) baterias esgotadas, (b) abertura das baterias. (c e d) material catódico no coletor de corrente; (e) material catódico na folha de alumínio, (f) separação do material catódico da folha de cobre, (g) folha de cobre após a retirada do material e (h) material catódico separado.	54
FIGURA 10 – (a) Processo de lixiviação ácida e (b e c) Liberação de gases durante o processo de lixiviação ácida e d) Solução Lixiviada e Solução Padrão	55
FIGURA 11 – (a) Vidrarias utilizadas na síntese do HDL pelo método de Coprecipitação a pH constante, (b) meio reacional de síntese do HDL após a Coprecipitação e (c) Sólido obtido após filtração e (d) pós resultante da síntese após a secagem	56
FIGURA 12 – DRX dos HDLs de [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA} sintetizados pelo método Coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$	62
FIGURA 13 – Espectros de varredura do XPS dos HTLs (a) [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e (b) [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	64
FIGURA 14 – Espectros de XPS do HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} : (a) Co 2p, (b) Mn 2p; (c) Al 2p, (d) Cl 2p e (e) O 1s	68
FIGURA 15 – Espectros de XPS do HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA} : (a) Co 2p, (b) Mn 2p; (c) Al 2p, (d) Cl 2p e (e) O 1s	70
FIGURA 16 – Micrografias de MEV com ampliação de 25000 vezes e 50000 dos HTLs (a) [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e (b) [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	74
FIGURA 17 – EDS dos pós de HDL Co, Al, Cl	76
FIGURA 18 – EDS dos pós de HDL Mn, Al, Cl e O	78

FIGURA 19 – EDS dos pós de HTL Co, Mn, Al, Cl e O	79
FIGURA 20 – EDS dos pós de HTL Co, Mn, Al, Cl e O	81
FIGURA 21 – Termogramas dos HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA} a 10 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂ em um intervalo de aquecimento de 25 à 900 °C.	83
FIGURA 22 – Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N ₂ na temperatura de -196,15 °C para os HDLs (a) [Co-Al-Cl], (b) [Mn-Al-Cl] e HTLs (c) [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e (d) [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA} obtidos pelo método de Coprecipitação a pH constante pH 8,0 ± 0,5	87
FIGURA 23 – Isotermas de adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL [Co _{0,59} Mn _{0,59} Al _{0,13} (OH) ₂](Cl) _{0,27} ·0,61H ₂ O _{REFERÊNCIA} , nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm).....	90
FIGURA 24 – Isoterma de BET de amostra pré-tratada sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N ₂ na temperatura de -196,15 °C para o HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} ·0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) , com granulometrias a) de (< 45 µm), b) de (< 75 µm) e c) de (< 90 µm), obtidos pelos métodos de Coprecipitação a pH constante pH 8,0 ± 0,5.....	91
FIGURA 25 – Curva de nível da remoção do agroquímico 2,4-D em função da granulometria	93
FIGURA 26 – Curva de densidade de distribuição normal para adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} ·0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) , nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm)	95
FIGURA 27 – Probabilidade de adsorção de 2,4-D acima de 98 % e 96 % pelo HTL [Co _{0,59} Mn _{0,59} Al _{0,13} (OH) ₂](Cl) _{0,27} ·0,61H ₂ O nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm).....	96
FIGURA 28 – Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado no planejamento fatorial completo (2 ⁴) para estudo da porcentagem de adsorção do agroquímico 2,4 -D pelo HTL [Co _{0,59} Mn _{0,59} Al _{0,13} (OH) ₂](Cl) _{0,27} ·0,61H ₂ O _{REFERÊNCIA}	99
FIGURA 29 – Superfície de resposta obtida no planejamento CCD para a porcentagem de adsorção do agroquímico 2,4-D por HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} ·0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) , sintetizado por Coprecipitação em pH constante 8 ± 0,5	100
FIGURA 30 – Gráficos de ajuste linear dos modelos de cinética de adsorção de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-primeira ordem, para adsorção do agroquímico 2,4-D (16,5 mg L ⁻¹) em HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} ·0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) na granulometria (< 45 µm).	101
FIGURA 31 – Gráficos de ajuste linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do agroquímico 2,4-D em HTL (a) e (c) [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} ·0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) e (b) e (d) [Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} ·0,98H ₂ O _(BATERIA) ambos na granulometria (< 45 µm)	104

FIGURA 32 – Estudo termodinâmico da adsorção do agroquímico 2,4-D nos HTLs de (a) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ na granulometria ($< 45 \mu\text{m}$)	108
FIGURA 33 – Espectros de infravermelho do agroquímico 2,4-D, HTL (a) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ na granulometria ($< 45 \mu\text{m}$), antes e após a adsorção	113
FIGURA 34 – Curva Analítica para quantificação do agroquímico 2,4-D.....	118
FIGURA 35 – Gráfico de degradação do 2,4-D por Fotoperoxidação na superfície do HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$	119
FIGURA 36 – Gráfico de degradação do 2,4-D por Fotoperoxidação na superfície do HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{BATERIA}}$	121
FIGURA 37 – Espectros de varredura do XPS dos HDLs (a) $[\text{Co-Al-Cl}]$ e (b) $[\text{Mn-Al-Cl}]$	144
FIGURA 38 – Espectros de XPS do HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$: (a) Co 2p; (b) Al 2p, (c) Cl 2p e (d) O 1s.....	146
FIGURA 39 – Espectros de XPS do HDL $[\text{Mn-Al-Cl}]$: (a) Mn 2p; (b) Al 2p, (c) Cl 2p e (d) O 1s.....	147
FIGURA 40 – Registros fotográficos da equipe do projeto de extensão " <i>Conscientização ambiental nas Escolas da Rede Pública de Ensino quanto ao descarte responsável de baterias de celulares usadas e reprocessamento dos materiais catódicos destas baterias</i> " os materiais utilizados em Mini-curso prático realizado no IQ-UFU para estudantes de escolas públicas em Uberlândia	146

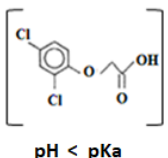
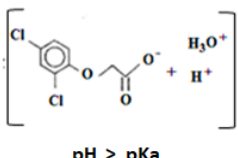
LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – Propriedades físicas e químicas do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético	30
TABELA 02 – Raio iônico de alguns cátions / [Å]	36
TABELA 03 – Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese de HDLs.....	38
TABELA 04 –Trabalhos publicados com 03 cátions metálicos presentes nas lamelas.....	40
TABELA 05 – Equações, Parametros ajustáveis e características dos modelos de Lagmuir e Freundlich.....	45
TABELA 06 – Reagentes utilizados nas sínteses (fórmula molecular, fabricante e grau de pureza)	51
TABELA 07 – Análise de FRX da solução lixiviada do material catódico recuperado de baterias de íons lítio esgotadas.....	61
TABELA 08 – Parâmetros de célula unitária $d(003)$, a , c dos HDLs sintetizados neste estudo e outros HDLs encontrados na literatura	63
TABELA 09: Análise XPS dos sinais do O 1s, C 1s, Cl 2p, Al 2p, Co 2p e Mn 2p.....	65
TABELA 10: Análise de Doblete Spin-Órbita e Concentração de Elementos para o HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA}	66
TABELA 11: Análise de Doblete Spin-Órbita e Concentração de Elementos para o HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	69
TABELA 12 – Estado químico da superfície investigado por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), observados na literatura.	73
TABELA 13 – Morfologias observadas na literatura para diversos HDLs	75
TABELA 14 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HDL [Co-Al-Cl]	77
TABELA 15 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HDL [Mn-Al-Cl]	79
TABELA 16 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA}	81
TABELA 17 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	82
TABELA 18 – Perdas de massa com suas possíveis atribuições referentes às faixas de temperaturas. Dados retirados das curvas termogravimétricas dos HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	84

TABELA 19 – Valores de Área Superficial, HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA} , obtidos pelo método de Coprecipitação a pH constante pH 8,0 ± 0,5.	89
TABELA 20 – ÁREA superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras de HTL [Co _{0,59} Mn _{0,59} Al _{0,13} (OH) ₂](Cl) _{0,27} . 0,61H ₂ O nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm).....	92
TABELA 21 – Valores dos cálculos estatísticos de média, variância, desvio padrão, erro padrão, limite inferior da distribuição normal e limite superior da distribuição normal da adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL [Co _{0,59} Mn _{0,59} Al _{0,13} (OH) ₂](Cl) _{0,27} . 0,61H ₂ O _{REFERÊNCIA} nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm)	94
TABELA 22 – Probabilidade de adsorção de 2,4-D acima de 98 % e 96 % pelo HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm).	97
TABELA 23 – Parâmetros ajustáveis dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem com seus respectivos valores de coeficientes de regressão para a adsorção de 2,4-D (16,5 mg L ⁻¹ , pH 4 e 298 K) com HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54H ₂ O (REFERÊNCIA)	102
TABELA 24 – Comparação com dados cinéticos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura	103
TABELA 25 – Ajuste linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do agroquímico 2,4-D em HTL (a) [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) e (b) [Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} .0,98H ₂ O _(BATERIA) na granulometria (< 45 µm), nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K	105
TABELA 26 – Comparação com dados isotérmicos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura	106
TABELA 27 – Estudos encontrados na literatura sobre adsorção de HDL e agroquímicos e suas quantidades de adsorção no estado de equilíbrio.....	107
TABELA 28 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do agroquímico 2,4-D nos HTL (a) [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) e (b) [Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} .0,98H ₂ O _(BATERIA) na granulometria (< 45 µm)	109
TABELA 29 – Comparação com dados termodinâmicos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura	111
TABELA 30 – Tipos de vibrações e número de onda (cm ⁻¹) presentes no HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA) e agroquímico 2,4-D.....	114
TABELA 31 – Tipos de vibrações e número de onda (cm ⁻¹) presentes no HTL [Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} .0,98H ₂ O _(BATERIA) e agroquímico 2,4-D.....	114
TABELA 32 – Valores da concentração de [H ₂ O ₂] com as porcentagens de degradação do agroquímico em 30 e 60 minutos	118

TABELA 33 – Porcentagens de degradação do agroquímico em 30 e 60 minutos para o HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	120
TABELA 34 – Estudos encontrados na literatura sobre degradação do agroquímico 2,4-D por radiação UV	121
TABELA 35 – Estado químico da superfície investigado por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), observados na literatura.	149

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 01 –	$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V$	42
EQUAÇÃO 02 –	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	43
EQUAÇÃO 03 –	$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$	43
EQUAÇÃO 04 –	$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	44
EQUAÇÃO 05 –	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\text{máx}}}$	44
EQUAÇÃO 06 –	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	46
EQUAÇÃO 07 –	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	47
EQUAÇÃO 08 –	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	47
EQUAÇÃO 09 –	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	47
EQUAÇÃO 10 –	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$	48
EQUAÇÃO 11 –	$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	48
EQUAÇÃO 12 –	$K_c = K_F \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n} \right)}$	48
EQUAÇÃO 13 –	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}^\bullet (\text{aq})$	60
EQUAÇÃO 14 –	Porcentagem de adsorção = $61,189 + 842,187 * [2,4\text{-D}] (\text{mmol L}^{-1}) + -7109,375 * [2,4\text{-D}] (\text{mmol L}^{-1})^2 - 0,191 * [\text{Granulometria}] - 0,0007 * [\text{Granulometria}]^2 + 1,625 * 50,0 * [2,4\text{-D}] (\text{mmol L}^{-1}) + 0,0007 * 50,0 * [\text{Granulometria}] - 103,125 * 4,0 * [2,4\text{-D}] (\text{mmol L}^{-1}) + 1,934 * [2,4\text{-D}] (\text{mmol L}^{-1}) * [\text{Granulometria}] + 0,0125 * 4,0 * [\text{Granulometria}] + 30,938$	93
EQUAÇÃO 15 –	 pH < pKa $\xrightleftharpoons{\text{pKa} = 2,64}$  pH > pKa 	97
EQUAÇÃO 16 –	Porcentagem de adsorção = $61,189 - 0,006 * [\text{HTL} [\text{Co-Mn-Al-Cl}] \text{ mg}] - 0,003 * [\text{HTL} [\text{Co-Mn-Al-Cl}] \text{ mg}]^2 + 842,187 * [2,4\text{-D} (\text{mmol L}^{-1})] - 7109,375 * [2,4\text{-D} (\text{mmol L}^{-1})]^2 + 1,625 * [\text{HTL} [\text{Co-Mn-Al-Cl}] \text{ mg}] * [2,4\text{-D}] + 0,0525 * 4,0 * [\text{HTL}$	

	[Co-Mn-Al-Cl] [2,4-D] (mmol L ⁻¹)]+ 0,0007 * 70,384615 * [HTL [Co-Mn-Al-Cl] [2,4-D] (mmol L ⁻¹)] -103,125 * 4,000* [2,4-D (mmol L ⁻¹)] +1,934 * 70,385 * [2,4-D (mmol L ⁻¹)] + 15,4484386	100
EQUAÇÃO 17 –	$4Co(OH)_2 + 4OH^- \rightleftharpoons 4CoO(OH) + 4H_2O + 4e^-$	144
EQUAÇÃO 18 –	$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	144
EQUAÇÃO 19 –	$4Co(OH)_2 + O_2 \rightleftharpoons 4CoO(OH) + 2H_2O$	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D - Ácido Diclorofenóxiacético

Å - Angstrom

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATG - Análise termogravimétrica

BET - Brunauer – Emmett – Teller (Método usado para medir a área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra)

CCD - Central Composite Design

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

d (003) - Espaçamento Basal

DRX - Difractometria de Raios-X

EDS - Sistema de Energia Dispersiva

FRX - Fluorescência de Raios-X

HDL - Hidróxido Duplo Lamelar

HO• - Radical Hidroxila

HTL - Hidróxido Triplo Lamelar

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IV - Infravermelho

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Data

k₁ - Constante da taxa de pseudo primeira ordem (min⁻¹)

k₂ - Constante da taxa de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹min⁻¹).

UV-Vis - Ultravioleta-visível

K_c - Constante de equilíbrio

K_F - Constante de Freundlich (mg·mL⁻¹·(L·mg⁻¹)^{1/n})

K_L - Constante de Langmuir (L mg⁻¹)

m - Massa do adsorvente (g)

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

n - Constante relacionada com a intensidade de adsorção

Θ - Teta

pH - Potencial hidrogeniônico

POA - Processo Oxidativo Avançado

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

q - Capacidade de adsorção do adsorvente (mg L^{-1})

q_e - capacidade de adsorção no equilíbrio (mg L^{-1})

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

q_t - Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}).

R - é a constante universal dos gases (J/mol K)

rpm - rotação por minuto

T - temperatura em (K)

t – tempo

V - volume da solução (L)

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

ΔG° - Variação da energia livre de Gibbs

ΔH° - Variação da entalpia

ΔS° - Variação da entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Agroquímicos	22
1.2 Herbicida Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)	26
1.3 Baterias de Íons de Lítio.....	31
1.3.1 Recuperação do Material Catódico	33
1.4 Hidróxido Duplo Lamelar.....	34
1.4.1 Métodos de Síntese de HDL	37
1.4.2 Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLS) e Hidróxidos Triplos Lamelares (HTLS)	38
1.5 Experimentos Adsorptivos	42
1.5.1 Modelos Isotérmicos	43
1.5.2 Cinética de Adsorção	45
1.5.3 Termodinâmica de Adsorção	47
2 OBJETIVO GERAL	49
2.1 Objetivos Específicos	49
2.1.1 Síntese e Caracterização dos HDLs e HTLS	49
2.1.2 Recuperação do material catódico de baterias de íons-lítio esauridas e obtenção de HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	49
2.1.3 Aplicação dos HTLS	50
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 Soluções.....	51
3.2 Obtenção de HTL a partir do Material Catódico de Baterias de Íons Lítio	51
3.2.1 Abertura das baterias e separação do Material Catódico	52
3.2.2 Recuperação do Material Catódico em baterias esauridas (Lixiviação Ácida)	54
3.3 Metodologia de síntese dos HDLS e HTLS por coprecipitação a pH constante	55
3.4 Estudo Granulométrico.....	56
3.5 Testes de adsorção do agroquímico 2,4-d	57
3.6 Determinação das isotermas de adsorção	57
3.7 Determinação da cinética de adsorção.....	57
3.8 Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos de adsorção	57
4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	58
4.1 Caracterização elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)	58
4.2 Caracterização estrutural por Difractômetro de Raio-X (DRX)	58
4.3 Caracterização estado químico da superfície por espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	58

4.4 Caracterização da área de superfície por Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.)...	58
4.5 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	59
4.6 Caracterização térmica dos constituintes e do composto ternário por Análise Termogravimétrica (ATG)	59
4.7 Caracterização estrutural por Infravermelho (IV)	59
4.8 Quantificação do Herbicida 2,4-D por Espectrofotometria por UV-vis.....	59
4.9 Degradação do 2,4-d adsorvido no HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{REFERÊNCIA} e HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA} por foto-peroxidação.	60
4.9.1 Análise Cromatográfica	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Caraterizações dos materiais sintetizados	61
5.1.1 Caracterização elementar da solução lixiviada por Fluorescência de Raios-X (FRX)	61
5.1.2 Caracterização estrutural dos materiais por Difração de Raios-X (DRX).....	61
5.1.3 Caracterização do estado químico da superfície dos materiais por espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	64
5.1.3.1 caracterização xps htl [co-mn-al-cl] _{REFERÊNCIA}	66
5.1.3.2 Caracterização XPS HTL [Co-Mn-Al-Cl] _{BATERIA}	68
5.1.4 caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema De Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	74
5.1.5 Caracterização térmica dos materiais por Análise Termogravimétrica (ATG)	82
5.1.6 Caracterização da área de superfície por Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.)	86
5.2 Estudo da influência Granulométrica do HTL [CO-MN-AL-CL]_{REFERÊNCIA} no processo adsorativo com o agroquímico 2,4-d.	89
5.3 Estudo quimiométrico do processo adsorativo de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e o agroquímico 2,4-D.....	97
5.4 Estudo dos modelos cinéticos da adsorção do agroquímico 2,4-d pelo HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33.0,54}H₂O_(REFERÊNCIA)	101
5.5 Estudo dos modelos isotérmicos e termodinâmicos da adsorção do agroquímico 2,4-D pelos HTLs [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33.0,54}H₂O_(REFERÊNCIA) e [Co_{0,09}Mn_{0,08}Al_{0,02}(OH)₂](Cl)_{1,66.0,98}H₂O_(BATERIA).....	103
5.6 Caracterização de IV antes e após Adsorção DO 2,4-D pelos HTLs [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33.0,54}H₂O_(REFERÊNCIA) e [Co_{0,09}Mn_{0,08}Al_{0,02}(OH)₂](Cl)_{1,66.0,98}H₂O (BATERIA).....	112
5.7 Degradação do 2,4-D Adsorvido no HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33.0,54}H₂O_(REFERÊNCIA) e HTL [Co_{0,09}Mn_{0,08}Al_{0,02}(OH)₂](Cl)_{1,66.0,98}H₂O_(BATERIA) por Foto-Peroxidação.....	116
5.7.1 Ensaio Controle.....	122
6 CONCLUSÕES.....	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

APÊNDICE	144
Caracterização do estado químico da superfície dos materiais por Espectroscopia de fotoelétrons de Raios- X (XPS)	144
Caracterização XPS HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl]	144
Caracterização XPS HDL [Co-Al-Cl]	144
Caracterização XPS HDL [Mn-Al-Cl].....	146
ANEXO 01.....	149

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agroquímicos

O desenvolvimento das várias atividades produtivas mundiais em grande parte se deve ao protagonismo que a química vem desempenhando na evolução da sociedade em diversos processos econômicos/industriais. Contudo, relacionado com o aumento no consumo de bens, serviços e no desenvolvimento de tecnologias, o crescimento vertiginoso da população mundial, a fabricação de produtos químicos sintéticos e seu manuseio, muita das vezes inadequados, vêm contribuindo para o desequilíbrio ecológico, destacando-se as questões geradas por efluentes industriais, como a contaminação do meio aquático por metais pesados e agroquímicos (FARIAS; FÁVARO, 2011).

Segundo Ferri (1976), as alterações provocadas pelos seres humanos nos ecossistemas levam a novos equilíbrios diferentes dos anteriores. Essas alterações são comumente chamadas de poluição e são nomeados de poluentes, os agentes causadores de tais alterações, em um sentido mais amplo entendemos que a poluição está relacionada a tudo aquilo que causa desequilíbrios ecológicos, ou seja, causam alterações nas propriedades físico-químicas nos ecossistemas. Assim sendo, quando os agroquímicos são lançados em habitats aquáticos, efeitos diretos (tóxicos) na biota¹ são possíveis.

Assim sendo, grande parte da poluição dos cursos de água naturais são causadas pelo escoamento de agroquímicos aplicados em campos agrícolas, que são considerados uma fonte difusa de contaminação, devido à capacidade dos agroquímicos de se dissolverem em água. Além disso, os herbicidas também podem ser transportados pela atmosfera durante a aplicação aérea ou por volatilização e redeposição provocadas pelas correntes de ar e durante os períodos chuvosos. Quando esses agroquímicos atingem o abastecimento de água, processos naturais de degradação começam a ocorrer devido à exposição à luz ultravioleta ou pela ação de microrganismos. A persistência dos compostos varia em ambientes aquáticos devido a vários fatores, tais como: luz ultravioleta, concentração de substâncias orgânicas, níveis de microrganismos, oxigênio e temperatura. Mesmo com esses processos naturais de degradação, ainda é comum encontrar níveis mensuráveis de herbicidas na água, pois além do escoamento de agroquímicos aplicados em campos agrícolas, tem a possibilidade de entrada contínua. (PELLER; WIEST; KAMAT, 2004).

¹ Biota é o conjunto de seres vivos, flora e fauna, que habitam um determinado ecossistema.

Os efeitos diretos de um ingrediente ativo tóxico podem variar conforme a duração e a intensidade da exposição. Esses efeitos são extensivamente estudados, principalmente porque os critérios preditivos para estimar o risco e estabelecer níveis permissíveis de contaminação são baseados nas respostas das espécies aos contaminantes. Esses critérios são estabelecidos como toxicidade laboratorial, testes que geralmente empregam espécies modelo em um único tóxico. Biota de um dado habitat, muitas vezes exibe uma ampla gama de tolerância a tóxicos específicos, por exemplo, os agroquímicos ao atingir organismos específicos em uma comunidade em interação, com a consequência de que um ingrediente ativo pode exercer efeitos letais em algumas espécies, porém não causam efeitos observáveis em outros. Essas preocupações não são recentes, estão apenas sendo agravadas tendo em vista a grande quantidade de contaminações de águas subterrâneas oriundas da aplicação indiscriminada de agroquímicos na agricultura, o que por sua vez contribui no fomento de novas pesquisas em busca de soluções. Os agroquímicos compreendem o grupo dos contaminantes emergentes, ou seja, estão sendo encontrados nos recursos hídricos e alguns não possuem legislação vigente, pois a cada dia novos ingredientes ativos estão sendo desenvolvidos (RICHARDSON; TERNES, 2014).

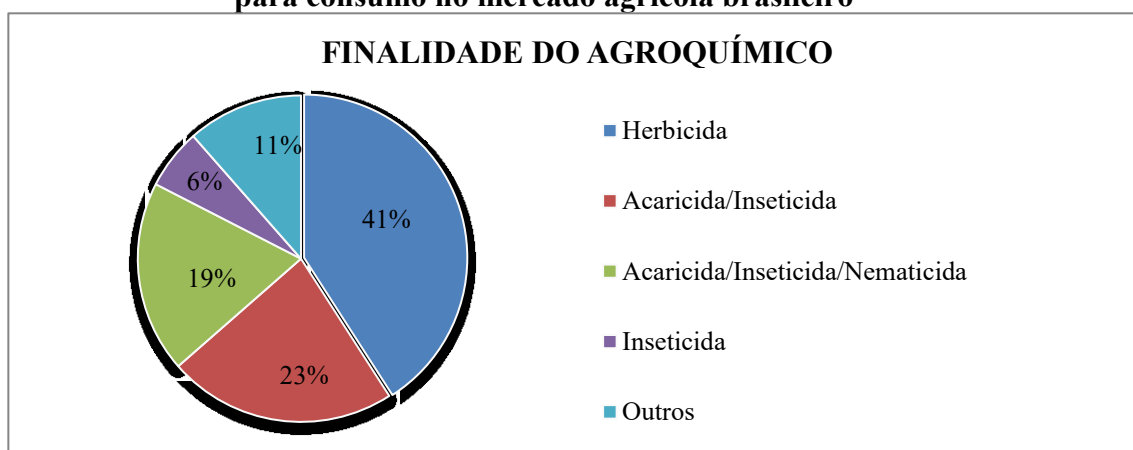
O aumento das atividades agrícolas e o uso de intensivos métodos agrícolas, incluindo a aplicação de grandes quantidades de produtos agroquímicos sintéticos, foram identificados como fatores de grande preocupação relacionados ao declínio de espécies animais nos últimos anos (POLO-CAVIA; BURRACO; GOMEZ-MESTRE, 2016), contribuindo dessa forma para o surgimento de algumas inquietações, sendo a primeira delas a crescente expansão da fronteira agrícola, a homogeneização das paisagens e o aumento da quantidade de agroquímicos utilizados (DAVARI *et al.*, 2010). A segunda refere-se às propriedades físico-químicas e biológicas dos agroquímicos, pois alguns são moléculas de difícil biodegradabilidade, e, portanto, permanecem no meio ambiente com tendência cumulativa nos organismos em que tem contato (BARAKAT, 2011). A terceira preocupação refere-se à liberação recorde de aprovações para o uso de agroquímicos nas lavouras agrícolas no Brasil.

Segundo Grigori (2021), dentre os produtos agroquímicos comercializados no Brasil, um terço receberam registro durante os dois primeiros anos de governo do ex-presidente Jair Messias Bolsonaro (2019-2022). Sob a liderança da ministra Tereza Cristina até o ano de 2020, 967 novos ingredientes ativos foram aprovados. A pandemia de COVID-19 não fez com que diminuíssem o ritmo de trabalho da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Instituto

Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), órgãos reguladores responsáveis por avaliar os ingredientes ativos antes que eles fossem liberados no mercado agrícola brasileiro. Quase 10 novos produtos agroquímicos foram liberados em média, por semana em 2020, com cerca de 90% das aprovações liberadas após o início da pandemia do COVID-19.

Segundo dados do MAPA (2022) dos 2022 agroquímicos registrados têm-se 41% (Figura 01) destinados aos herbicidas, agroquímicos estes que possuem em suas composições agentes biológicos ou substâncias químicas capazes de matar ou inibir o crescimento de espécies vegetais específicas. Os ingredientes ativos são substâncias químicas utilizadas nos herbicidas e se dividem em orgânicas, que contempla a maioria dos herbicidas utilizados atualmente na agricultura, ou inorgânicas, que compreendem produtos utilizados para controle de plantas daninhas no passado, como o NaCl e o H₂SO₄ (MARCHI; MARCHI; GUIMARÃES, 2008).

FIGURA 01 – Gráfico sobre finalidade da aplicabilidade dos agroquímicos liberados para consumo no mercado agrícola brasileiro



Fonte: MAPA (2022).

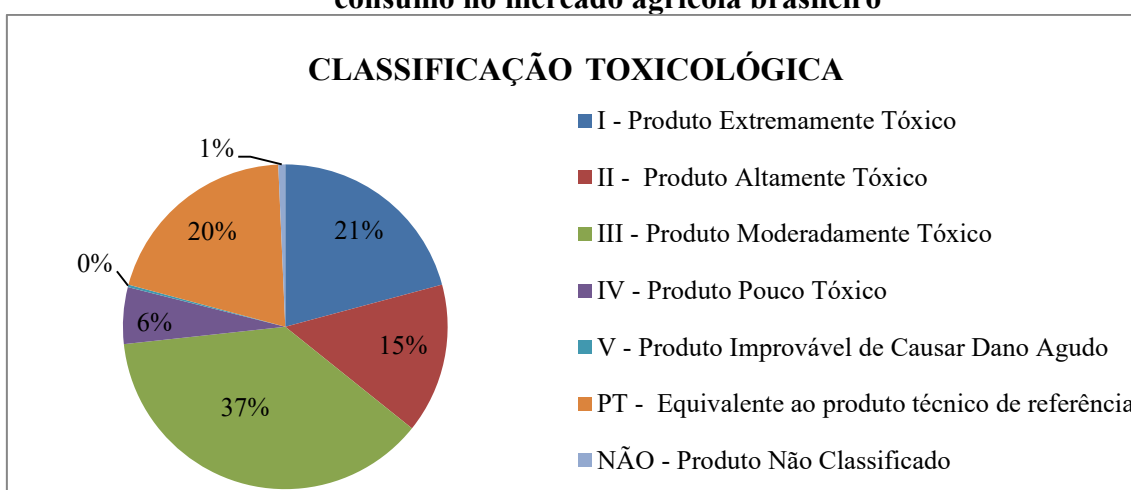
Org.: O autor (2023).

De acordo com (SALATI, 2023), durante o mandato do ex-presidente Jair Messias Bolsonaro, o governo finalizou com a liberação de 2.182 agroquímicos. Essa quantidade de registros é a maior já concedida em uma gestão presidencial desde o ano de 2003. A aprovação de um grande número de agroquímicos nessa perspectiva pode gerar preocupações relacionadas à segurança alimentar, à saúde humana e ao meio ambiente. A utilização desses produtos requer um equilíbrio cuidadoso entre a necessidade de proteger as colheitas e minimizar os riscos para os ecossistemas e a saúde pública.

Em 2019 a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2019) publicou a reclassificação dos agroquímicos no Brasil com o objetivo de colocar o país no mesmo nível

de outras nações. Trata-se de novo marco regulatório do setor agrícola, em que atualizou e tornou mais claro os critérios de avaliação e classificação toxicológica. Esta reclassificação contempla parâmetros com base nos padrões do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos. Este sistema ampliou, de quatro para seis, as categorias toxicológicas, além de incluir “não classificado”, em que valida os produtos de baixíssimo risco e os que não foram analisados. Ocorre que mesmo com a classificação recente os dados disponíveis pelo MAPA (2022) são obscuros por apresentar uma “nova” classificação toxicológica dos agroquímicos de “equivalente ao produto técnico de referência”, classificação esta inexistente nos atos reclassificatórios pelos órgãos responsáveis no Brasil e que representa 20% dos agroquímicos liberados em nosso país nesse período recente (Figura 02).

FIGURA 02 – Gráfico sobre classificação toxicológica dos agroquímicos liberados para consumo no mercado agrícola brasileiro



Fonte: MAPA (2022).

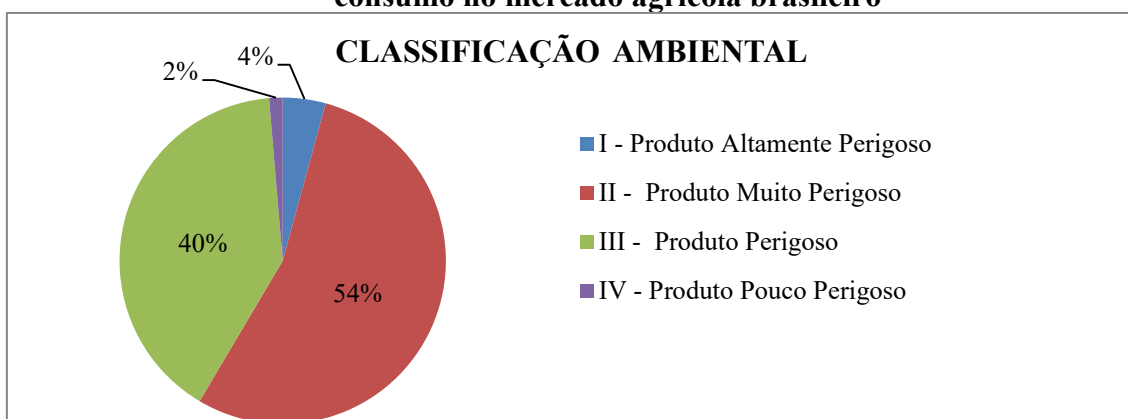
Org.: O autor (2022).

Segundo os dados da Figura 02, aproximadamente 20% dos agroquímicos liberados no país durante esse período são classificados de maneira desconhecida, o que levanta preocupações sobre a transparência e o entendimento adequado dos níveis de toxicidade desses produtos. Essa observação sugere que a classificação "equivalente ao produto técnico de referência" pode representar um desafio para a avaliação precisa dos riscos associados aos agroquímicos e para a tomada de decisões informadas sobre seu uso e possíveis consequências.

Uma informação importante sobre os agroquímicos está relacionada às suas classificações ambientais. Essas classificações são estabelecidas com base em testes e estudos conduzidos em laboratórios, em campo e semi-campo, envolvendo diversas áreas

disciplinares, como biologia, química, estatística, agronomia, toxicologia, entre outras. A partir dessas informações, são consolidadas as propriedades ecotoxicológicas da substância química, assim como seus dados físico-químicos. Também são considerados aspectos relacionados à bioacumulação, persistência, transporte em solos e resíduos em matrizes ambientais. Essas informações são fundamentais para subsidiar o conhecimento sobre o comportamento dos agroquímicos nos diferentes compartimentos do meio ambiente. Essa abordagem visa compreender de forma abrangente os potenciais impactos dos agroquímicos no ecossistema e na biodiversidade, permitindo uma avaliação mais precisa de seus efeitos ambientais, (IBAMA, 2022). Com a liberação recorde de novos agroquímicos nos últimos anos, temos autorização comercial e de uso em 58% de produtos altamente perigosos e/ou muito perigosos no Brasil conforme apresentado na Figura 03.

FIGURA 03 – Gráfico sobre classificação ambiental dos agroquímicos liberados para consumo no mercado agrícola brasileiro



Fonte: MAPA (2022).

Org.: O autor (2022).

Assim sendo, nota-se que os sistemas de cultivo têm evoluído, tanto do ponto de vista ambiental como econômico, entretanto ainda continuam altamente dependentes dos agroquímicos, entre os quais os herbicidas. Portanto, a seleção de plantas daninhas resistentes, representa uma mudança para os produtores, uma vez que a resistência afeta diretamente os sistemas de cultivo por alterar a dinâmica de uso dos herbicidas (MARCHI; MARCHI; GUIMARÃES, 2008).

1.2 Herbicida Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético também conhecido como 2,4-D (Patente PI0013646-8), é um herbicida aniônico, amplamente utilizado em culturas de monocotiledôneas, sistêmico pré e pós-emergente amplamente empregado nas lavouras de cana-de-açúcar, de trigo, milho, soja e arroz (ARCAUTE; SOLONESKI; LARRAMENDY, 2016). Existem no

mundo mais de 1.500 produtos agroquímicos em que o principal ingrediente ativo é o 2,4-D (AYLWARD; HAYS, 2008).

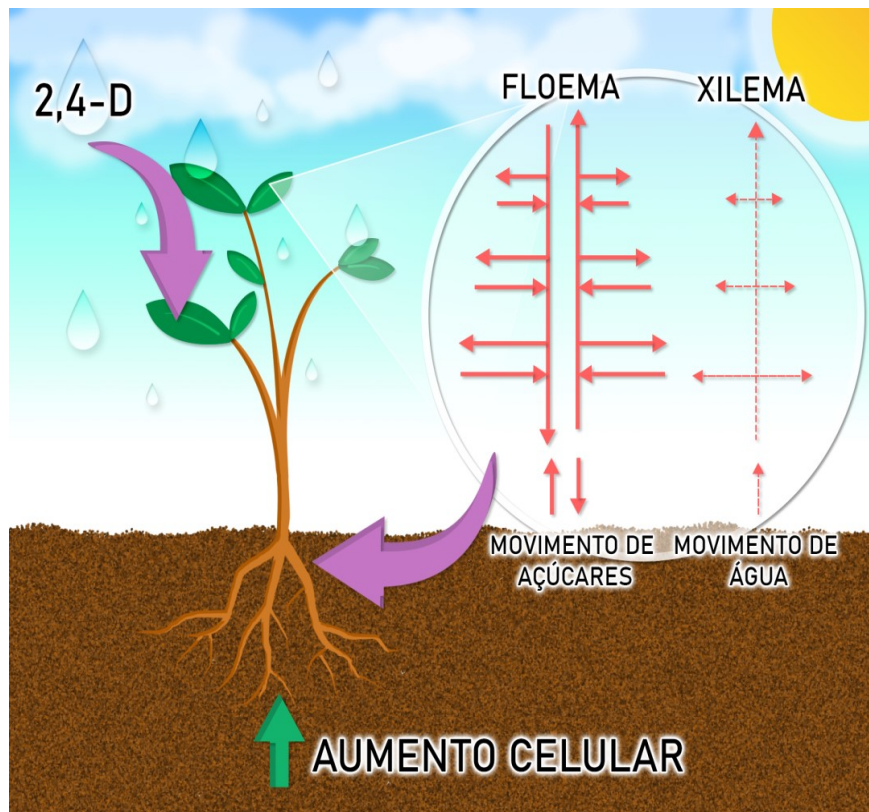
O ingrediente ativo deste agroquímico foi registrado e está em uso na agricultura mundial desde 1946 para o controle seletivo de ervas daninhas de folha larga na agricultura, pastagens, bem como no controle de ervas daninhas aquáticas (LI *et al.*, 2017). O 2,4-D permanece como um dos herbicidas mais comumente usados principalmente devido a seu baixo custo, eficácia e seletividade (ISLAM *et al.*, 2018). O 2,4-D é classificado como “extremamente tóxico” e “perigoso para o meio ambiente”, com meia-vida entre 20 e 312 dias dependendo das condições do ambiente (ORDAZ-GUILLÉN *et al.*, 2014). Este agroquímico por ter potencial para afetar os processos de crescimento em plantas de um modo semelhante aos reguladores de crescimento naturais, o ingrediente ativo deste produto está descrito como “hormonal”.

Na Guerra do Vietnã (1959-1975) o agroquímico 2,4-D, combinado com o herbicida ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, fez parte da composição do “Agente Laranja”, utilizado como arma de guerra pelos norte-americanos para desfolhar as áreas de combate e impedir que soldados inimigos vietnamitas as usassem como esconderijos. Além do prejuízo causado na época pelo agrotóxico, a exposição da população ao produto tem causado diversas doenças graves como câncer de pele e pulmão, deformidades no organismo e outras consequências na ecologia do Vietnã devido à retirada da vegetação que protegiam os solos (QUEVEDO, 2016).

Ao longo dos anos os resultados das aplicações deste agroquímico em safras foram exitosas, tendo em vista sua eficiência. Em uma lavoura de maçã, obteve-se como resultado em tempo de 24 h após a aplicação, ervas daninha que ficaram murchas e secaram as folhas e os brotos que cresceram 48 h depois, pelo estímulo de raízes rizomas, desintegraram-se e morreram, ficando, porém, intactas as espécies pés de maçã (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002). Esta ação do 2,4-D ocorre por meio de bloqueio do transporte de nutrientes e água quando absorvida pela erva daninha desde a raiz, provocando o crescimento desordenado de suas células, impedindo que a mesma se desenvolva conforme esquema representativo na Figura 04. Este pode ser utilizado no controle essencialmente de ervas daninhas de folhas largas, como por exemplo: guanxuma, poaia, serralha, erva-quente, entre outras (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002). A degradação do 2,4-D e outros compostos organoclorados podem ocorrer de maneira química, física e biologicamente, para a redução de

resíduos no meio ambiente, embora muito das vezes o princípio ativo não seja totalmente suprimido (CHAPARADZA; HOSSENLOPP, 2011).

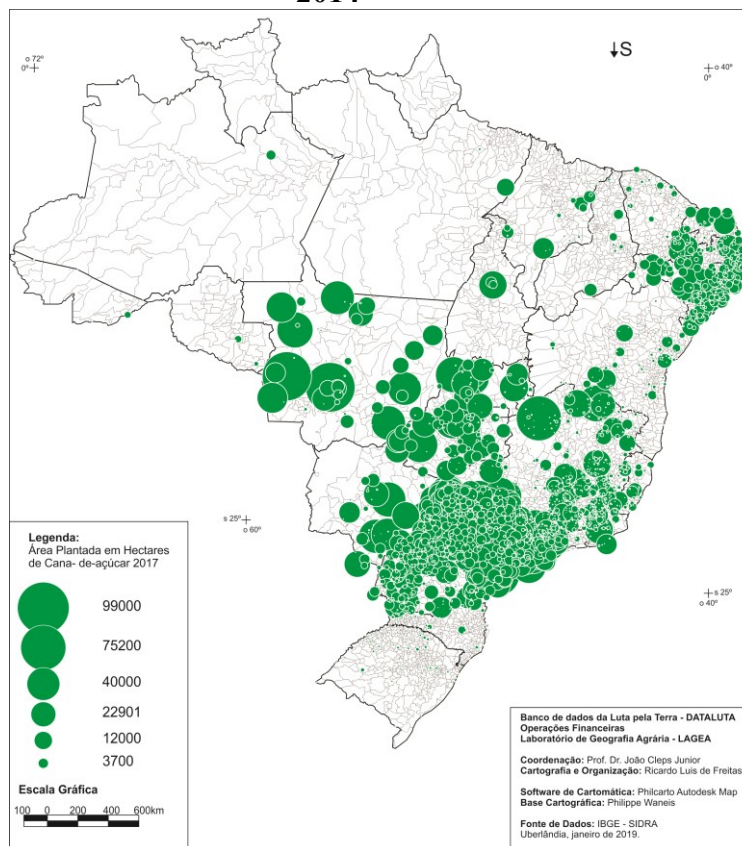
FIGURA 04 – Esquema representativo da atuação do agroquímico 2,4-D em erva daninha



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

Entre as lavouras agrícolas a cana-de-açúcar se destaca, por vários motivos, sendo uma das principais culturas contribuintes à expansão das áreas cultivadas no Brasil nos últimos anos (UNICA, 2015). Sua expansão na região sudeste, mais especificamente no Triângulo Mineiro (Figura 05) contribui para enorme área plantada, devido principalmente ao aumento das demandas nacionais e mundiais pelo biocombustível etanol, consequentemente ocasionando o uso de maior quantidade de agroquímicos nestas lavouras. Atualmente, o Brasil responde por aproximadamente 18% da produção e 36% do comércio mundial de açúcar da cana-de-açúcar, segundo Vidal (2020), sendo considerado o maior produtor e exportador mundial.

FIGURA 05 – Mapa do Brasil, Quantidade produzida de Cana-de-açúcar (toneladas), 2014



Fonte: IBGE/SIDRA (2019).

Org.: Freitas (2020).

Devido ao seu baixo coeficiente de adsorção e alta solubilidade em água (600 mg L^{-1} em 25°C) (CARVALHO *et al.*, 2020), o 2,4-D tem a tendência de atingir frequentemente as águas superficiais (Tabela 01). Essa característica pode acarretar efeitos negativos para os organismos e o meio aquático em geral. A América do Sul é um dos maiores mercados de 2,4-D no mundo (ISLAM *et al.*, 2018). A Tabela 01 cita as principais propriedades físicas e químicas do 2,4-D, mostrando que este é um composto químico com propriedades específicas que o tornam altamente solúvel em água (600 mg L^{-1} à 25°C) e metanol ($392,8 \text{ g L}^{-1}$ em temperaturas entre $9,7$ a $20,3^\circ\text{C}$). Sua classificação como "Extremamente Tóxico" destaca a necessidade de medidas cautelosas ao manusear essa substância, enquanto sua biodegradabilidade sugere que, sob certas condições, pode ser degradado no ambiente, sendo a degradação microbiana considerada a principal via na decomposição de 2,4-D no solo (BARROS, 2022). No entanto, o conhecimento dessas informações é essencial para uma utilização adequada e consciente do agroquímico, minimizando potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

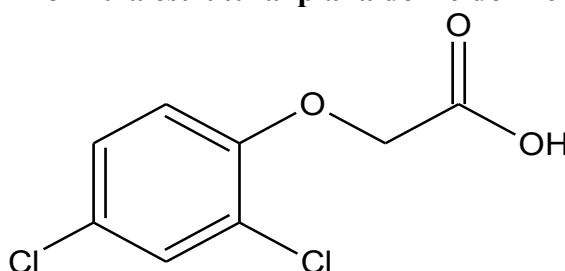
TABELA 01 – Propriedades físicas e químicas do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

Massa Molar (g mol ⁻¹)	221,03744
Fórmula Molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Solubilidade em água à 25°C (mg L ⁻¹)	600
Solubilidade em metanol 19,7 a 20,3°C (g L ⁻¹)	392,8
pKa	2,64
Ponto de Fusão (°C)	162,8
Ponto de Ebulição(°C)	345,6
Cor	Branco
Densidade Absoluta (g cm ⁻³)	1,488
Classificação Toxicológica	Extremamente Tóxico
Textura	Cristalina
Classificação Toxicológica	Extremamente Tóxico
Classificação ANVISA (2019)	Hormonal
Degradabilidade	Biodegradável: 26 dias para ruptura do anel em solos.
Dose letal para Ser Humano	80 mg Kg ⁻¹
Tempo de meia-vida em Solo	4,6 a 17,2 dias
Tempo de meia-vida em Água	4,5 a 7 dias

Fonte: Ficha de Informação Toxicológica (CETESB, 2022); (ANVISA, 2019); (FRANCISCO, 1996) e (FROEHNER, NETO e MACHADO, 2012).

O ingrediente ativo deste agroquímico pertence à família dos compostos fenólicos, encontrado comercialmente na forma de sais ou ésteres de elevado peso molecular e baixa volatilidade. Sua fórmula estrutural é representada na Figura 06 e possui fórmula molecular C₈H₆Cl₂O₃ (LEGROURI *et al.*, 2005).

FIGURA 06 – Fórmula estrutural plana do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D)



Fonte: Campos e Vieira (2002).

Nesse sentido o estudo com agroquímico 2,4-D nesta localidade é justificada por diversos motivos, dentre eles, o fato da mesorregião do Triângulo Mineiro ser uma importante região agrícola do Brasil, conhecida pela produção de diversas culturas como cana-de-açúcar, milho, soja e café. Essas culturas frequentemente requerem o uso de agroquímicos para o controle de plantas daninhas, e o 2,4-D é um dos herbicidas amplamente utilizado.

Preocupações sobre contaminações como o estudo de Marchesan *et al.* (2010), que relatam uma concentração de 2,4-D de $3,6 \mu\text{g L}^{-1}$ detectada em rios do estado do Rio Grande do Sul, ou a quantificação em águas subterrâneas de 2,4-D, como apresentado no estudo de Brauns *et al.* (2018), que o detectaram em água no Rio Fu, na Província de Hebei na China, com valores de $3,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Preocupações como essas norteiam o presente estudo pois o 2,4-D é uma substância química que pode persistir no ambiente por aproximadamente 26 dias no solo e apresentar riscos para os ecossistemas aquáticos e para a saúde humana quando presente em concentrações elevadas em torno de 80 mg kg^{-1} consideradas letais para seres humanos, conforme indicado na Tabela 01.

Para abordar essas preocupações e buscar soluções sustentáveis, surge a possibilidade de utilizar adsorventes a partir da recuperação de metais presentes baterias de íons de lítio exauridas. Uma vez que essas baterias se tornam exauridas e não podem mais fornecer energia suficiente para dispositivos eletrônicos. No entanto, é possível reutilizar os metais presentes na composição química das baterias exauridas visando criar adsorventes que ajudem a remover o 2,4-D da água e do solo. Isso pode contribuir para mitigar a contaminação ambiental e os riscos associados ao uso do 2,4-D na agricultura, ao mesmo tempo em que promove a reciclagem de metais valiosos (MELCHOR-MARTÍNEZ, *et al.* 2021). Essa abordagem multidisciplinar pode ser uma solução eficaz e sustentável para enfrentar os desafios relacionados à contaminação por agroquímicos em regiões agrícolas.

1.3 Baterias de Íons de Lítio

As baterias são dispositivos que nos trazem entre os inúmeros benefícios a possibilidade de utilizar energia a qualquer tempo e lugar, assim sendo, bateria é definida como qualquer fonte de energia elétrica que é gerada pela conversão direta de energia química, assim as baterias de Íons de Lítio são compostas por um cátodo, um ânodo e um separador embebido em um solvente orgânico contendo sais de lítio (como o eletrólito).

A reação química que origina a eletricidade pode ser ou não reversível, caso seja não reversível a bateria é chamada de "bateria primária" e deve ser descartada assim que toda a

energia química for convertida em energia elétrica. Caso a reação química seja reversível, a bateria é chamada de "bateria secundária" e pode ser recarregada por meio de eletricidade e usada repetidas vezes, baterias estas também conhecidas como acumuladores. Nesse sentido a química das baterias define a capacidade, a densidade de energia e a capacidade de recarga. As baterias podem exibir características específicas que são desenvolvidas para eficiência ideal em aplicações específicas, ou seja, as baterias possuem uma ampla variedade de formatos, tamanhos e composições químicas (EPBA, 2022).

Os dispositivos eletrônicos alimentados por baterias de íons de lítio têm se destacado de forma significativa no mundo moderno devido ao desafio distinto que representam em comparação com outros tipos de tecnologia. Espera-se que, até 2024, alguns componentes cruciais das baterias de íons lítio, como lítio e cobalto, enfrentem uma escassez na oferta (SUN *et al.*, 2017; BLENGINI *et al.*, 2020). Isso contribui para que pesquisadores em todo o mundo há muitos anos procurem soluções para o problema de oferta e demanda. A solução inclui proteger e recuperar os metais preciosos usados na produção como lítio, cobalto, níquel e manganês, restringindo as atividades de mineração e preservando as reservas de metais raros e, simultaneamente, implementando a reciclagem adequada dessas baterias exauridas (ABDALLA *et al.*, 2023).

No Brasil, diversas pilhas e baterias usadas são descartadas inadequadamente no lixo comum devido à falta de conscientização da população sobre os perigos que representam para a saúde humana e o meio ambiente, ou pela falta de alternativas adequadas de descarte. Esses produtos contêm metais pesados, como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, entre outros, que são potencialmente prejudiciais à saúde. Esses metais têm a capacidade de se acumular no organismo, afetando suas funções biológicas. Além disso, outras substâncias tóxicas presentes nesses produtos podem atingir e contaminar os lençóis freáticos, comprometendo a qualidade desses recursos e seu uso futuro para abastecimento de água e produção de alimentos (REIDLER; GUNTHER, 2003).

Nesse sentido a coleta ou retorno para o fabricante de baterias portáteis é muito complexa e está submetida a uma ampla variedade de parâmetros, como por exemplo: conscientização dos consumidores, dispositivos legais, identificações dos pontos de coleta, logística de fluxos de coleta, a notoriedade desse processo e a necessidade de garantir que todos os participantes do processo de coleta de resíduos assumam suas responsabilidades. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010, instituiu a obrigatoriedade da logística reversa, e definiu este processo como sendo:

Instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada. (BRASIL, 2010)

A forma como estes descartes são conduzidos no Brasil estão estabelecidos na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 401, de 04 de novembro de 2008, que discorre sobre a responsabilidade do descarte correto destas baterias, delegando a responsabilidade da coleta, armazenamento e reprocessamento tanto a fabricantes, comerciantes e aos consumidores, este processo é conhecido como logística reversa, estabelecido nos artigos 14 e 15 da referida resolução. (CONAMA, 2008):

Art. 14: Nos materiais publicitários e nas embalagens de pilhas e baterias, fabricadas no País ou importadas, deverão constar de forma clara, visível e em língua portuguesa, a simbologia indicativa da destinação adequada, as advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, bem como a necessidade de, após seu uso, serem encaminhadas aos revendedores ou à rede de assistência técnica autorizada (...).

Art. 15. Os fabricantes e importadores de produtos que incorporem pilhas e baterias deverão informar aos consumidores sobre como proceder quanto à remoção destas pilhas e baterias após a sua utilização, possibilitando sua destinação separadamente dos aparelhos. (CONAMA, 2008)

Ademais, percebemos que além dos aspectos legais quanto ao correto descarte de baterias serem escassos, existe uma fiscalização pouco efetiva onde as penalidades previstas em lei para quem desrespeita a legislação vigente não são aplicadas. Assim, nem todos os fabricantes se preocupam em recolher estas baterias e mesmo que tenham essa preocupação, nem todos os comércios possuem recipientes de coleta adequados e identificados. Além disso, nem todos os consumidores estão informados da necessidade e da forma correta de descarte das baterias esgotadas. Portanto, acredita-se que um maior investimento em conscientização e reciclagem seja uma alternativa plausível para minimizar os problemas relacionados aos descartes das baterias de íons-lítio (ESPINOSA; TENÓRIO, 2006).

1.3.1 Recuperação do Material Catódico

Diante das questões ambientais e econômicas acredita-se que a recuperação do material proveniente das baterias de íons-lítio seja uma solução possível para amenização destes problemas. Dentre os métodos de recuperação dos metais presentes no material catódico das baterias destacam-se os processos hidrometalúrgicos que são amplamente utilizados como os mais promissores tanto nas pesquisas acadêmicas quanto na aplicação

industrial devido à sua alta eficiência e baixo consumo de energia (LV *et al.*, 2018). Entre eles, reagentes ácidos orgânicos e inorgânicos são sempre utilizados para lixiviar² metais valiosos dos materiais ativos no cátodo. Shin *et al.* (2005) relatam em seu estudo que obtiveram no processo de lixiviação a dissolução completa de Co e Li utilizando H_2SO_4 e 15% volume (relação em volume) de H_2O_2 em 10 min a 75 °C. (LIU *et al.*, 2020) propõe novo processo de recuperação integrada para os materiais catódicos Li, Ni, Co e Mn e que obtiveram a separação completa dos metais pelos métodos de lixiviação-extração com H_2SO_4 e 3 % volume (relação em volume) de H_2O_2 como agente de lixiviação.

A partir da recuperação dos metais de interesse extraídos dos cátodos contido nas baterias de íons lítio propomos a síntese dos chamados Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs). A síntese destes compostos, além de representar uma alternativa aos processos convencionais de reciclagem também apresenta um elevado potencial, pois o HDL pode ser aplicado nos processos de remediação ambiental, como por exemplo, a adsorção, cuja importância tem crescido nos últimos anos.

1.4 Hidróxido Duplo Lamelar

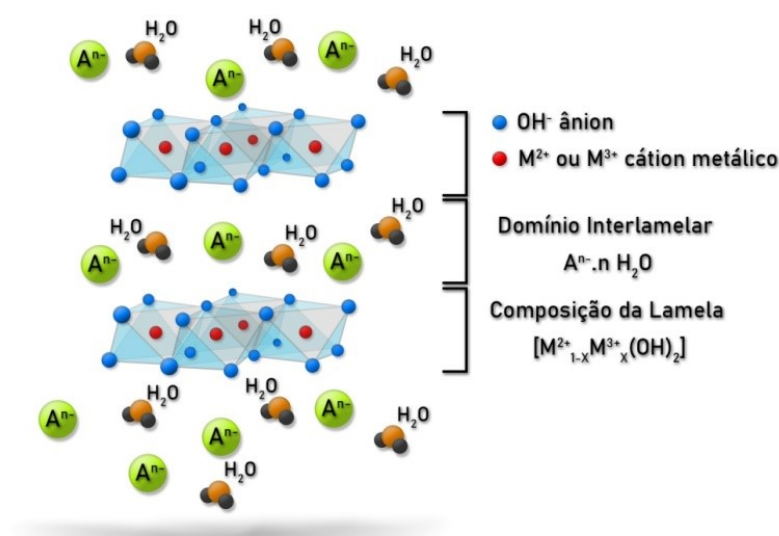
Entre as famílias de compostos em camadas duplas de carga positiva, os chamados Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos muitas vezes como sistemas semelhantes com estrutura do tipo hidrotalcita, têm merecido considerável atenção. Os materiais com estrutura lamelar formam uma classe especial de compostos, constituídos por placas inorgânicas resultantes do empilhamento sucessivo de unidades bidimensionais chamadas de lamelas, as quais são ligadas entre si por meio de forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações hidrogênio (MARANGONI; RAMOS; WYPYCH, 2009; ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; TANG *et al.*, 2020).

O primeiro HDL natural foi descoberto em 1842 e devido à sua semelhança com o talco e presença de grande quantidade de água, foi chamado de Hidrotalcita. A síntese real e os estudos sobre compostos semelhantes à hidrotalcita foram publicados extensivamente após 1930 por Feitknecht (WRIGHT; ZHOU, 2007) e HDLs foram encontrados consistindo em camadas individuais de estrutura semelhante à brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Camadas em brucita são eletricamente neutras com cátions de magnésio localizados no centro de um octaedro e seis grupos hidroxila situados nos vértices. Nos HDLs, quando os cátions de magnésio são

² Lixiviação – A lixiviação ácida é um processo hidrometalúrgico mais difundido na indústria para a purificação de metais e minérios contendo impurezas. O seu mecanismo envolve a dissolução de um ou mais reagentes sólidos a partir de uma matriz, utilizando-se um agente lixiviante (agente extrator), que pode ser um ácido inorgânico ou orgânicos e/ou também uma mistura. (SADIQUE, 2010).

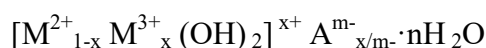
substituídos por cátions de metais trivalentes, uma carga positiva se desenvolve nas camadas, que então se estabiliza pela presença de ânions no espaço interlamelar (BRAVO-SUAREZ; PÁEZ-MOZO; OYAMA, 2004). Os materiais do tipo hidrotalcita têm três características estruturais (Figura 07): (1) Íons metálicos nas camadas; (2) Ânions solvatados do domínio interlamelar; (3) Estruturas de nanofolhas.

FIGURA 07 – Ilustração comumente utilizada para os compostos lamelares



Fonte: Adaptada de Marangoni, Ramos e Wypych (2009).

Os compostos lamelares com estrutura tipo hidrotalcita se caracterizam por estarem arranjados na forma de lamelas, nas quais os átomos apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas **a** e **b** e se empilham na direção **c** (CURSINO, 2010). As lamelas mantêm-se unidas entre si por forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações hidrogênio. A área onde há o predomínio das interações fracas entre as lamelas é denominada domínio interlamelar (MARANGONI; RAMOS; WYPYCH, 2009), (Figura 07). Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas sejam inseridas neste espaço interlamelar, por meio de reações de intercalação (ARIZAGA *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2022). A seguinte fórmula geral descreve a composição química de compostos do tipo hidrotalcita.



Onde: M^{2+} (cátion metálico divalente), M^{3+} (cátion metálico trivalente), A^{m-} (ânion de compensação (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-})) (WU; DUAN; YAN, 2018), m^- (carga do ânion) e $X = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$ sendo X a razão Molar.

Em compostos do tipo hidrotalcita estão presentes cátions metálicos que apresentam coordenação octaédrica, o que limita o raio iônico a valores entre 0,50 e 0,74 Å. Cátions com raios iônicos maiores contribuem para a instabilidade do arranjo octaédrico (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; LI *et al.*, 2015). A Tabela 02 apresenta o valor do raio iônico de alguns cátions.

TABELA 02 – Raio iônico de alguns cátions / [Å]

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M²⁺	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M³⁺	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Fonte: Cavani, Trifirò e Vaccari (1991).

Em geral, os HDLs contêm cátions bivalentes (M^{2+}) e cátions trivalentes (M^{3+}). A seleção e combinação de M^{2+} e M^{3+} podem ser variadas. Com base nos cátions metálicos, a estrutura do HDL pode consistir na variação dos metais bivalentes e trivalentes e no envolvimento de dois metais bivalentes, levando-se em consideração a razão de 2:1 (bivalente em relação ao trivalente). Combinações específicas podem, portanto, potencialmente levar a propriedades interessantes incluindo boa estabilidade térmica, capacidade catalítica e flexibilidade do domínio interlamelar, tornando-o um adsorvente promissor. Sua natureza porosa pode aumentar significativamente a área superficial e aprimorar a adsorção de analitos em sua superfície. Além disso, as lamelas dos HDLs apresentam uma densidade de carga líquida positiva o que permite a troca aniônica com diversos analitos aniônicos os quais poderão ocupar o domínio interlamelar do HDL. A literatura também relata aplicações para extração de cátions e compostos neutros ou hidrofóbicos, demonstrando a versatilidade do HDL para a extração de diversos analitos (TANG *et al.*, 2014). Além disso, diferentes revisões mencionam as aplicações do HDL em áreas como catálise (PARSAPOUR; MORADI; BAHADORAN, 2023), remediação ambiental (GUAN *et al.*, 2022) e armazenamento de energia (POURFARZAD *et al.*, 2019). Essa ampla gama de aplicações destaca o potencial dos HDLs em diversas áreas de pesquisa e tecnologia, tornando-o um material de grande interesse científico e tecnológico.

1.4.1 Métodos de Síntese de HDL

Embora a hidrotalcita exista na natureza, ela possui alta impureza e baixa cristalinidade, tornando-a insuficiente para aplicações científicas e práticas. Portanto, a síntese artificial tornou-se uma das abordagens mais utilizadas para a produção de HDLs (DENG; SHI, 2015). As principais estratégias de síntese são:

- ✓ **COPRECIPITAÇÃO** - é um dos métodos mais comumente usados para preparar HDLs (GAO *et al.*, 2020). As soluções de sais metálicos são preparadas de acordo com uma proporção específica. Em seguida, a solução alcalina (geralmente NaOH) é adicionada por gotejamento à solução mista para controle do pH de precipitação dos metais, seguida de agitação até a finalização. (SHAN *et al.*, 2015).
- ✓ **HIDROTÉRMICO** - é um método frequentemente usado para a preparação de HDLs e consiste na mistura de sal metálico e solução alcalina contida em reator a alta pressão e alta temperatura (GHOLAMI *et al.*, 2020). O objetivo do tratamento hidrotérmico visa obter uma melhor cristalização dos HDLs.
- ✓ **TROCA ANIÔNICA** – é um método que utiliza a troca de ânions no domínio interlamelar de HDLs com intercalações de diferentes tipos de ânions, geralmente contendo ânions interlamelares Cl^- ou NO_3^- . A troca aniônica com os HDLs originais, facilmente sintetizados, envolve a inserção de uma nova espécie convidada no domínio interlamelar do HDL para formar uma nova estrutura (ASIF *et al.*, 2019). Neste método, a eficiência de troca varia muito pois o ânion trocado deve ter a maior capacidade de estabilizar a lamela (mais propenso a ser intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion precursor do HDL (NEWMAN e JONES, 1998). Essa substituição envolve a capacidade dos ânions hospedeiros estabilizarem a estrutura lamelar. Miyata (1983) descreveu a ordem de capacidade de estabilização de alguns ânions em camadas de HDLs, como segue:
 Ânions: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$
- ✓ **RECUPERAÇÃO DA CALCINAÇÃO** – é um método que depende do “efeito memória (que refere-se à capacidade de regeneração da estrutura original deste material após decomposição térmica, pela adição de água ao produto final)” dos HDLs. Geralmente, os HDLs são sintetizados por calcinação em alta temperatura seguida pela transferência para uma solução iônica, contendo o ânion de interesse a ser intercalado. Dessa forma, ocorre a reconstrução da estrutura dos HDLs, permitindo

que os ânions de interesse entrem no domínio interlamelar, formando HDLs com um novo ânion intercalado (TANG *et al.*, 2014).

A Tabela 03 mostra uma comparação das vantagens e desvantagens dos métodos de síntese de HDLs.

TABELA 03 – Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese de HDLs

Método	Vantagem	Desvantagem
Coprecipitação	Fácil de preparar, aparato experimental simples.	A estrutura pouco cristalina
Hidrotérmico	Boa cristalinidade, formato hexagonal e tamanho de partícula uniforme	Alto consumo de energia e altos requisitos de equipamento
Troca Aniônica	Operação fácil	Troca às vezes processada de forma incompleta
Recuperação de calcinação	Os ânions interesse para intercalar na camada HDL sem restrições	O método de recuperação de calcinação é mais complexo e requer requisitos mais elevados

Fonte: Guan *et al.* (2022).

1.4.2 Aplicações dos Hidroxídeos Duplos Lamelares (HDLS) e Hidroxídeos Triplos Lamelares (HTLS)

O Hidróxido Triplo Lamelar (HTL) é uma estrutura que geralmente contém dois cátions bivalentes (M^{2+}) e um cátion trivalente (M^{3+}), permitindo uma variedade na seleção e combinação desses cátions metálicos. A estrutura do HTL pode envolver a presença de ambos os metais bivalentes e trivalente, com uma relação de 1:1:1 (bivalentes em relação ao trivalente) considerando a presença de três cátions metálicos.

A possibilidade de sintetizar uma grande diversidade de HDLs e HTLs devido aos vários tipos de cátions existentes, da variação da proporção entre eles e da substituição do ânion intercalado resulta em uma grande diversidade de áreas de pesquisa para este material. Tendo em vista essas possibilidades, estes materiais podem apresentar uma grande diversidade de aplicações dependendo da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas.

O estudo de (ZHOU; JIANG, WEI; 2018) reporta que obtiveram a capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} em HTL [Mn-Mg-Fe] de $421,42 \text{ mg g}^{-1}$ a 25°C , com uma eficiência de remoção superior a 97% da solução aquosa em uma faixa de pH (pH 3–6). A remoção do 2,4-diclorofenoxiacetato é comumente relatada utilizando HDL como material adsorvente. LEGROURI *et al.* (2005) citaram a remoção de até 98 % em concentrações iniciais de 2,4-D entre $0,08$ e 4 mmol L^{-1} , com HDL [Zn-Al-Cl]; (CHAPARADZA *et al.*, 2011, apresentaram a remoção de até 98% de 2,4-D de 5 a 400 mmol L^{-1} pelo HTL [Zn-Zr-Al]; NEJATI *et al.* (2013) obtiveram a adsorção máxima de 80 % de remoção de 2,4-D com a $0,05 \text{ g L}^{-1}$, 1.336 mg g^{-1} pelo HDL [Cu-Fe- NO_3]; ZHANG *et al.* (2015), relataram a síntese de intercalação de dodecil sulfato de sódio nas lamelas do HDL de $[\text{Mg}_3\text{Al}]$, e estudaram a remoção de 2,4-D. Referindo-se a outro agroquímico tem-se o estudo de LU *et al.* (2021), em que relataram sobre a eficiência na remoção o fungicida azólico pelo compósito de HDL $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{O}@\text{ZnAl-HDL}@\text{MIL-53(Al)}]$.

Os processos adsortivos podem ser fortemente influenciados pelo tamanho de partícula, área superficial e distribuição de poros, todos relacionados à superfície do material. A casca de coco verde foi utilizada como adsorvente na remoção de metais tóxicos Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , os resultados mostram que o aumento no percentual de remoção (99,5%, 90,3%, 98,5%, 95,4%, 97,9%) respectivamente, um tempo de contato de 5 minutos com o adsorvente com tamanho de partícula de 60-99 mesh e concentração de $30\text{-}40 \text{ g L}^{-1}$ foi adequada para atingir a adsorção máxima dos metais em estudo. (SOUSA, *et al.* 2007). De acordo com (WYSARD JUNIOR, 2013), uma granulometria reduzida resulta em uma homogeneidade e distribuição aprimoradas do adsorbato durante o processo de adsorção, permitindo uma dispersão e exposição mais amplas dos sítios ativos em toda a extensão do adsorvente. A remoção de Azul Reativo 5G pelo adsorvente comercial DowexTM OptiporeTM SD-2, indicou que a presença de partículas com diâmetros inferiores contribuiu para uma maior remoção do corante com valor de $Q_e = 230 \pm 6 \text{ mg g}^{-1}$ entre $0,01 < \text{diâmetro da peneira} < 0,12 \text{ mm}$ (MARIN *et al.* 2015). Alguns campos de aplicação para HDLs e HTLs são mostrados na Figura 08. Alguns hidróxidos em camadas com três tipos de cátions metálicos foram relatados na literatura com diversas aplicações (Tabela 04).

TABELA 04 –Trabalhos publicados com 03 cátions metálicos presentes nas lamelas

AUTORES	CÁTIONS	APLICAÇÃO DE HTLs
Mantilla <i>et al.</i> (2009)	[Zn-Al-Fe]	Fotocatalisador para a degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). A fotodegradação em fase aquosa após a saturação do HDL com 2,4-D mostrou que o 2,4-D adsorvido pode ser degradado com sucesso.
Zhou, Jiang e Wei (2018)	[Mn-Mg-Fe]	Adsorvente de Pb ²⁺ obtendo uma capacidade máxima de adsorção pelo HTL de 421,42 mg g ⁻¹ a 25 °C. Além disso, mantiveram uma eficiência de remoção de Pb ²⁺ superior a 97% da solução aquosa em uma faixa de pH (pH 3–6).
Chandrasekaran e Manickam (2019)	[Ni-Mn-Al]	Sensor de glicose eletroquímico não enzimático sensível. O HTL apresentou notável atividade de detecção em relação à oxidação da glicose com uma ampla faixa de detecção de 1,5 x 10 ⁻⁵ a 8,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ . O sensor apresentou estabilidade adequada, melhor reprodutibilidade e extrema sensibilidade. Concluíram que material proposto pode ser usado para detectar o nível de glicose em aplicação em tempo real.
Pourfarzad <i>et al.</i> (2019)	[Ni-Co-Fe]	Supercapacitor projetado com densidade de energia de 101 WhKg ⁻¹ e densidade de potência de 91,5 KWKg ⁻¹ . O supercapacitor projetado possui características de alta estabilidade, de modo que após 5.000 ciclos, apenas 17,5% da capacidade específica inicial foi reduzida.
Chowdhury <i>et al.</i> (2023)	[Ni-Al-Fe]	Adsorvente com resultado no intervalo de 20 a 60 min, com capacidades máximas de adsorção de 57,47 mg g ⁻¹ e 192,30 mg g ⁻¹ a uma temperatura de 25 °C para os corantes Vermelho Congo (VC) em pH 8 ± 0,5 e verde brilhante (VB) em pH 6 ± 0,5.

Fonte: O autor (2023).

Conforme apresentado na Figura 08, os HDLs e HTLs desempenham um papel importante em diversas aplicações, proporcionando benefícios significativos em termos de armazenamento/liberação controlada de substâncias, proteção, catálise, síntese de materiais

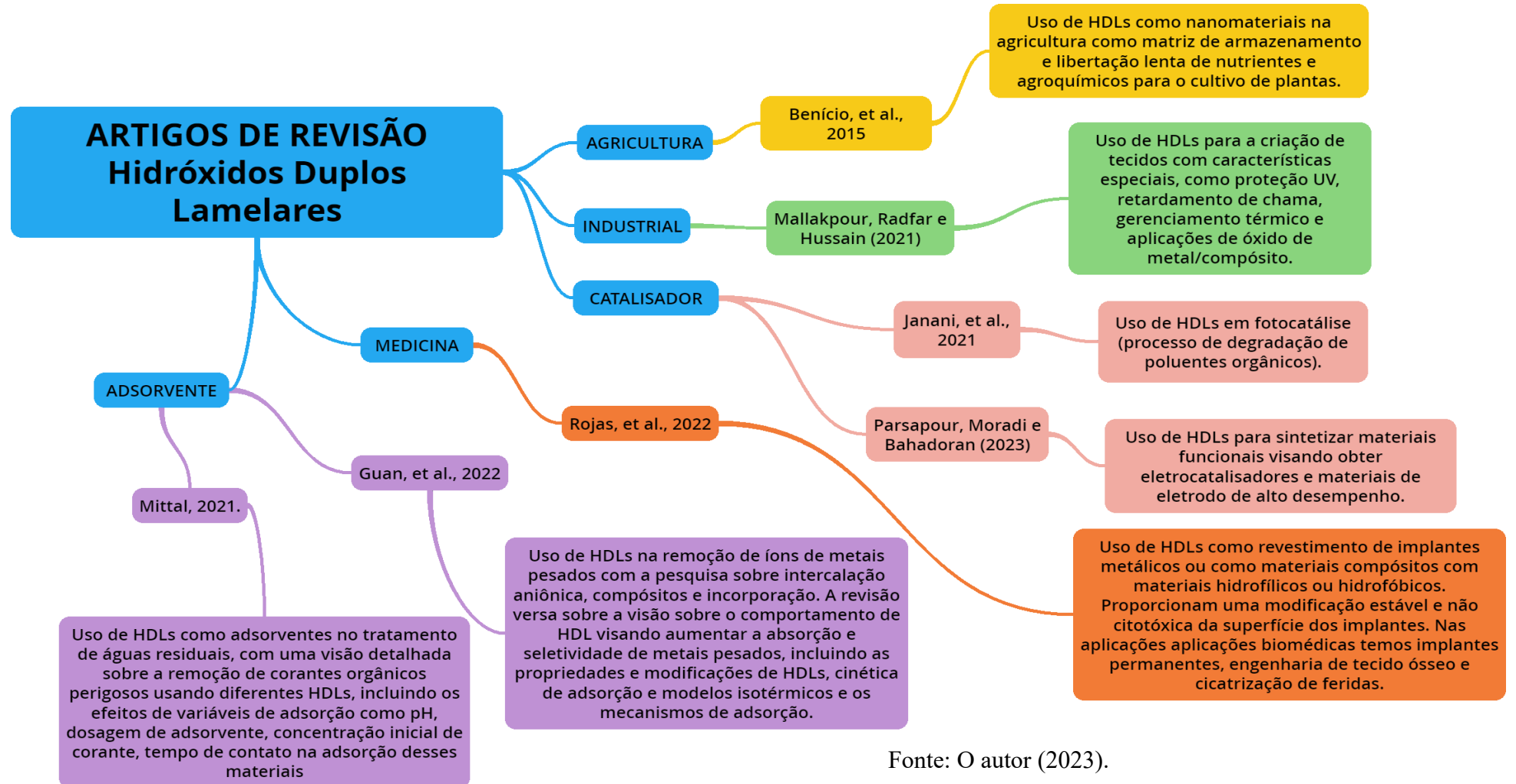
funcionais, revestimentos e remoção de poluentes. Sua versatilidade e propriedades únicas tornam-nos materiais promissores em diferentes campos.

Em agricultura, os HDLs e HTLs podem ser usados como nanomateriais para criar uma matriz de armazenamento e liberação lenta de nutrientes e agroquímicos, melhorando a eficiência da absorção pelas plantas e contribuindo para a agricultura sustentável Figura 08. Na área de tecidos, eles podem ser incorporados para conferir características especiais, como proteção UV, retardamento de chama e gerenciamento térmico, sendo aplicados em roupas de proteção, estofamentos e revestimentos para proporcionar segurança e conforto adicionais.

Em fotocatalise, os HDLs e HTLs funcionam como catalisadores no processo de degradação de poluentes orgânicos, utilizando a energia da luz para acelerar a reação de degradação, contribuindo para a descontaminação de águas residuais e melhoria da qualidade do ar (JANANI *et al.*, 2021). Nas áreas de energia e biomédica, os HDLs e HTLs são utilizados na síntese de materiais funcionais, como eletrocatalisadores e materiais de alto desempenho para eletrodos, aplicados em tecnologias de energia limpa, células de combustível e implantes médicos, melhorando a biocompatibilidade e integração dos implantes no corpo humano Figura 08.

Esses materiais também têm sido explorados na remoção de íons de metais pesados e corantes orgânicos em águas residuais, atuando como adsorventes eficazes na remoção desses poluentes do ambiente aquático (GUAN *et al.*, 2022). Em suma, os HDLs e HTLs apresentam um amplo potencial de aplicação em diversas áreas, desde a agricultura até a indústria e o meio ambiente, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis e soluções ambientais Figura 08.

FIGURA 08 – Mapa mental da representação esquemática de algumas aplicações de HDLs



Fonte: O autor (2023).

A preocupação atual com a contaminação generalizada do solo e das águas subterrâneas devido à aplicação de agroquímicos na agricultura moderna está impulsionando o desenvolvimento de pesquisas sobre processos alternativos de recuperação e tratamento. Nesse contexto, a adsorção é considerada um dos processos de purificação e separação mais barato e prático, devido à sua versatilidade e acessibilidade no tratamento de águas residuais, permitindo a remoção de diversos poluentes em águas contaminadas. Além disso, é um dos principais processos físico-químicos utilizados para a remoção de pesticidas em solos e águas contaminadas.

1.5 Experimentos Adsorptivos

A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a transferência de massa, onde certos sólidos têm a capacidade de concentrar em sua superfície determinadas espécies presentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo a separação dos componentes desses fluidos. Essa transferência é impulsionada pelo potencial químico das espécies a serem adsorvidas na superfície do material sólido. Adsorventes com partículas porosas são preferencialmente utilizados devido à sua maior área externa por unidade de massa sólida, o que favorece uma adsorção mais eficiente. Isso ocorre porque a maior área disponível oferece mais sítios ativos para a retenção das substâncias adsorvidas, tornando o processo de adsorção mais eficaz (RUTHVEN, 1984).

O processo adsorptivo ocorre quando uma substância é removida de uma fase e concentrada em outra. O material removido é chamado de adsorbato, enquanto o material onde o fenômeno de adsorção ocorre é chamado de adsorvente (CASTRO; FRANCO; CIDADE, 2018). A adsorção pode ser entendida como uma operação unitária que envolve a transferência de massa do tipo sólido-fluido, cujo objetivo é avaliar a capacidade dos sólidos em concentrar determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas. Essa capacidade varia conforme a massa do adsorvente utilizada e a área superficial. A adsorção ocorre por meio da difusão de partículas presentes em uma fase fluida para um sólido poroso, e isso é devido à existência de forças atrativas provenientes da superfície do sólido (ANTUNES *et al.* 2018). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) é determinada pela Equação 01:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (01)$$

Em que:

C_o – concentração inicial na fase líquida (mg L^{-1});

C_e – concentração final na fase líquida (mg L^{-1});

m – a massa de adsorvente (g);

V é o volume da solução (L).

Afim de se estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio de adsorção em todas as condições estabelecidas, dois modelos de isothermas serão aplicados, o modelo de Freundlich e o modelo de Langmuir.

1.5.1 Modelos Isotérmicos

A partir das isothermas de adsorção, é possível estabelecer uma relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida e a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente em uma determinada temperatura. As isothermas de adsorção desempenham um papel fundamental na avaliação da viabilidade econômica de um adsorvente, essencial para determinar o seu potencial de sucesso em aplicações comerciais (ANITHA *et al.*, 2015). Duas das principais equações amplamente utilizadas nos estudos de adsorção são a equação de Freundlich e a equação de Langmuir, as quais permitem modelar o comportamento da adsorção em sistemas específicos (FREUNDLICH, 1906; LANGMUIR, 1918). Uma das primeiras equações propostas para relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução desenvolvida foi à isoterma de Freundlich. Essa isoterma é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato, a equação da isoterma de Freundlich (Equação 02) assume a forma:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (02)$$

Podemos expressar equação acima na forma linearizada (Equação 03), tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (03)$$

Em que:

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;

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

Desse modo, os parâmetros da equação de Freundlich (K_F e $1/n$) são determinados a partir de regressão linear do gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Na adsorção física (fisissorção), representada pelo modelo de Freundlich, há interações de van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente, as quais são de longo alcance, fracas, e a energia liberada é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação, na faixa de 1 kcal mol^{-1} a 10 kcal mol^{-1} (GOMIDE, 1988). Estas pequenas energias podem ser adsorvidas por meio das vibrações da rede do adsorvente e dissipadas como movimento térmico. Essas pequenas variações são insuficientes para romper as ligações químicas e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade. A adsorção física pode então ser definida como uma adsorção não específica, rápida e reversível (ATKINS; PAULA, 2012).

A equação do modelo de Langmuir (Equação 04) é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos: 1) Existe um número definido de sítios; 2) Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; 3) A adsorção ocorre em uma monocamada e 4) Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A Equação 04 representa a isoterma de Langmuir:

$$qe = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (04)$$

Em que:

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

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

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

A Equação 04 rearranjada na forma linearizada (Equação 05) (ITODO, ITODO e GAFAR, 2010), tornando possível a obtenção dos valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} * \frac{1}{Ce} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (05)$$

A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa a qual corresponde ao modelo de Langmuir ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e o sólido. Assim sendo, as forças de ligação são de natureza covalente. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida. Na adsorção química, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o

substrato (FEBRIANTO, *et al.*, 2009). A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorbato é menor na quimissorção do que na fisissorção. Assim, a isoterma de Langmuir representa simplificada o processo de adsorção como uma reação química entre o adsorvente e o adsorbato. Na Tabela 05 observa-se algumas características dos modelos de isotermas de adsorção utilizados neste estudo.

TABELA 05 – Equações, Parametros ajustáveis e características dos modelos de Lagmuir e Freundlich

Modelo	Equação	Equação Linearizada	Parâmetros ajustáveis	Características
Freundlich	$qe = K_F Ce^{1/n}$	$\ln(qe) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln Ce$	K_F $1/n$	Heterogeneidade da superfície do adsorvente, adsorção em multicamadas.
Langmuir	$qe = \frac{qm_{\max} K_L Ce}{1 + K_L Ce}$	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{K_L qm_{\max}} * \frac{1}{Ce} + \frac{1}{qm_{\max}}$	K_L $qm_{\max}$	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente

Fonte: O autor (2023).

1.5.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve como ocorre a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, e essa taxa é influenciada pelas características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e condições operacionais do processo em estudo. O objetivo do estudo cinético de adsorção, quando usado para remover agroquímicos em solução, é determinar o tipo de processo que limita a velocidade da adsorção do adsorbato na superfície do adsorvente (NASCIMENTO, *et al.*, 2014). A cinética de adsorção é composta por três etapas distintas:

- ✚ Transferência das moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente.
- ✚ Difusão das moléculas do fluido para o interior dos poros do adsorvente.
- ✚ Adsorção das moléculas da fase fluida na superfície do adsorvente.

A primeira etapa é influenciada pela concentração do adsorbato e pela agitação. O aumento da concentração do soluto pode potencializar a difusão do adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é fortemente dependente da natureza das moléculas do fluido, e a terceira etapa é determinante, principalmente no caso de adsorventes microporosos pois, o tamanho reduzido dos poros, as moléculas de adsorbato precisam se mover através de caminhos estreitos e labirínticos dentro da estrutura do adsorvente. Esse processo de difusão é mais lento do que a difusão em meio líquido ou gasoso livre, onde as moléculas podem se mover livremente. A taxa de difusão limitada em adsorventes microporosos pode levar a um tempo significativo para que as moléculas de adsorbato preencham completamente os poros e alcancem os sítios ativos na superfície interna do material.

A compreensão e o cálculo dos parâmetros cinéticos no processo de adsorção são de extrema importância, pois por meio deles podemos determinar a velocidade de adsorção, o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida do adsorbato e o tempo de permanência do adsorbato na interface sólido-líquido (HO, WASE, FORSTER, 1996). Esses parâmetros são fundamentais para aperfeiçoar e projetar eficientes sistemas de adsorção, permitindo um melhor controle e aproveitamento desse processo de remoção de contaminantes. Nos estudos experimentais de adsorção, os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são amplamente empregados. Esses modelos são utilizados para investigar o mecanismo e as etapas controladoras do processo de adsorção, incluindo transferência de massa e reações químicas envolvidas. Com a aplicação desses modelos, é possível obter informações como, velocidade de adsorção, tempo necessário para remover os contaminantes e quantidade adsorvida do adsorbato, permitindo compreender melhor a taxa de adsorção e o comportamento das espécies envolvidas no processo (HO e MAKAY, 1998).

O modelo de pseudo primeira ordem é comumente utilizado em estudos de adsorção que envolvem a presença de soluto em solução líquida. Este modelo pressupõe que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção livres, considerando interações reversíveis (HO, WASE, FORSTER, 1996). A partir da linearização da Equação 06 obtemos a Equação 07 de forma linearizada do modelo cinético de pseudo primeira ordem,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (06)$$

Onde:

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

q_e : representa a quantidades adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (07)$$

Os valores de k_1 e q_e são calculados a partir da construção do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t que permite a obtenção da inclinação ($-k_1$) e do coeficiente linear $\ln(q_e)$.

O modelo de pseudo segunda ordem considera que a taxa de adsorção é diretamente relacionada ao quadrado do número de sítios livres, (HO; WASE; FORSTER, 1996). sendo representado a partir da Equação 08

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (08)$$

Onde k_2 representa a constante da taxa de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Ao integrar a Equação 08 aplicando as das condições de contorno, obtém-se a Equação 09.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (09)$$

Os valores de k_2 e q_e são calculados a partir da construção do gráfico de (t/q_t) em função de t que permite a obtenção da inclinação ($1/q_e$) e do coeficiente linear ($1/k_2 q_e^2$).

A constante da taxa de pseudo segunda ordem é estabelecida com base na suposição de que a quimissorção é a etapa limitante no processo cinético de adsorção. Isso implica que a adsorção depende da capacidade adsorviva do sólido, que é expressa pelo número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Em outras palavras, o modelo de pseudo segunda ordem considera que a velocidade de adsorção é controlada pela interação química entre as moléculas do adsorbato e os sítios de adsorção disponíveis no adsorvente.

1.5.3 Termodinâmica de Adsorção

A determinação dos parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção é de extrema importância. Em geral, o aumento da temperatura resulta em uma diminuição da capacidade de adsorção, o que indica a natureza exotérmica do processo de adsorção ($\Delta H^\circ < 0$). Esse fenômeno exotérmico pode ser associado à fisissorção ou quimissorção, ou a uma combinação de ambos, conhecida como adsorção abrangente. Na fisissorção ou quimissorção exotérmica, a energia total liberada na formação de ligação entre o adsorbato e o adsorvente é maior do

que a energia absorvida na quebra das ligações, resultando na liberação de calor adicional para o ambiente. Em contrapartida, um processo endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$) está relacionado principalmente à quimissorção, em que o adsorbato necessita deslocar mais de uma molécula de solvente (geralmente água) para ocorrer a adsorção. Isso causa um aumento da energia total do sistema durante a adsorção, tornando o processo endotérmico.

A variação da energia de Gibbs (ΔG°) é um fator importante para determinar a espontaneidade do processo de adsorção. Um valor negativo de ΔG° indica que a adsorção é mais favorável energeticamente, tornando o processo adsorptivo favorável e espontâneo a uma determinada temperatura. Em contraste, um valor positivo de ΔG° torna o processo inviável e não espontâneo. Além disso, a magnitude e o sinal de ΔS° também são importantes e refletem a organização do adsorbato na interface sólido/solução durante o processo de adsorção. Um valor negativo de ($\Delta S^\circ < 0$) indica que a organização das moléculas do adsorbato se torna menos aleatória com a diminuição do grau de liberdade, enquanto um valor positivo de ($\Delta S^\circ > 0$) indica que a organização se torna mais aleatória, com o aumento de grau de liberdade. (NURI, IRANNAJAD, MEHDILO, 2019; TRAN, YOU e CHAO, 2016; PAPITA e SHAMIK, 2011).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) Equação 10. Variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) de adsorção são calculadas usando a Equação 11. Para o cálculo da constante de equilíbrio com um valor adimensional, usa-se a Equação 12. (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

$$K_c = K_F \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n} \right)} \quad (12)$$

Onde ρ é a densidade da água pura (suposição em $1,0 \text{ g mL}^{-1}$), R é a constante do gás ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura em K e K_c é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}). A inclinação e interceptação do gráfico de Van't Hoff (Equação 11) é igual a $-\Delta H^\circ/R$ e $\Delta S^\circ/R$, respectivamente. Para o cálculo da constante de equilíbrio, compara-se os coeficientes de

correlação linear das isotermas de Langmuir e de Freundlich, e escolhe-se o valor da constante de adsorção do modelo que apresentou o melhor ajuste ($R^2 \rightarrow 1$).

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste projeto de pesquisa foi a síntese e caracterização de HDL e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, obtido do reaproveitamento do material catódico de baterias de íons lítio exauridas e a determinação dos parâmetros granulométricos, isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos na adsorção do agroquímico 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas contaminadas.

2.1 Objetivos Específicos

2.1.1 Síntese e Caracterização dos HDLs e HTLs

- ✓ Sintetizar os HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} pelo método de coprecipitação a pH constante ($8,0 \pm 0,5$), visando a obtenção da estrutura do material com fase tipo hidrotalcita.
- ✓ Caracterizar os HDLs e HTLs sintetizados quanto à estrutura, estado químico da superfície, morfologia e estabilidade térmica.
- ✓ Investigar a influência granulométrica do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} no processo adsortivo.
- ✓ Analisar estatisticamente a melhor fração granulométrica ($< 0,45 \mu\text{m}$), ($< 0,75 \mu\text{m}$) ($< 0,90 \mu\text{m}$), para a adsorção 2,4-D no HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}.

2.1.2 Recuperação do material catódico de baterias de íons-lítio exauridas e obtenção de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}

- ✓ Quantificar os metais presentes no material catódico da bateria exaurida por fluorescência de raios X.
- ✓ Otimizar a síntese do material HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} a partir dos metais recuperados das baterias exauridas.
- ✓ Realizar análises estruturais e químicas para confirmar a obtenção do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}
- ✓ Testar a capacidade de adsorção do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} para o agroquímico 2,4-D em diferentes condições (concentração e temperatura).
- ✓ Comparar a capacidade adsortiva do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} com o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} sintetizado neste estudo.

2.1.3 Aplicação dos HTLs

- ✓ Aplicar os HTLs como adsorvente do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético, utilizando o método de batelada e determinar a capacidade adsortiva nas condições investigadas.
- ✓ Realizar planejamento quimiométrico visando a condição ótima de adsorção levando em consideração (Concentração de 2,4-D, massa de HTL, pH e Granulometria).
- ✓ Caracterizar o tipo de adsorção existente entre o adsorvente (HTL) e o adsorbato (2,4-D) em solução aquosa a partir dos modelos de isotermas de adsorção (Langmuir e/ou Freundlich).
- ✓ Realizar o estudo cinético e termodinâmico de adsorção do HTL e o agroquímico 2,4-D.
- ✓ Realizar a degradação do 2,4-D após adsorção nos HTLs por (UV-C/H₂O₂)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Soluções

Os reagentes usados nas sínteses e caracterizações encontram-se na Tabela 06, com as respectivas fórmulas moleculares e marcas. A água utilizada foi deionizada por um sistema de osmose reversa para o preparo de todas as soluções utilizadas neste estudo.

TABELA 06 – Reagentes utilizados nas sínteses (fórmula molecular, fabricante e grau de pureza)

Reagente	Fórmula molecular	Marca	Grau de Pureza
Ácido Clorídrico	HCl	FMAIA	P.A
Cloreto de Alumínio (III)	AlCl ₃ .6H ₂ O	BIOTEC	P.A.
Cloreto de Cobalto (II)	CoCl ₂ .6H ₂ O	BIOTEC	P.A.
Cloreto de Manganês	MnCl ₂ .6H ₂ O	VETEC	P.A.
Cloreto de Sódio	NaCl	VETEC	P.A
Metanol	CH ₃ OH	CASA AMERICANA	P.A
Hidróxido de Sódio	NaOH	VETEC	P.A
2,4-Diclorofenoxiacético	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	ALDRICH	98%

Fonte: O autor (2023).

3.2 Obtenção de HTL a partir do Material Catódico de Baterias de Íons Lítio

3.2.1 Instruções de segurança de Laboratório adotadas na abertura das baterias de íons Lítio esgotadas.

A segurança na prática de abrir baterias de íons de lítio é de extrema importância, pois envolve a manipulação de substâncias potencialmente perigosas, portanto considerou-se os seguintes pontos:

- 🚧 **Conscientização dos Riscos Individuais e Utilização Adequada de EPIs:** É fundamental que todos estejam cientes dos perigos envolvidos e usem os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) apropriados, como jalecos, luvas e máscaras de proteção.

- ✚ **Planejamento Detalhado e Avaliação de Riscos:** Antes de iniciar a abertura das baterias de íons lítio esauridas é crucial planejar minuciosamente e identificar possíveis riscos, visando à sua mitigação.
- ✚ **Estabelecimento de Normas de Acesso e Segurança nas Áreas de Trabalho:** Garantir que apenas pessoal participantes do estudo tenha acesso às áreas de trabalho é essencial para evitar incidentes, sendo a abertura realizada dentro de uma capela de exaustão para evitar a inalação de qualquer gás no momento da abertura.
- ✚ **Domínio dos Procedimentos Seguros de Manipulação de Baterias:** Todos os envolvidos devem possuir conhecimento dos procedimentos seguros para lidar com baterias de íons de lítio.
- ✚ **Manuseio Cauteloso de Substâncias Perigosas:** Adotar procedimentos para manusear substâncias perigosas presentes nas baterias é crítico para minimizar riscos.
- ✚ **Implementação de Plano de Descarte Seguro:** Após a abertura das baterias, um plano de descarte seguro dos materiais deve ser seguido para evitar a contaminação e a exposição a resíduos perigosos.
- ✚ **Identificação e Sinalização Adequada:** Experimentos em andamento devem ser identificados e sinalizados corretamente para alertar sobre os perigos potenciais.
- ✚ **Trabalho em Equipe Sob Supervisão Adequada:** Colaborar em equipe e contar com supervisão adequada ajuda a garantir que os protocolos de segurança sejam seguidos de forma apropriada.
- ✚ **Lista de Contatos de Emergência:** Manter uma lista de contatos de emergência acessível a todos é crucial para uma resposta rápida em situações críticas.

Além dessas medidas, é imprescindível incorporar no processo de segurança do laboratório a conscientização do risco de explosão de baterias com carga residual e contaminação. Isso envolve procedimentos específicos para lidar com esses riscos e mitigá-los eficazmente. A segurança em laboratórios que lidam com abertura e reciclagem de baterias de íons de lítio deve ser uma prioridade constante para proteger a saúde e a integridade de todos os pesquisadores no local de experimento.

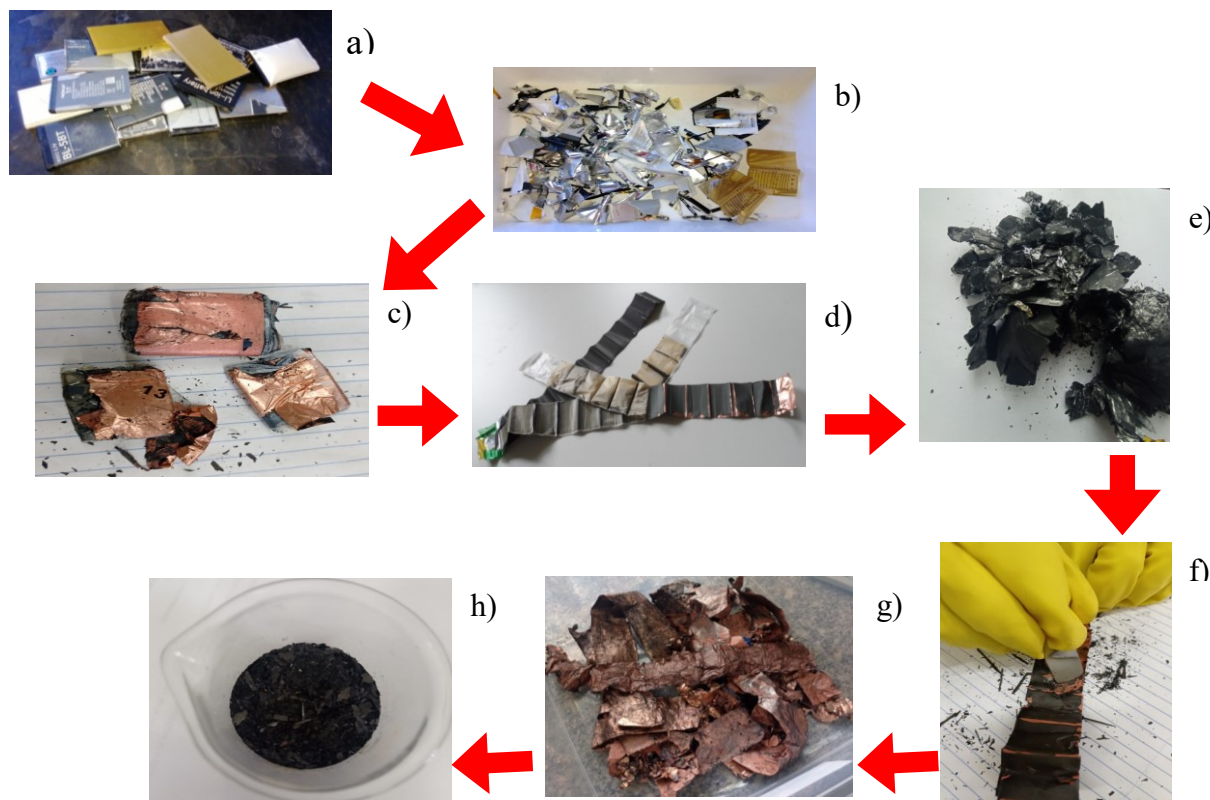
3.2.2 Abertura das baterias e separação do Material Catódico

Iniciado em 2011, o projeto de extensão "*Conscientização ambiental nas Escolas da Rede Pública de Ensino quanto ao descarte responsável de baterias de celulares usadas e reprocessamento dos materiais catódicos destas baterias*" foi realizado sob a coordenação do professor Fábio Augusto do Amaral na Universidade Federal de Uberlândia. O objetivo do

projeto era conscientizar os estudantes da rede municipal de ensino em Uberlândia sobre a importância do descarte adequado de baterias de celulares e reprocessamento dos materiais catódicos, promovendo a educação ambiental e a conscientização na comunidade escolar de cidade. A iniciativa contou com a participação dos estudantes dos cursos de licenciatura em Química e Biotecnologia, bem como dos alunos, professores e funcionários das Escolas da Rede Pública de Ensino de Uberlândia. O projeto alcançou seus objetivos ao impactar positivamente a formação dos estudantes universitários, incentivando-os a se envolverem ativamente em questões ambientais, e também ao conscientizar toda a comunidade escolar sobre a importância do descarte responsável de baterias de celulares e os benefícios do reprocessamento dos materiais catódicos dessas baterias (ANEXO 01). A iniciativa ainda permanece em andamento sendo uma oportunidade de unir conhecimento e prática, promovendo ações sustentáveis e estreitando os laços entre a universidade e as escolas públicas da região visando promoção de ações mais conscientes e ecologicamente responsáveis.

A partir da Figura 09 (a), observa-se que as baterias foram manualmente abertas com o auxílio de alicates de pressão e corte (Figura 09 (b) e (c)), de acordo com as orientações relatadas no item 3.2.1, tendo em vista que a segurança na manipulação de baterias de íons de lítio exige atenção especial e o uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) como jalecos, luvas e máscaras de proteção. Além disso, é vital conscientizar, planejar, controlar o acesso, seguir procedimentos seguros, manusear substâncias perigosas com cautela, garantir um descarte adequado, sinalizar áreas de risco, supervisionar as operações e estar alerta para os riscos de explosão e contaminação. Tudo isso é fundamental para proteger a saúde e a integridade dos pesquisadores envolvidos. A etapa de abertura foi realizada na capela para se evitar a dispersão de gases provenientes dos eletrólitos utilizados nas baterias. Em seguida, as mesmas foram submetidas a etapa de separação das folhas de cobre e alumínio material catódico, (Figura 09 (d) e (e)). Em alguns casos, os materiais foram deixados reservados por alguns minutos para secar. Em seguida, o material anódico foi separado do material catódico (depositado nas folhas de alumínio e cobre) por meio de raspagem. Em seguida, os materiais anódico e catódico foram separados, como mostrado na (Figura 09 (f), (g) e (h)).

FIGURA 09 – (a) baterias exauridas, (b) abertura das baterias, (c e d) material catódico no coletor de corrente; (e) material catódico na folha de alumínio, (f) separação do material catódico da folha de cobre, (g) folha de cobre após a retirada do material e (h) material catódico separado.

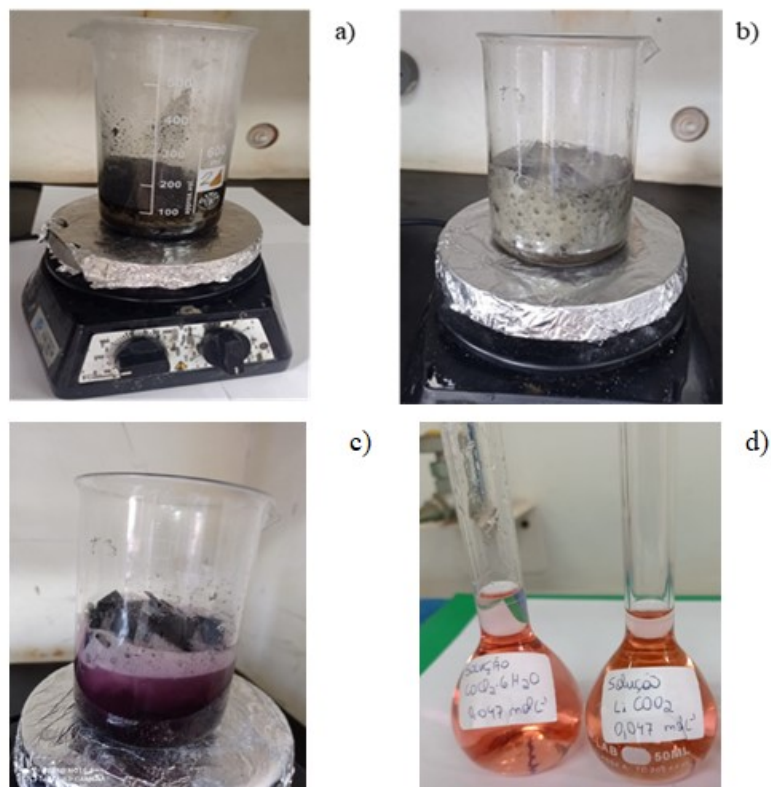


Fonte: O autor (2022).

3.2.2 Recuperação do Material Catódico em baterias exauridas (Lixiviação Ácida)

Após o processo de separação física e remoção do material catódico, realizou-se o reprocessamento do material obtido no processo de raspagem das folhas de alumínio e cobre contendo o material catódico. Durante o processo de lixiviação, utilizou-se solução de ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (solução concentrada) em uma proporção de 1:3 (volume/volume). Em seguida, 50 mL dessa solução HCl/ H₂O₂ foram adicionados a um béquer contendo 20 g do material catódico (Figura 10 (a) e (b)). O béquer foi mantido sob aquecimento (70 °C) em um agitador magnético com aquecimento. Depois de cessada a lixiviação (quando não há mais liberação de gases no sistema) (Figura 10 (c) e (d)) (LIU *et al.*, 2020). A solução contendo os metais de interesse foi filtrada a vácuo, separando assim os resíduos de grafite.

FIGURA 10 – (a) Processo de lixiviação ácida e (b e c) Liberação de gases durante o processo de lixiviação ácida e d) Solução Lixiviada e Solução Padrão



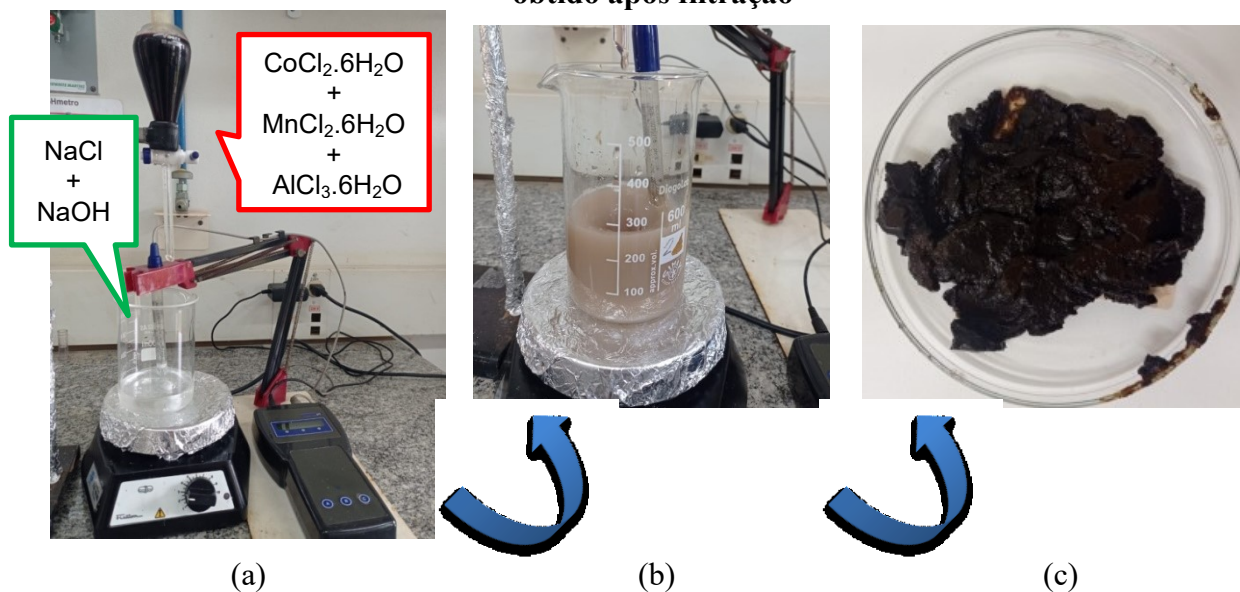
Fonte: O autor (2023).

3.3 Metodologia de síntese dos HDLs e HTLs por coprecipitação a pH constante

Os cálculos foram realizados nas razões molares de 2:1 entre os cátions M^{2+} e M^{3+} para os HDL [Co-Al-Cl] e HDL [Mn-Al-Cl], sintetizados pelo método de Coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$: 30 mL de uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foram adicionadas em 30 mL de uma solução $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Simultaneamente, uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada, com a finalidade de manter o pH constante $8,0 \pm 0,5$, sob agitação constante. O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese do HDL [Mn-Al-Cl], porém utilizando $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na mesma razão molar de 2:1. O HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} foi sintetizado com a proporção de 1:1:1 com concentrações de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ entre os sais dos metais Cobalto, Manganês e Alumínio. O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente. Para o HTL proveniente da recuperação de baterias de íons lítio esgotadas, a solução lixiviada foi adicionada em uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação constante com a finalidade de manter o pH constante $8,0 \pm 0,5$. O material foi filtrado a vácuo, lavado com solução apropriada para manter o pH da respectiva síntese e em seguida seco em estufa a uma

temperatura de 60 a 80 °C. (CREPALDI *et al.*, 1998). O aparato experimental da síntese do HTL [Co-Mn-Al-Cl] por Coprecipitação, seguido do meio reacional de síntese do HTL após a Coprecipitação, depois o sólido obtido após filtração e por fim os pós-resultantes da síntese após a secagem podem ser observados na Figura 11 (a), (b) e (c). Os demais materiais sintetizados seguem o mesmo aparato experimental.

FIGURA 11 – (a) Vidrarias utilizadas na síntese do HDL pelo método de Coprecipitação a pH constante, (b) meio reacional de síntese do HDL após a Coprecipitação e (c) Sólido obtido após filtração



Fonte: O autor (2023).

3.4 Estudo Granulométrico

Para o estudo granulométrico utilizou-se peneiras de análise granulométricas do Laboratory Test Sieve, certificadas pela ISSO 3301/1 de Caixilho Frame (INOX 3" x 2"). O HTL [Co-Mn-Al-Cl] foi selecionado para o estudo granulométrico em três granulometrias, respeitando as seguintes frações granulométricas: aberturas de ($< 0,45 \mu\text{m}$), de ($< 0,75 \mu\text{m}$) e de ($< 0,90 \mu\text{m}$), essas peneiras possuem 325TY, 200TY e 170TY de malha *mesh* respectivamente. Os materiais foram sintetizados e secos em estufa e em seguida foram peneirados na granulometria definida no estudo. Para o processo adsorativo em batelada selecionou-se o tempo de contato entre o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e o agroquímico 2,4-D de 60 minutos, com volume de 20 mL, massa de HTL de 60 mg em cada granulometria. Na sequência foi realizada a leitura da absorbância com o auxílio de um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV – 1650DC (UV – Visible Spectrophotometer), utilizando-se uma cubeta de quartzo ($\ell = 1,0 \text{ cm}$). As etapas consistem em preparar as amostras, seguida da leitura da absorbância.

3.5 Testes de adsorção do agroquímico 2,4-d

500 mg foram dissolvidos em 35 mL de metanol (CASA AMERICANA) devido a sua pureza ser de 98% e ser pouco solúvel em água. Foram preparados 250 mL de solução estoque de 1 mmol L^{-1} de 2,4-D (massa molar: $221,04 \text{ g mol}^{-1}$) e em seguida foram realizadas as diluições a partir dessa solução estoque.

3.6 Determinação das isotermas de adsorção

20 mL de solução de 2,4-D em diferentes concentrações (11; 16,5; 22; 33 e $38,5 \text{ mg L}^{-1}$) em pH 4, conforme resposta CCD, foram mantidos em contato com 50 mg de HTL [Co-Mn-Al-Cl] nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K e o tempo de contato previamente estabelecido em 60 min (estabelecido com base em experimentos de cinética de adsorção anteriores demonstraram que esse tempo é suficiente para que o equilíbrio seja atingido) utilizou o sistema em agitação em 300 rpm. Em seguida, cada alíquota de amostra coletada foi medida em UV-Vis no comprimento de onda máximo de 230 nm. As isotermas de adsorção foram ajustadas usando os modelos de Langmuir e Freundlich em formas linearizadas.

3.7 Determinação da cinética de adsorção

A concentração de 2,4-D (ALDRICH 98%) utilizada foi de $16,5 \text{ mg L}^{-1}$ (LIU *et al.*, 2022), a solução de adsorvato em pH 4 (Conforme resposta CCD) com uma massa de 50 mg de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} em erlenmeyers em agitação (300 rpm). Para investigar a cinética de adsorção de 2,4-D em HTL de [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, foram utilizados modelos lineares, denominados modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.

3.8 Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados a partir dos dados das isotermas de Freundlich, uma vez que foram expostas a quatro diferentes temperaturas (298, 318, 328 e 338 K).

4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

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

4.1 Caracterização elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X (FRX) da solução lixiviada foi realizada no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER), do Instituto de Engenharia Química da UFU pelo equipamento da marca Bruker modelo S8 Tiger. As amostras em pó foram feitas na proporção de 9 g de amostra para 1 g de cera e foram lidas pelo método quant-express. A prensagem foi feita na pressão de 200 kN por 30 segundos.

4.2 Caracterização estrutural por Difratometria de raios X (DRX)

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

4.3 Caracterização estado químico da superfície por espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

O estado químico da superfície foi analisado por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (Scienta-Omicron ESCA+, Fonte Al K α) usando um canhão de elétrons de baixa energia para compensação de carga. Os espectros XPS foram calibrados considerando a energia de ligação do carbono adventício (C–C em 284,8 eV), e a análise dos dados foi realizada usando o *software* CasaXPS.

4.4 Caracterização da área de superfície por Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.)

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020, por adsorção de N₂. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h.

4.5 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) o Vegas 3 Tescan, operado a 5 kV combinado com espectrômetro dispersivo de energia (EDS), para observação da morfologia de superfície. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro com espessura 5 nm foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, em ampliações de 20000 e 50000 vezes.

4.6 Caracterização térmica por Análise Termogravimétrica (ATG)

Os pós obtidos foram caracterizados em um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H simultaneous DTA-TG apparatus, a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 em um intervalo de aquecimento de aproximadamente 25 (temperatura ambiente) a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra de referência utilizada foi alumina.

4.7 Caracterização estrutural por Infravermelho (IV)

Os espectros de IV-TF foram obtidos em um equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE-21 Fourier Transform infrared spectrophotometer, na região de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se pastilhas de KBr. Os pós secos foram macerados em almofariz com um pistilo. As pastilhas foram preparadas com uma proporção de 1:1000, de amostra para KBr, à pressão de 20 KN.

4.8 Quantificação do Herbicida 2,4-D por Espectrofotometria por UV-vis.

A determinação da concentração do herbicida 2,4-D foi efetuada por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda (λ) de 281 nm (VÁZQUEZ *et al.* 2015). A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV – 1650DC (UV – Visible Spectrophotometer), utilizando-se uma cubeta de quartzo ($\ell = 1,0\text{ cm}$). O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi água destilada, método idêntico à da medida da absorbância da concentração do 2,4-D.

4.9 Degradação do 2,4-D adsorvido no HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} por foto-peroxidação.

Uma alternativa para a remoção do 2,4-D adsorvido nos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} de forma a recuperá-los e reutilizá-los posteriormente, é a aplicação de processos oxidativos avançados (POA) como a foto-peroxidação. Neste processo, utilizou-se a radiação UV-C em (30 e 60 minutos) para realizar a cisão homolítica do oxidante (H₂O₂) (25, 50 e 100 mg L⁻¹), formando radicais hidroxila (HO●), os quais são a principal espécie responsável pela degradação do contaminante adsorvido no HTL (Equação 13).



4.9.1 Análise Cromatográfica

Para a realização dos experimentos de degradação foram pesados 100 mg de massa do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e transferidos para um reator contendo 100 mL de água destilada, sob agitação magnética. Em seguida, foi adicionado um volume de H₂O₂ ao reator de forma a se obter a concentração de oxidante (H₂O₂) desejada com variações de 25, 50 e 100 mg L⁻¹. As lâmpadas de radiação UV-C foram ligadas, para se iniciar o processo de degradação. Após o tempo estabelecido de reação (30 ou 60 min), as lâmpadas foram desligadas e para a recuperação do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} a água foi evaporada em estufa a 180 °C. Para a quantificação da concentração residual de 2,4-D no HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, 25,00 mL de metanol foram adicionados ao HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} seco e o sistema fechado foi colocado em agitação (300 rpm) por 30 min. Após este tempo, a solução resultante foi filtrada em filtro de PTFE (0,45 µm), sendo por fim, injetada em cromatógrafo líquido de alta eficiência.

Para monitorar a degradação, utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu LC-10Avp e uma coluna C18 (250 × 4,6 mm, 5 µm - Phenomenex Luna) com detecção no ultravioleta, em 283 nm. A composição da fase móvel foi constituída de solução aquosa de ácido fosfórico (pH 3,00) e Metanol grau cromatográfico, na razão de 80 : 20 % v/v em um fluxo de 1 mL min⁻¹, a uma temperatura no compartimento da coluna de 35 °C e volume de injeção de 20 µL. Para a curva de calibração, os padrões de 2,4-D foram preparados a 0,05; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 e 25,00 mg L⁻¹ (grau de reagente analítico) analisados por HPLC (283 nm).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos materiais sintetizados

5.1.1 Caracterização elementar da solução lixiviada por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química elementar da solução lixiviada do material catódico recuperado de baterias de íons lítio esgotadas foi obtida pela análise de fluorescência de raios X (FRX), conforme mostrado na Tabela 07.

TABELA 07 – Análise de FRX da solução lixiviada do material catódico recuperado de baterias de íons lítio esgotadas

Elemento químico	Concentração em %
Cobalto	1,16
Manganês	2,90
Alumínio	1,73
Oxigênio	81,02
Cloro	13,01

Fonte: O autor (2023).

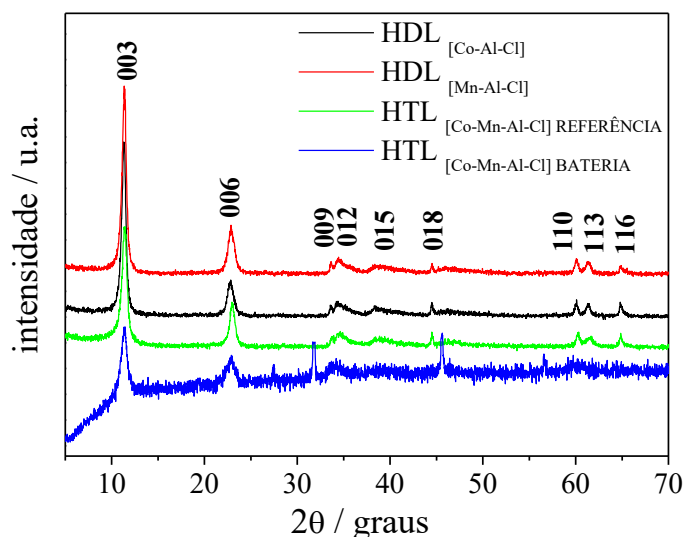
A partir dos elementos químicos majoritários existentes na solução lixiviada do material catódico recuperado de baterias de íons lítio esgotadas, escolheu-se os elementos cobalto, manganês, alumínio e cloro para a composição dos HDLs e HTL padrões. Os elementos oxigênio e cloro encontrados na amostra são provenientes da solução lixiviante (HCl/ H₂O₂). Assim sendo, foram sintetizados os HDLs de [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl], [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$. Este ambiente da solução lixiviante pode ter resultado na oxidação do Co⁺² para Co⁺³ e do Mn²⁺ para Mn³⁺.

5.1.2 Caracterização estrutural dos materiais por Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização dos HDLs de [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl], [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} por difratometria de raios X (DRX) teve como principal objetivo a avaliação da estrutura dos materiais em razão das diferentes composições, visando à obtenção de octaedros estáveis dos metais precursores das sínteses e com estrutura semelhante à da hidrotalcita. Nos DRX dos HDLs de [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] na razão molar (M²⁺:M³⁺) de 2:1 e dos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} na razão molar (M²⁺:M³⁺) de 1:1:1 e ~1:3:2 respectivamente, observa-se a presença de picos de difração nos respectivos planos: (003), (006), (012) e (110), característicos da estrutura típica de

hidrotalcita e indexados ao padrão de DRX dos HDL [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, de acordo com JCPDS 51-0045 (Figura 12) (WU *et al.*, 2015).

FIGURA 12 – DRX dos HDLs de [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} sintetizados pelo método Coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$.



Fonte: O autor (2023).

A presença dos picos basais referentes aos planos (003), (006), (009) representam a formação da estrutura lamelar, de simetria romboédrica, grupo espacial $R(-3)m$, de acordo com a estrutura do tipo hidrotalcita. Além disso, a formação da camada lamelar é indicada pela presença de espaçamento basal (003) composta pelos ânions hidratados, que tem a função de neutralizar as cargas positivas remanescentes das lamelas (SILVA NETO *et al.*, 2021).

O parâmetro de rede (**a**) corresponde à distância entre os cátions M^{2+} e M^{3+} dentro de uma camada do tipo brucita, enquanto o parâmetro (**c**) corresponde a três vezes a espessura do espaçamento basal $c = 3 d(003)$. O primeiro parâmetro depende dos raios iônicos dos cátions metálicos $a = 2 d(110)$, enquanto o segundo depende do tamanho e orientação do ânion intercalado e das moléculas de água no espaço interlamelar (EVANS; SLADE, 2006; KIM *et al.*, 2010).

Os valores de $d(003)$, referentes à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar foram calculados pelo software *X'Pert HighScore Plus*. Os valores $d(003)$ encontrados foram de, 7,7689 Å, 7,8314 Å e 7,7651 Å para os HDLs de, [Mn-Al-Cl] e HTLs

$[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{BATERIA}}$, respectivamente, similar ao obtido para o HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$ (7,7291 Å) (Tabela 08). As distâncias basais calculadas são típicas para a intercalação de íons cloreto hidratados (CORDEIRO, 2008) e semelhantes ao valor obtido para hidrotalcita.

Os valores do parâmetro cristalográfico c para os HDLs $[\text{Co-Al-Cl}]$, $[\text{Mn-Al-Cl}]$ e HTLs $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{BATERIA}}$ de 23,1873 Å, 23,3067 Å, 23,4942 Å e 23,2953 Å, respectivamente (Tabela 08) são característicos de HDLs que contém ânions cloretos solvatados na estrutura interlamelar. De Roy, Besse e Bondot, (1985) obtiveram o valor de 23,28 Å para este mesmo ânion intercalado nas lamelas do HDL $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($x = \text{anion}$).

A pequena diferença nos parâmetros da rede pode ser causada pelas mudanças na densidade do arranjo atômico e no espaçamento entre as lamelas (LI *et al.*, 2020). Na literatura encontramos valores similares para estruturas do tipo hidrotalcita em diferentes composições em sua estrutura com um metal e com dois metais divalentes, indicando similaridade com outros HDLs e HTLs obtido por outros pesquisadores, conforme Tabela 08.

TABELA 08 – Parâmetros de célula unitária $d(003)$, a , c dos HDLs sintetizados neste estudo e outros HDLs encontrados na literatura

AMOSTRA	Espaçamento		$c / \text{Å}$ $C = 3 \times d(003)$	Referência
	Basal / Å - $d(003)$	$a / \text{Å}$ $2 \times d(110)$		
HIDROTALCITA	7,7433	3,0700	23,2299	JCPDS 14-191
HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$	7,7291	2,3690	23,1873	Este estudo
HDL $[\text{Mn-Al-Cl}]$	7,7689	2,3731	23,3067	Este estudo
$[\text{Co-Mn-Al-Cl}]$ REFERÊNCIA	7,8314	2,3571	23,4942	Este estudo
$[\text{Co-Mn-Al-Cl}]$ BATERIA	7,7651	-	23,2953	Este estudo
$[\text{Zn-Al-Cl}]$	7,78	3,06	23,34	Mourid, Lakraimi e Legrouri (2022)
$[\text{Mn-Al-CO}_3]$	7,34	3,16	22,02	Cui <i>et al.</i> (2021)
$[\text{Mg-Al-NO}_3]$	7,546	3,030	22,638	Sakr <i>et al.</i> (2021)
$[\text{Zn-Al-NO}_3]$	7,585	3,084	22,755	Sakr <i>et al.</i> (2021)
$[\text{Ni-Al-Fe}]$	7,63	-	22,89	Chowdhury <i>et al.</i>

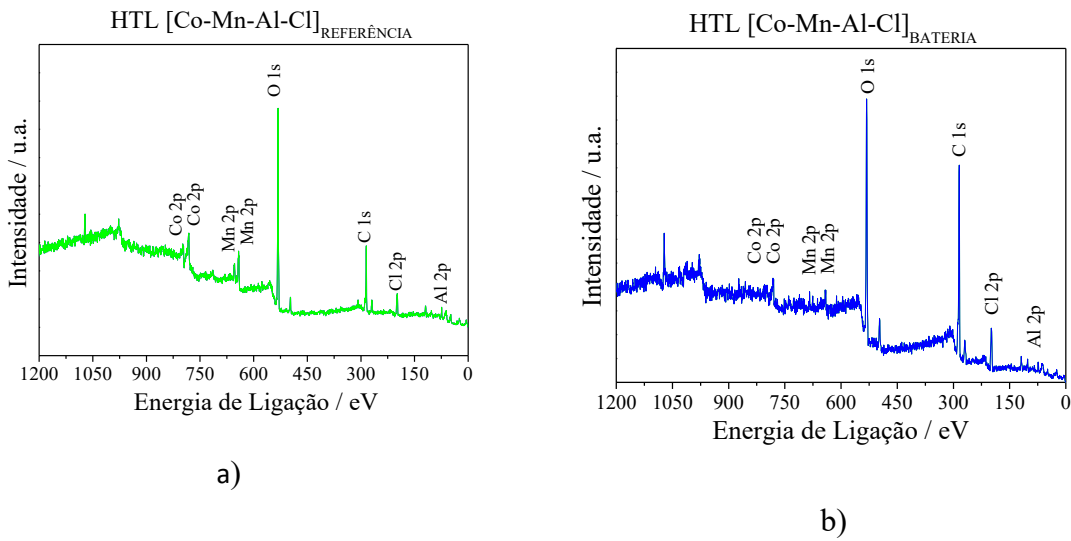
				(2023)
[Ni-Co-Al-NO ₃]	7,88	3,0650	23,64	Nyongombe <i>et al.</i>
				(2022)
[Mn-Mg-Fe-Cl]	7,7771	3,0982	23,3312	Zhou, Jiang e Wei,
				(2018)
[Cu-Zn-Al- CO ₃]	7,665	3,073	22,995	Kowalik <i>et al.</i>
				(2013)

Fonte: O autor (2023).

5.1.3 Caracterização do estado químico da superfície dos materiais por espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

O estado químico da superfície pode ser investigado por meio da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). No XPS do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, observa-se picos correspondentes aos elementos Co, Mn, Al, Cl e O (Figura 13 (a)) e o XPS do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} apresentou picos correspondentes aos elementos Co, Mn Al, Cl e O (Figura 13 (b)). Em todas as amostras nota-se a presença do carbono adventício. O elemento C pode ser atribuído ao CO₂ absorvido em ar, sendo ele o carbono de referência da análise (YAN *et al.*, 2016). As medidas e análises de XPS das amostras dos HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] encontram-se no apêndice deste estudo.

FIGURA 13 – Espectros de varredura do XPS dos HTLs (a) [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e (b) [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}



Fonte: O autor (2023).

Os dados apresentados na tabela 09 representam a análise XPS, onde os valores indicam as intensidades relativas dos picos para diferentes orbitais de elementos presentes nas amostras. A tabela compara dois conjuntos de dados, um referente ao HTL_{REFERÊNCIA} e outro relacionado com o HTL_{BATERIA}. As amostras exibem semelhanças em suas características, revelando picos de intensidade variável. A análise XPS indica que a composição química da superfície do HTL_{BATERIA} diverge do HTL_{REFERÊNCIA}, com uma diminuição nas concentrações de oxigênio, alumínio, cobalto e manganês, e um aumento na presença de carbono, sendo que o sinal C1s origina-se de uma provável interação com o gás CO₂ presente no ar atmosférico contaminando a amostra, sempre detectada na superfície extrema (Li et al, 2010). Ademais, há carbono no ânodo cuja composição é de grafite e no eletrólito, geralmente, à base de solventes orgânicos ou eletrólitos sólidos poliméricos constituídos de polímeros condutores iônicos (Yang, et al, 2023). A análise XPS dos elementos O 1s, C 1s, Cl 2p, Al 2p, Co 2p e Mn 2p no [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e no [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} revela diferenças significativas nas concentrações dos elementos majoritários. No HTL de referência, a predominância do oxigênio e do carbono é observada, sugerindo a presença de componentes orgânicos e inorgânicos na matriz do material. No entanto, no [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, há uma predominância marcante do carbono, indicando uma maior presença de material orgânico ou carbonáceo. Isso pode ser atribuído à possível incorporação de resíduos orgânicos das baterias ou a outros materiais carbonáceos durante o processo de recuperação. As variações nas concentrações de outros elementos podem ser resultado de mudanças na composição química após o processo de recuperação (Yang, et al, 2023) e (Li, et al, 2010).

Tabela 09: Análise XPS dos sinais do O 1s, C 1s, Cl 2p, Al 2p, Co 2p e Mn 2p.

ORBITAIS	HTL REFERÊNCIA	HTL BATERIA
O 1s	39,97	24,40
C 1s	39,47	62,77
Cl 2p	7,30	7,60
Al 2p	9,90	4,56
Co 2p	1,66	0,38
Mn 2p	1,70	0,29

Fonte: O autor (2023).

5.1.3.1 Caracterização XPS HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}

De acordo com os resultados do XPS, o espectro de alta resolução (Figura 14a) do Co 2p é decomposto em dois picos distintos e dois satélites fracos, conforme observa-se na Figura 14a. Os dois dubletos spin orbita atribuídos ao cobalto localizados em 781,30 e 797,31 eV podem corresponder a Co2p_(3/2) e 2p_(1/2), respectivamente. O dubleto spin orbita de Co2p_(3/2) pode ser deconvoluído em dois picos em 781,37 e 783,25 eV, que são atribuídos ao Co³⁺ 2p_(3/2) e Co²⁺ 2p_(3/2), respectivamente. O dubleto spin orbita 2p_(1/2) também pode ser deconvoluído em dois picos distintos localizados em energias de ligação de 797,31 e 798,76 eV e são atribuídas a Co³⁺2p_(1/2) e Co²⁺2p_(1/2), respectivamente (ZHAO *et al.*, 2014). A separação spin-órbita (Δ eV) entre Co2p_(1/2) e Co2p_(3/2) é de 15,82 eV, o que indica a presença de Co²⁺ nesta separação de energia de ligação (YANG *et al.*, 2014). A presença dos dois picos satélites nas proximidades dos dupletos, em energias de ligação de 786,10 e 803,32 eV, sugere a existência de Co²⁺ (WANG *et al.*, 2017; SARAVANAKUMAR *et al.*, 2019).

O espectro XPS de alta resolução de Mn 2p (Figura 14b), os picos localizados em 641,69 e 653,66 eV estão relacionados a Mn 2p_(3/2) e Mn 2p_(1/2), respectivamente. A natureza ampla e assimétrica do pico Mn 2p_(3/2) indica ainda a presença de múltiplos estados de valência de Mn (Mn²⁺ e Mn³⁺) (BEJI *et al.*, 2015; JANI *et al.*, 2022). Os picos em 641,42, e 643,05 eV, que correspondem aos picos relativos ao Mn²⁺ e Mn³⁺, do Mn 2p_(3/2) respectivamente, já os picos 653,22 e 653,99 eV correspondem aos picos relativos ao Mn²⁺ e Mn³⁺, do Mn 2p_(1/2). (ZHANG *et al.*, 2019). Os dados da análise XPS na tabela 10 revelam alterações nos estados de oxidação do cobalto (Co) e manganês (Mn) em função do ambiente oxidativo.

TABELA 10: Análise de Dubleto Spin-Órbita e Concentração de Elementos para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}

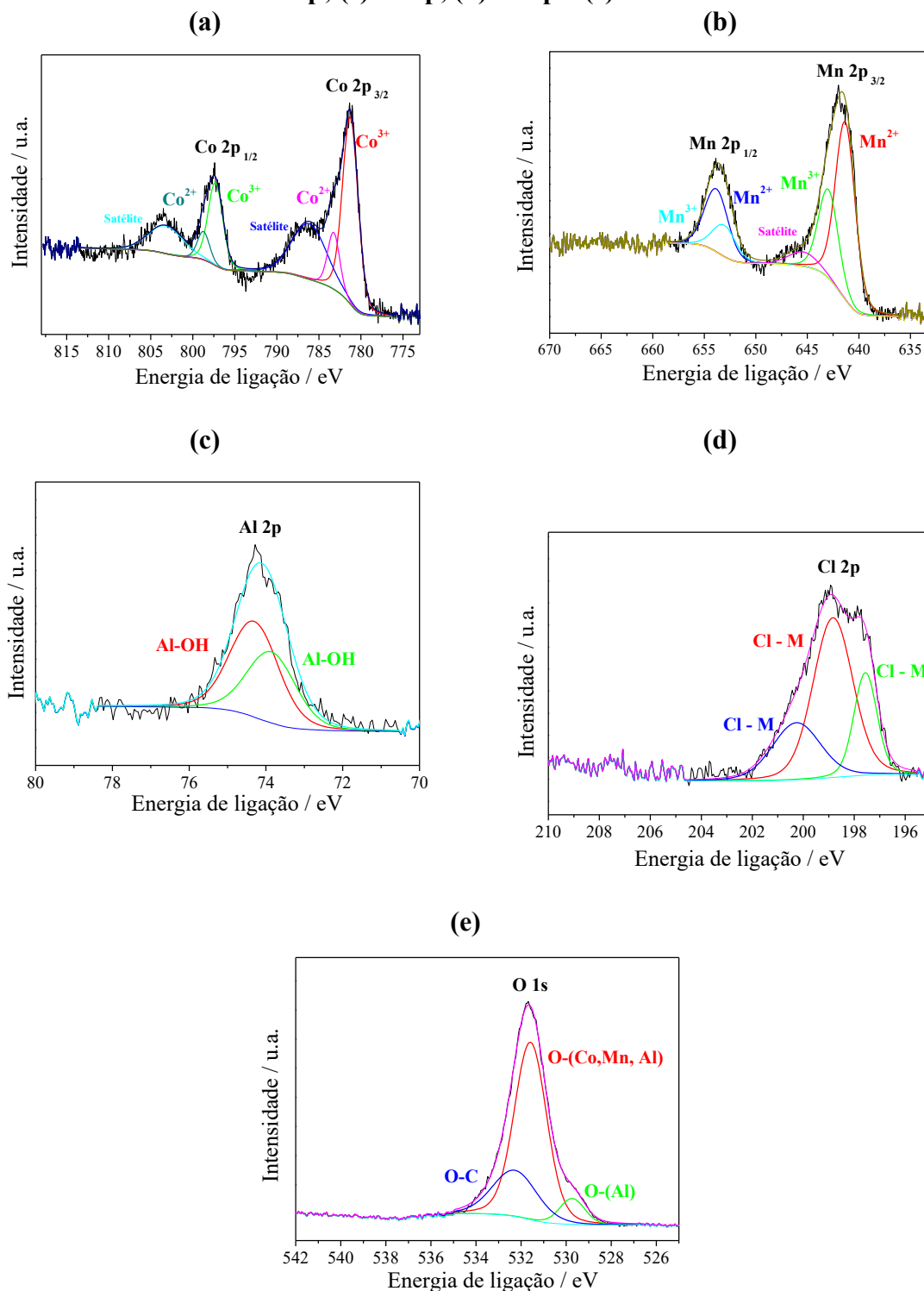
Dubleto spin orbita	Dubleto spin orbita deconvoluido	Concentração em (%)
Co 2p_(3/2)	Co ²⁺	8,02
	Co ³⁺	29,87
Co 2p_(1/2)	Co ²⁺	3,99
	Co ³⁺	14,87
Co 2p_(3/2) – Satélite	-	28,88
Co 2p_(1/2) – Satélite	-	14,36
Mn 2p_(3/2)	Mn ²⁺	37,66
	Mn ³⁺	17,02
Mn 2p_(1/2)	Mn ²⁺	18,75
	Mn ³⁺	8,48
Mn 2p_(3/2) – Satélite	-	18,09

Fonte: O autor (2023).

No espectro XPS da Figura 14c do Alumínio, nota-se que Al 2p pode ser dividido em dois picos em 73,91 e 74,35 eV, o que corresponde às fases Al 2p_(3/2) e Al 2p_(1/2) em Al³⁺ respectivamente e podem ser atribuídas a Al-O / Al-OH (HUANG *et al.*, 2022; PAN *et al.*, 2023). O espectro XPS de alta resolução Figura 14d da região Cl 2p apresenta três picos em 197,56, 198,82 eV, podem ser atribuídos a 2p_(1/2) e Cl 2p_(3/2) de Cl⁻ no HTL respectivamente (JING *et al.*, 2019). A energia de ligação da espécie de Cl⁻ em 200,26 eV se apresenta semelhante a relatada para Cl⁻ em AlCl₃ relatada por Augustynski e Painot (1976).

O espectro XPS do O 1s da Figura 14e, pode ser deconvoluido em três componentes em 529,70 e 531,57 e 532,37 eV. O pico nos valores de energia de ligação de 529,70 eV (O-Co, Mn, Al) que foi atribuído aos íons hidroxila de Co-Mn-Al. O pico em 531,57 eV estão associados às hidroxilas superficiais ou internas e ao oxigênio da adsorção química e também pode estar associado a moléculas físicas e químicas de água na superfície do material (LI *et al.*, 2016). Já o pico 532,37 eV está associado ao oxigênio ligado ao carbono (LIN; LEE, 2001).

FIGURA 14 – Espectros de XPS do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}: (a) Co 2p, (b) Mn 2p; (c) Al 2p, (d) Cl 2p e (e) O 1s



Fonte: O autor (2023)

5.1.3.2 Caracterização XPS HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}

O espectro de alta resolução do Co 2p é decomposto em dois picos distintos e dois satélites fracos, conforme observa-se na Figura 15a. Os dois dubletos spin orbita atribuídos ao

cobalto localizados em 780,91 e 797,07 eV podem corresponder a $\text{Co}2p_{(3/2)}$ e $2p_{(1/2)}$, respectivamente. O dubleto spin orbita de $\text{Co}2p_{(3/2)}$ pode ser deconvoluído em dois picos em 780,75 e 782,28 eV, que são atribuídos ao $\text{Co}^{3+} 2p_{(3/2)}$ e $\text{Co}^{2+} 2p_{(3/2)}$, respectivamente. O dubleto spin orbita $2p_{(1/2)}$ também pode ser deconvoluído em dois picos distintos localizados em energias de ligação de 796,90 e 797,47 eV e são atribuídas a $\text{Co}^{3+} 2p_{(1/2)}$ e $\text{Co}^{2+} 2p_{(1/2)}$, respectivamente (ZHAO *et al.*, 2014). A separação spin-órbita (ΔeV) entre $\text{Co}2p_{(1/2)}$ e $\text{Co}2p_{(3/2)}$ é de 15,81 eV, o que indica a presença de Co^{2+} nesta separação de energia de ligação (YANG *et al.*, 2014). A presença dos dois picos satélites nas proximidades dos dupletos, em energias de ligação de 785,89 e 802,29 eV, sugerem a existência de Co^{2+} (WANG *et al.*, 2017; SARAVANAKUMAR, *et al.* 2019; TAN, KLABUNDE, SHERWOOD, 1991).

O espectro XPS de alta resolução de Mn 2p (Figura 15b), os picos localizados em 641,26 e 653,25 eV estão relacionados a $\text{Mn} 2p_{(3/2)}$ e $\text{Mn} 2p_{(1/2)}$, respectivamente. A natureza ampla e assimétrica do pico $\text{Mn} 2p_{(3/2)}$ indica ainda a presença de múltiplos estados de valência de Mn. (BEJI *et al.*, 2015; JANI *et al.*, 2022). Os picos em 640,65 e 642,135 eV, que correspondem aos picos relativos ao Mn^{2+} e Mn^{3+} , do $\text{Mn} 2p_{(3/2)}$ respectivamente, já os picos 652,85 e 654,18 eV correspondem aos picos relativos ao Mn^{2+} e Mn^{3+} , do $\text{Mn} 2p_{(1/2)}$, respectivamente. (ZHANG *et al.*, 2019).

Os resultados da análise XPS apresentados na Tabela 11 evidenciam variações nos estados de oxidação dos elementos cobalto (Co) e manganês (Mn) em função do ambiente oxidativo, com tendência semelhante ao obtido para o HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$.

TABELA 11: Análise de Dubleto Spin-Órbita e Concentração de Elementos para o HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{BATERIA}}$

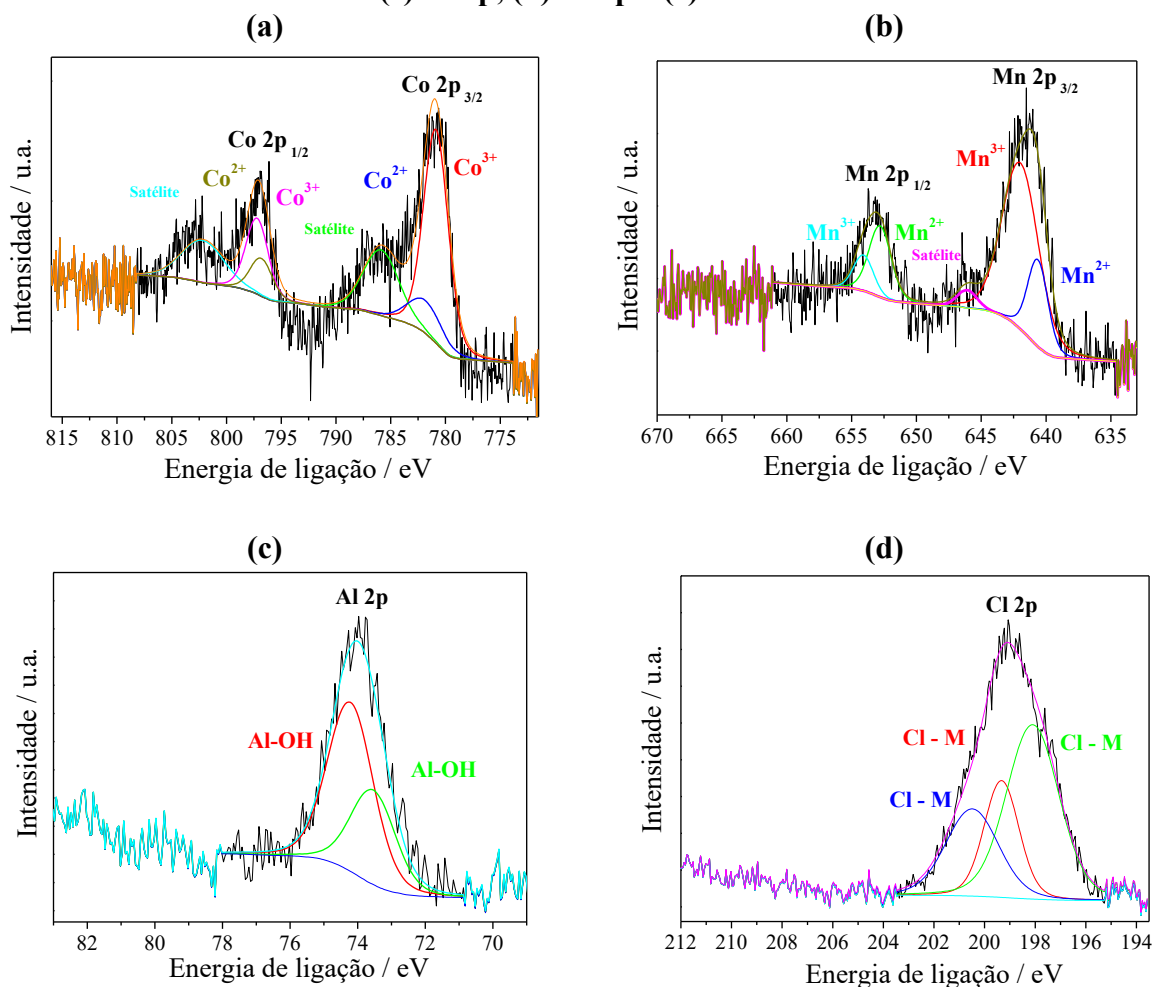
Dubleto spin orbita	Dubleto spin orbita deconvoluído	Concentração em (%)
Co $2p_{(3/2)}$	Co^{2+}	5,07
	Co^{3+}	41,93
Co $2p_{(1/2)}$	Co^{2+}	7,00
	Co^{3+}	14,02
Co $2p_{(3/2)}$ – Satélite	-	21,91
Co $2p_{(1/2)}$ – Satélite	-	10,07
Mn $2p_{(3/2)}$	Mn^{2+}	22,43
	Mn^{3+}	40,80
Mn $2p_{(1/2)}$	Mn^{2+}	11,17
	Mn^{3+}	19,43
Mn $2p_{(3/2)}$ – Satélite	-	6,17

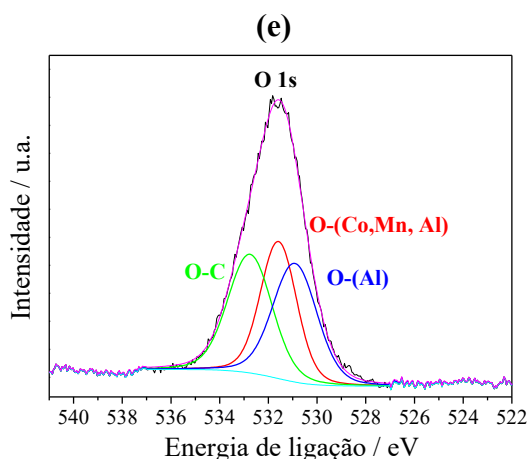
Fonte: O autor (2023).

No espectro XPS da Figura 15c do Alumínio, nota-se que Al 2p pode ser dividido em dois picos em 73,55 e 74,29 eV, os quais correspondem às fases Al 2p_(3/2) e Al 2p_(1/2) em Al³⁺ respectivamente e podem ser atribuídas a Al-O / Al-OH (HUANG *et al.*, 2022; PAN *et al.*, 2023). O espectro XPS Figura 15d da região Cl 2p apresenta três picos em 198,13, 199,31 e 200,52 eV, podem ser atribuídos a 2p_(1/2) e Cl 2p_(3/2) de Cl⁻ no HTL respectivamente (JING *et al.*, 2019). A energia de ligação da espécie de Cl⁻ em 200,52 eV se apresenta semelhante a relatada para Cl⁻ em AlCl₃ relatada por Augustynski e Painot (1976).

Para os espectros de O 1s da Figura 15e, o espectro O 1s pode ser deconvoluído em três componentes em 530,91 e 531,62 e 532,76 eV. O pico nos valores de energia de ligação de 530,91 eV (O- Co, Mn, Al) podemos atribuir aos íons hidroxila de Co-Mn-Al. O pico em 531,62 eV está associado às hidroxilas superficiais ou internas presentes no material, que podem estar relacionadas à presença de moléculas de água (LI *et al.*, 2016). Já o pico 532,76 eV está associado ao oxigênio ligado ao carbono (LIN; LEE, 2001).

FIGURA 15 – Espectros de XPS do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}: (a) Co 2p, (b) Mn 2p; (c) Al 2p, (d) Cl 2p e (e) O 1s





Fonte: O autor (2023).

Na Tabela 09, podemos observar a comparação dos valores obtidos neste estudo para os dubletos spin-órbita em relação a diferentes estudos anteriores, como Li *et al.* (2023), Pan *et al.* (2023), Huang *et al.* (2022), Jani *et al.* (2022), Saravanakumar *et al.* (2019), Smyrnioti e Ioannides (2017), Zhang *et al.* (2019) e Ishaq *et al.* (2017). Para o elemento cobalto (Co), presentes nas amostras de HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, os valores obtidos neste estudo para os dubletos spin-órbita (Co 2p(3/2) e Co 2p(1/2)) foram semelhantes aos valores relatados nos estudos anteriores. Há uma boa concordância entre os valores, indicando uma coerência nas medições e resultados obtidos nesse estudo. No caso dos picos satélites, observa-se que os valores obtidos neste estudo para as energias de ligação estão próximos aos valores relatados por Li *et al.* (2023).

Para o elemento manganês (Mn), presentes nas amostras de HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, os valores obtidos neste estudo para os dubletos spin-órbita (Mn 2p(3/2) e Mn 2p(1/2)) estão de acordo com os valores relatados nos estudos de Jani, *et al.* 2022 Zhang *et al.* 2019 e Ishaq, *et al.* 2017.

Para o elemento químico alumínio (Al), presentes nas amostras de HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, os valores obtidos neste estudo para os dubletos spin-órbita (Al 2p(3/2) e Al 2p(1/2)) estão de similares aos os valores obtidos na análise do estado químico da superfície das amostras são semelhantes aos resultados apresentados nos estudos de Ishaq *et al.* (2017), Huang *et al.* (2022) e Pan *et al.* (2023)(Tabela 12). De acordo com o estudo de Ma *et al.* 2022, a presença do par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ pode contribuir com o aumento da transferência de elétrons do sítio Al para o ligante nos sítios ativos, sendo essa transferência de elétrons relevante no contexto de processos adsorptivos, onde os estados de

oxidação dos íons metálicos desempenham um papel importante na reatividade química do material.

TABELA 12 – Estado químico da superfície investigado por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), observados na literatura.

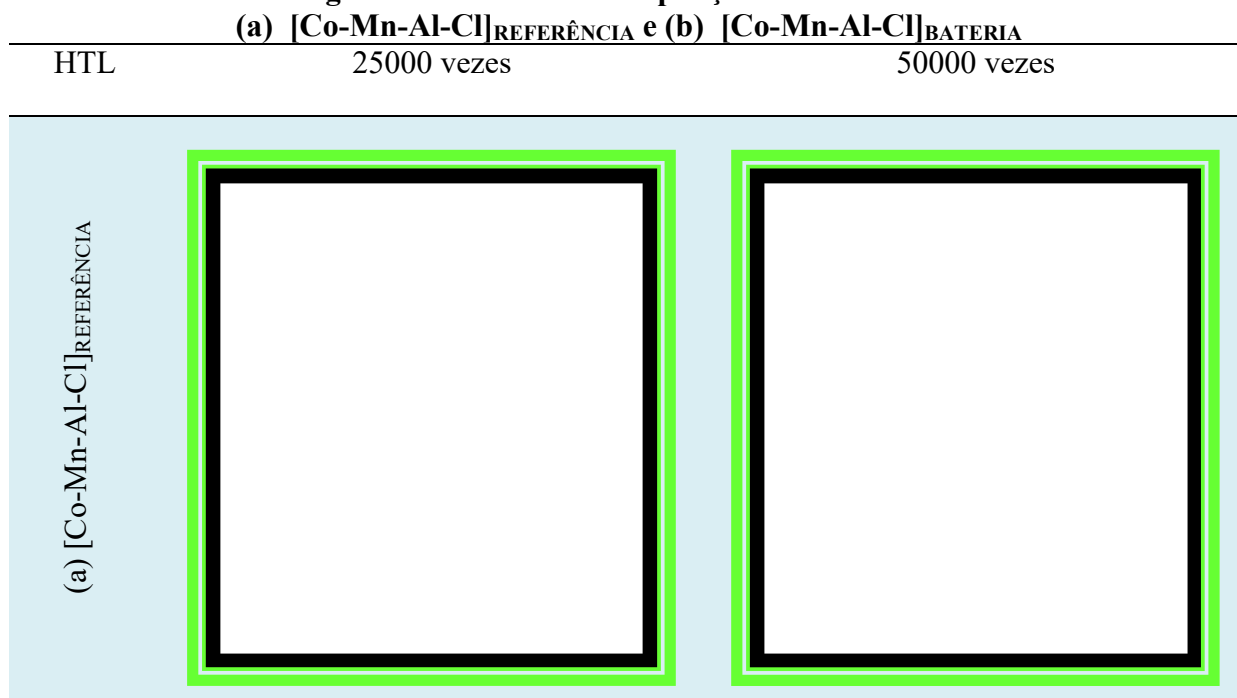
Dubleto spin orbita	Energia de Ligação (eV)									
	Co-Mn-Al-Cl REFERÊNCIA Este estudo	Co-Mn-Al-Cl BATERIA Este estudo	Li <i>et al.</i> (2023)	Saravanakuma <i>et al.</i> (2019)	Smyrnioti e Ioannides (2017)	Zhang <i>et al.</i> (2019)	Jani <i>et al.</i> (2022)	Ishaq <i>et al.</i> (2017)	Huang, <i>et al.</i> (2022)	Pan <i>et al.</i> (2023)
Co 2p _(3/2)	781,3	780,91	780,99	780,0	780,8				780,73	
Co 2p _(1/2)	797,31	797,07	797,19	795,2	795,9				795,99	
Picos	786,1	785,89	786,39	-	788,2				-	
Satélites	803,32	802,29	803,09	803,6	804,8				-	
Mn 2p _(3/2)	641,69	641,26		641		641,5	641,33	642		
Mn 2p _(1/2)	653,66	653,25		653		653,1	653,17	653,7		
Al 2p _(3/2)	73,91	73,55	-	-	-			69,2	74,4	
Al 2p _(1/2)	74,35	74,29	-	-	-			74,5	75,15	74,2

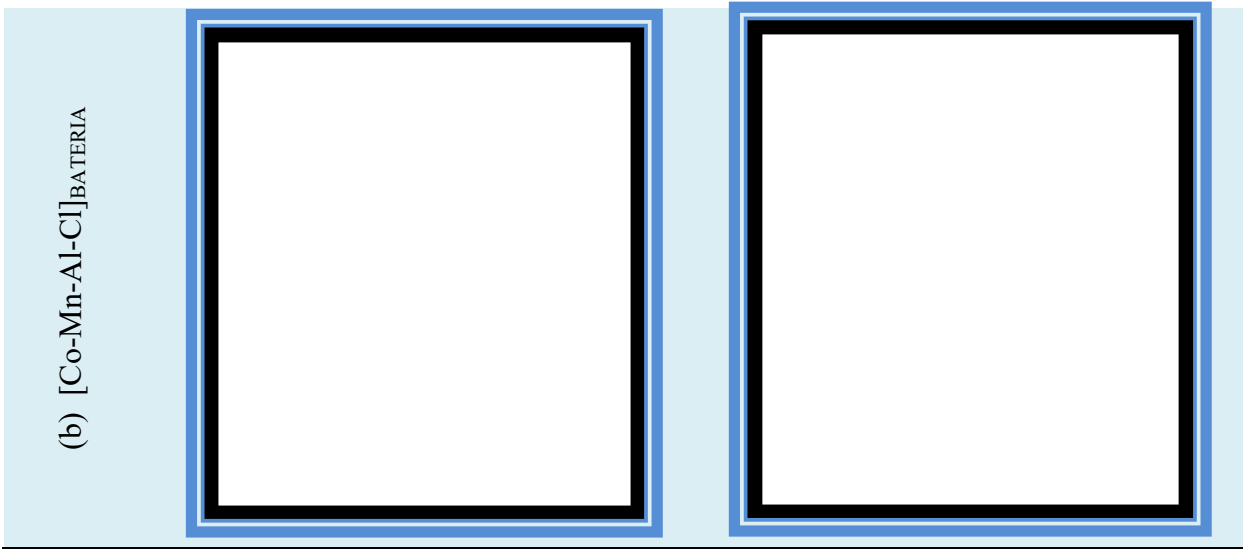
Fonte: O autor (2023).

5.1.4 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Sistema De Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Na Figura 16 (a e b) observa-se as imagens da superfície dos pós dos HTLs, obtidas por MEV, em ampliações de 25000 e 50000 vezes, com partículas compostas de placas sobrepostas e distribuídas de forma aleatória, semelhantes às morfologias de outros HDLs encontrados na literatura (Tabela 13). Esta morfologia aleatória pode ser explicada devido aos ânions solvatados (Cl^-) serem muito reativos, o que por sua vez contribui para um rápido crescimento das lamelas da estrutura tipo hidrotalcita em formato irregular (KAMEDA *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2011). Nessas morfologias os ânions solvatados (Cl^-) além do empilhamento sucessivo contribuem com a eletroneutralidade do sistema onde nas lamelas são compostas por octaedros de (a) $[\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \text{ e } \text{Al}^{3+}]$, e (b) $[\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \text{ e } \text{Al}^{3+}]$ com cátions bivalentes e trivalentes. Nos trabalhos citados na Tabela 10 os autores obtiveram morfologias semelhantes com os apresentados neste trabalho, indicando similaridade morfológica com HDLs e HTLs obtidos no presente estudo.

FIGURA 16 – Micrografias de MEV com ampliação de 25000 vezes e 50000 dos HTLs





Fonte: O autor (2023)

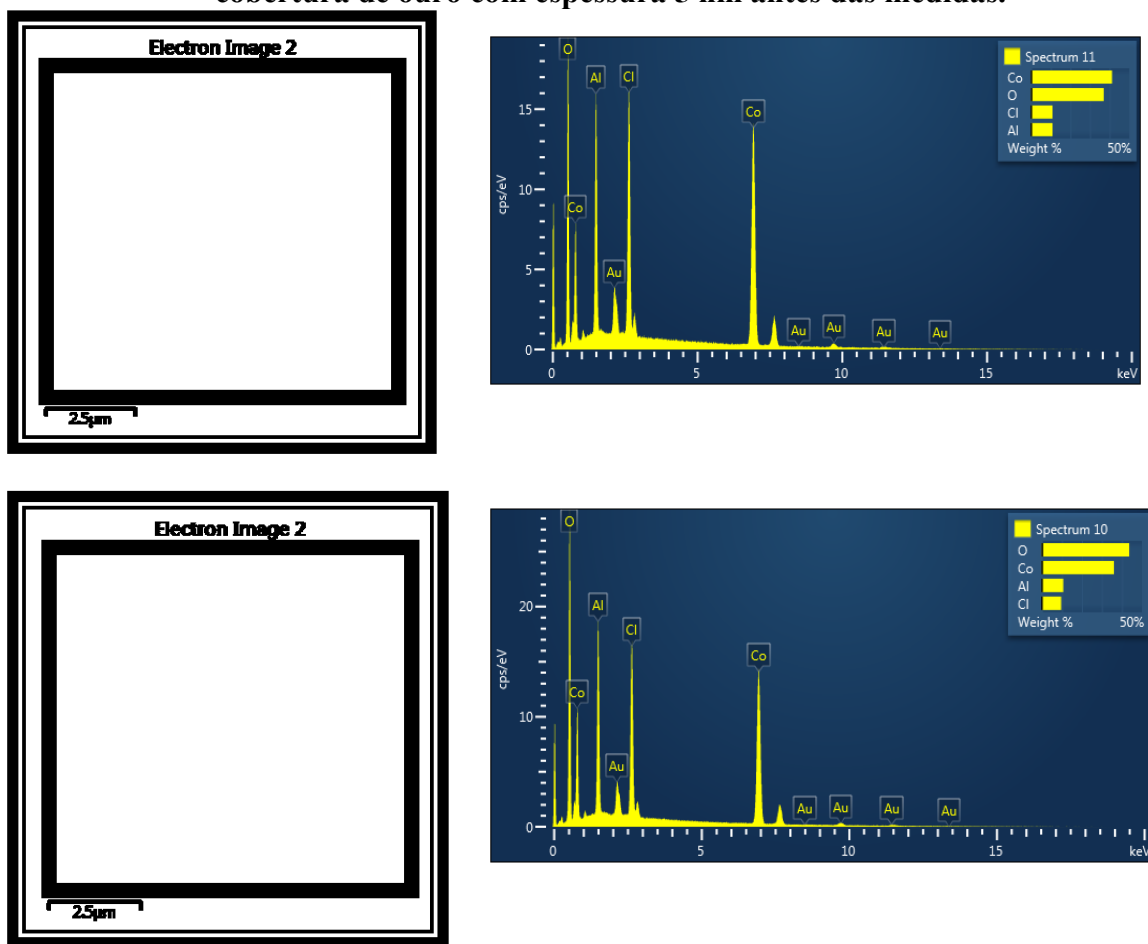
TABELA 13 – Morfologias observadas na literatura para diversos HDLs

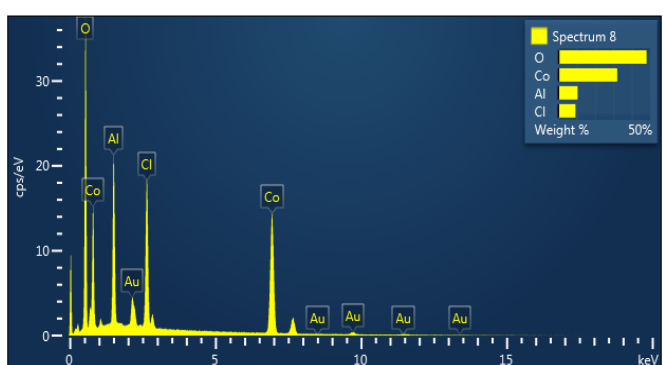
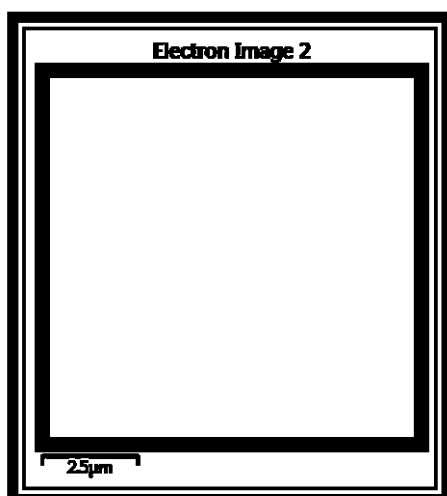
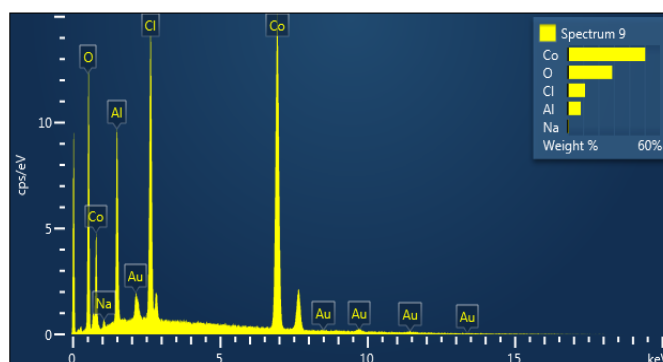
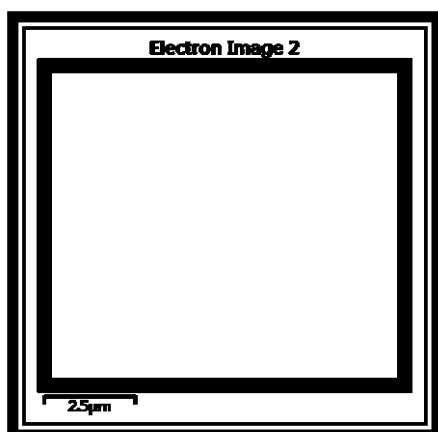
Amostras	Características Morfológicas Observadas	Referência
[Ca-Al-Cl] e [Ca-Al-CaO]	Morfologia com tamanhos diferentes e formato irregular e rugoso. Também é identificado no trabalho morfologia na forma de um conglomerado com placas sobrepostas.	Henrique <i>et al.</i> (2022)
[Mg-Al-CO ₃]	Morfologia na forma de placas, exibindo agregados de partículas característicos de materiais pequenos, com tendência à aglomeração.	Neto (2020)
[Mg-Al-CO ₃]	Morfologia com formas irregulares onde as bordas das partículas têm maior densidade, sendo a maioria delas planas, consistindo em pequenos aglomerados distribuídos por toda a superfície.	García <i>et al.</i> (2019)
[Co-Mn-Al-Cl] REFERÊNCIA [Co-Mn-Al-Cl] BATERIA	Partículas compostas de placas sobrepostas e distribuídas de forma aleatória.	Este trabalho.

Fonte: O autor (2023).

Os resultados EDS (Figuras 17, 18, 19 e 20) para os HDLs (a) [Co-Al-Cl], (b) [Mn-Al-Cl] e HTLs (c) [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e (d) [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} mostraram que todos os elementos químicos constituintes dos HDLs e HTLs estão presentes, indicando a síntese dos HDLs com metais divalentes e trivalentes pelo método de Coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$ foi bem-sucedida. As Tabelas 14, 15, 16 e 17 apresentam os resultados das porcentagens dos elementos presentes nos HDLs e HTLs e nota-se que as amostras apresentaram em sua composição química a presença dos elementos utilizados na síntese dos materiais.

FIGURA 17 – EDS dos pós de HDL Co, Al, Cl, operado a 5 kV com amostra suportada no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora com uma cobertura de ouro com espessura 5 nm antes das medidas.





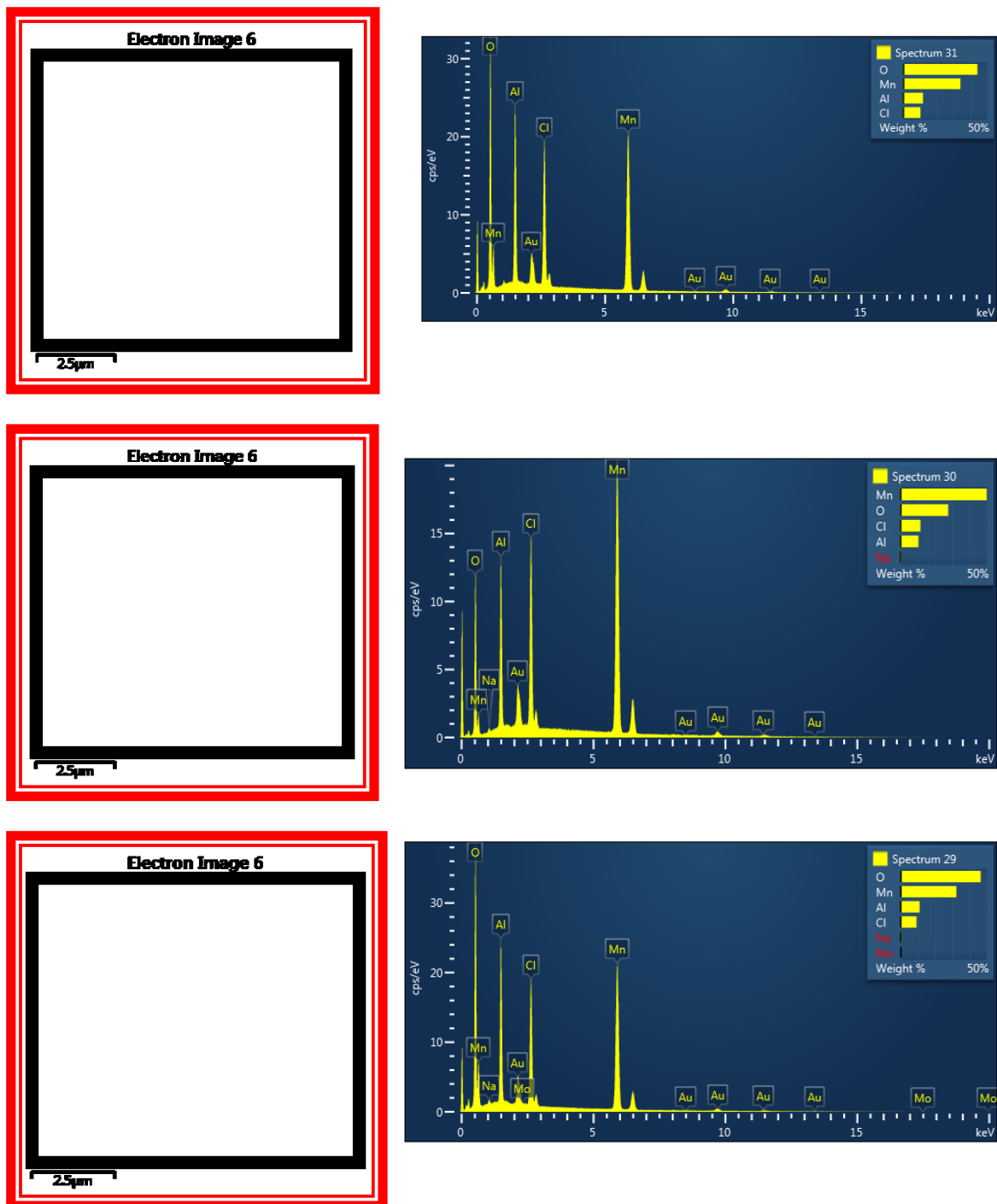
Fonte: O autor (2023).

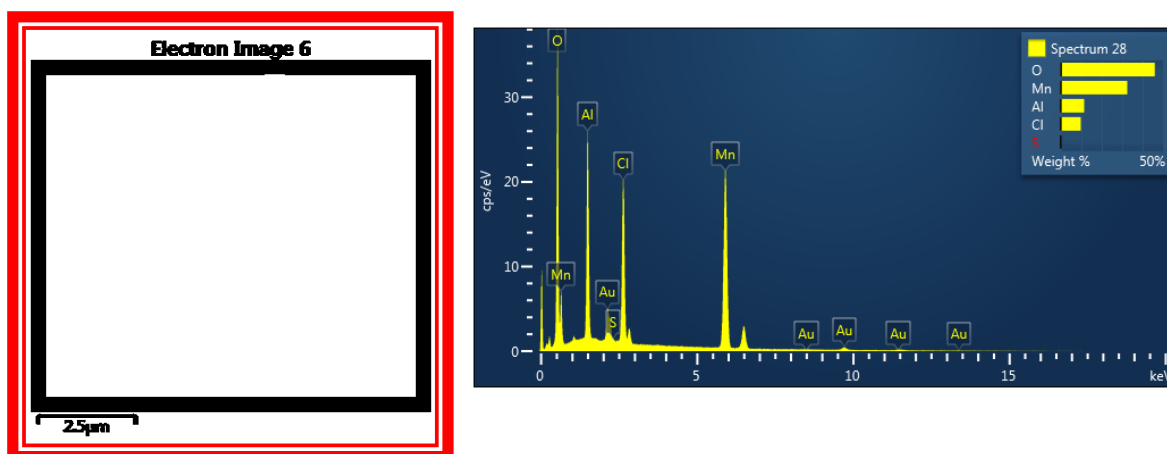
TABELA 14 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HDL [Co-Al-Cl]

[Co-Al-Cl]	EDS 1	EDS 2	EDS 3	EDS 4	Média (%)
Co	41,2	36,02	50,39	32,08	39,9225
Al	10,9	10,72	8,49	10,52	10,1575
Cl	10,91	9,64	11,29	9,71	10,3875
O	36,99	43,61	28,98	48,05	39,4075

Fonte: O autor (2023).

FIGURA 18 – EDS dos pós de HDL Mn, Al, Cl e O, operado a 5 kV com amostra suportada no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora com uma cobertura de ouro com espessura 5 nm antes das medidas.





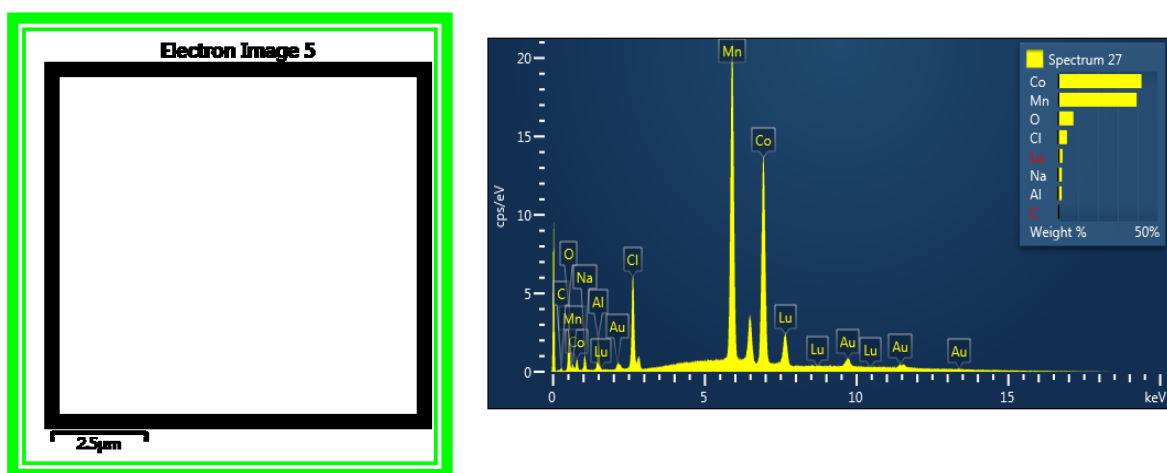
Fonte: O autor (2023).

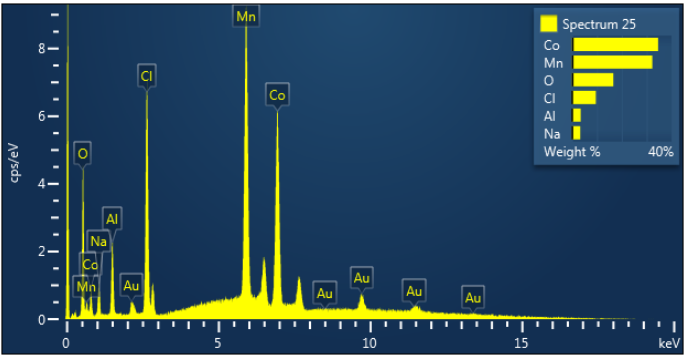
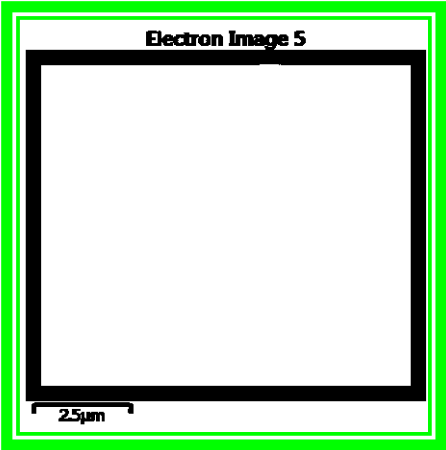
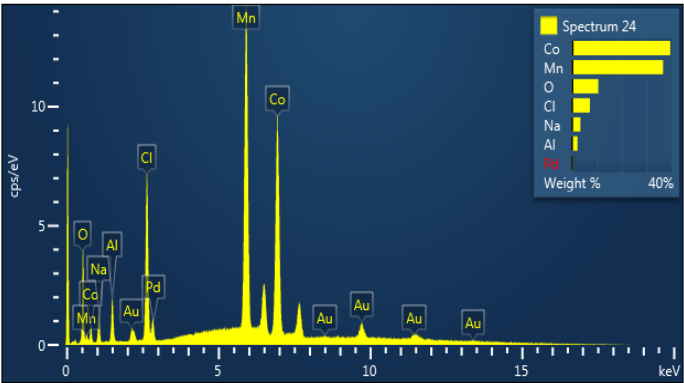
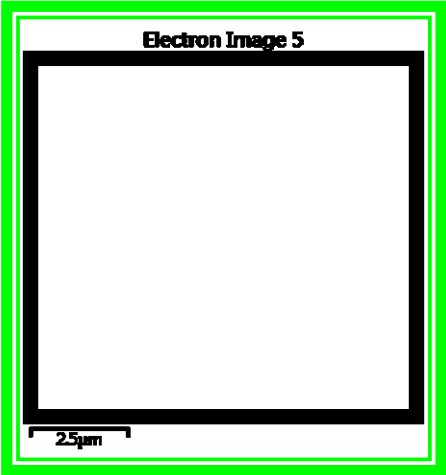
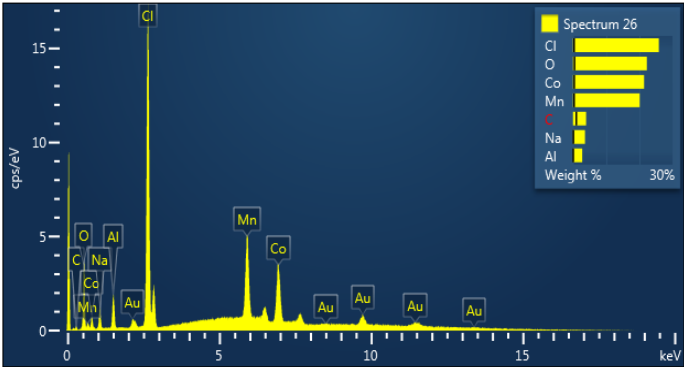
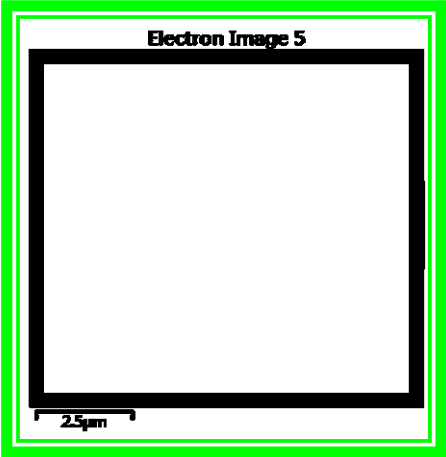
TABELA 15 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HDL [Mn-Al-Cl]

[Mn-Al-Cl]	EDS 1	EDS 2	EDS 3	EDS 4	Média (%)
Mn	34,01	49,86	32,26	32,53	37,165
Al	11,68	10,37	10,98	11,49	11,13
Cl	10,2	11,58	9,18	9,8	10,19
O	44,12	27,65	46,4	45,98	41,0375

Fonte: O autor (2023).

FIGURA 19 – EDS dos pós de HTL Co, Mn, Al, Cl e O, operado a 5 kV com amostra suportada no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora com uma cobertura de ouro com espessura 5 nm antes das medidas.





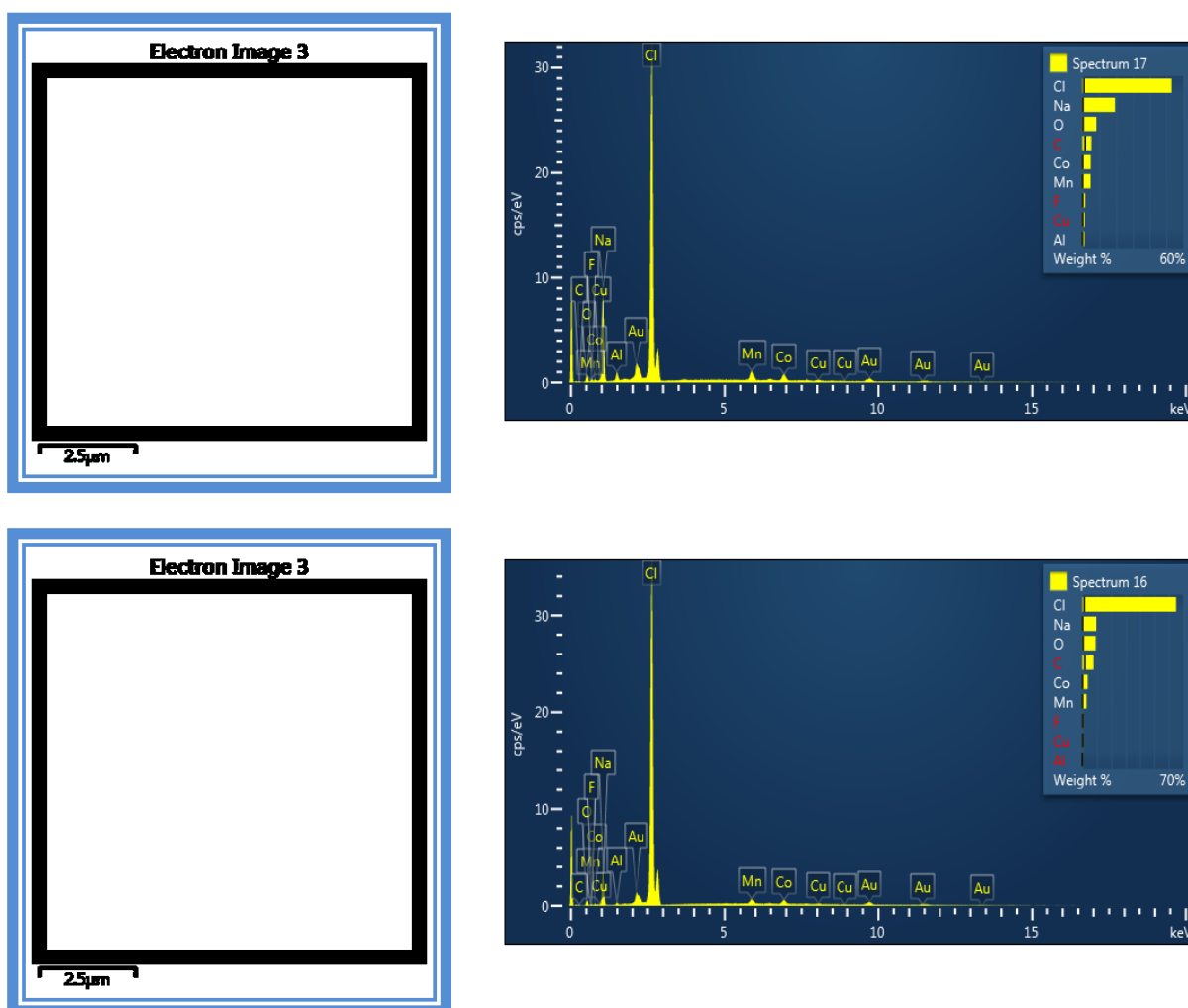
Fonte: O autor (2023).

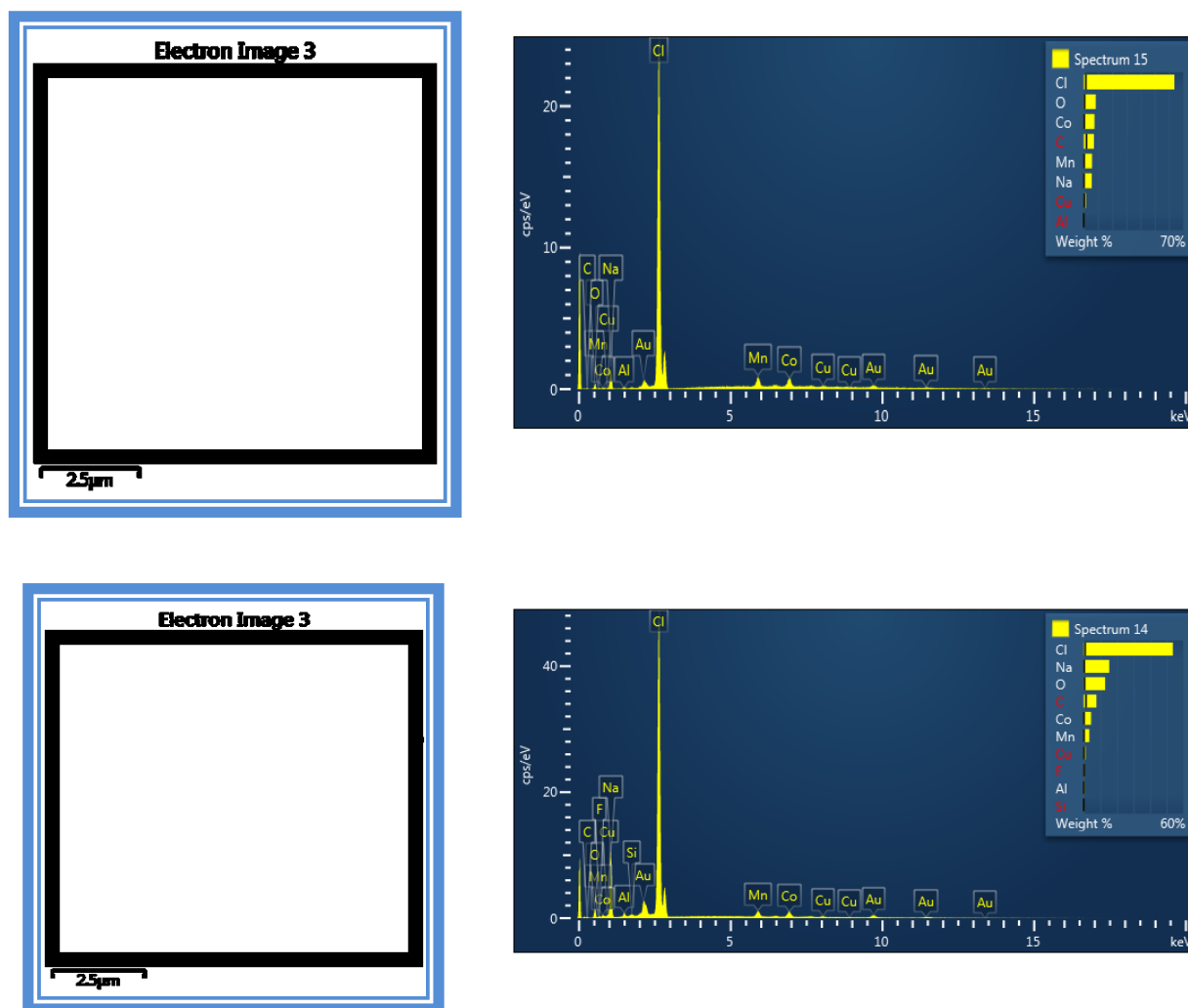
TABELA 16 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HTL
[Co-Mn-Al-Cl]REFERÊNCIA

[Co-Mn-Al-Cl] Referência	EDS 1	EDS 2	EDS 3	EDS 4	Média (%)
Co	41,97	21,45	39,5	34,64	34,39
Mn	39,54	20,1	36,63	32,31	32,145
Al	1,86	2,79	2,23	3,49	2,5925
Cl	4,52	25,86	7,17	9,6	11,7875
O	7,77	22,26	10,6	16,62	14,3125

Fonte: O autor (2023).

FIGURA 20 – EDS dos pós de HTL Co, Mn, Al, Cl e O, operado a 5 kV com amostra suportada no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora com uma cobertura de ouro com espessura 5 nm antes das medidas.





Fonte: O autor (2023).

TABELA 17 – Valores em porcentagem dos elementos da amostra de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}

[Co-Mn-Al-Cl] Bateria	EDS 1	EDS 2	EDS 3	EDS 4	Média (%)
Co	4,9	3,63	7,53	4,37	5,1075
Mn	4,83	2,79	5,83	3,28	4,1825
Al	1,21	0,35	0,24	0,59	0,5975
Cl	53,16	65,01	63,75	53,71	58,9075
O	8,2	9,13	8,39	12,9	9,655

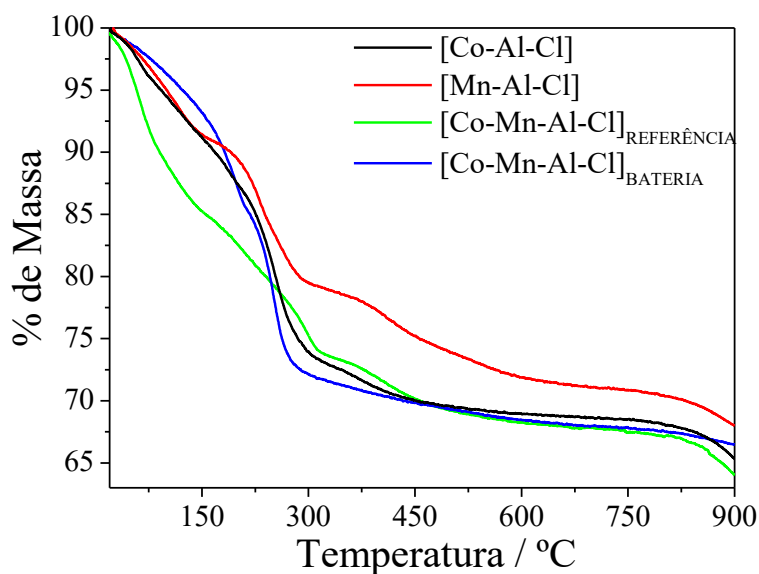
Fonte: O autor (2023).

5.1.5 Caracterização térmica dos materiais por Análise Termogravimétrica (ATG)

As curvas de ATG para os HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} são mostradas na Figura 21. As decomposições dos sólidos ocorrem de acordo com diferentes processos endotérmicos, identificados em duas

etapas. A primeira a baixa temperatura [$25\text{ °C} \leq T \leq 250\text{ °C}$] correspondendo à eliminação das moléculas de água superficial e interlamelar (KERCHICHE *et al.*, 2017). Na Figura 21 a perda de peso relativa a água adsorvida sobre a superfície do material é de ~ 19 ; 16; 20,7 e 21 % para os HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, respectivamente (Tabela 6 (a), (b), (c) e (d)). Na segunda região [$250 \leq T \leq 500\text{ °C}$], a perda de peso devido à desidroxilação das camadas semelhantes à brucita e à decomposição dos ânions incorporados é de cerca de 11, 10; 10 e 10 % para os HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, respectivamente (RAMOS-RAMÍREZ *et al.*, 2019) (Tabela 18 (a), (b), (c) e (d)). Portanto, essas perdas estão associadas à decomposição do cloreto interlamelar e à desidroxilação das lamelas. Nessa região, a estrutura lamelar entra em colapso devido à formação dos óxidos mistos (REY; FORNÉS; ROJO, 1992). A partir da ATG percebemos valores de perdas semelhantes para os HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}.

FIGURA 21 – Termogramas dos HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} a 10 °C min^{-1} em atmosfera de N_2 em um intervalo de aquecimento de 25 à 900 °C .



Fonte: O autor (2023).

TABELA 18 – Perdas de massa com suas possíveis atribuições referentes às faixas de temperaturas. Dados retirados das curvas termogravimétricas dos HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}

(a) Amostra	Faixa de temperatura / °C	Porcentagem de perda de massa / %	Atribuição
[Co-Al-Cl]	25,5 -100	5,51	Água adsorvida sobre a superfície do material
	100 – 250	13,68	Água interlamelar (KERCHICHE <i>et al.</i> , 2017)
	250 – 500	11,28	Desidroxilação das lamelas do HDL (RAMOS-RAMÍREZ <i>et al.</i> , 2019)
	500 – 600	0,59	Decomposição residual das hidroxilas
	➤ 600	68,94	Formação de óxido misto de cobalto e alumínio. (REY; FORNÉS; ROJO, 1992)
(b) Amostra	Faixa de temperatura / °C	Porcentagem de perda de massa / %	Atribuição
[Mn-Al-Cl]	25,5 -100	4,96	Água adsorvida sobre a superfície do material
	100 – 250	11,43	Água interlamelar (KERCHICHE <i>et al.</i> , 2017)
	250 – 500	9,74	Desidroxilação das lamelas do HDL (RAMOS-RAMÍREZ <i>et al.</i> , 2019)
	500 – 600	1,98	Decomposição residual das hidroxilas
	➤ 600	71,89	Formação de óxido misto de manganês e alumínio. (REY; FORNÉS; ROJO, 1992)
(c) Amostra	Faixa de temperatura / °C	Porcentagem de Perda de massa / %	Atribuição
[Co-Mn-Al-Cl]	25,5 -100	10,93	Água adsorvida sobre a superfície do material

REFERÊNCIA	100 – 250	9,74	Água interlamelar (Kerchiche, <i>et al.</i> 2017)
	250 – 500	10,09	Desidroxilação das lamelas do HDL (Ramos-Ramírez, <i>et al.</i> 2019)
	500 – 600	0,95	Decomposição residual das hidroxilas
	➤ 600	68,29	Formação de óxido misto de cobalto, manganês e alumínio. (Rey, Fornés e Rojo, 1992)
(d) Amostra	Faixa de temperatura / °C	Porcentagem de Perda de massa / %	Atribuição
[Co-Mn-Al-Cl] BATERIA	25,5 -100	3,70	Água adsorvida sobre a superfície do material
	100 – 250	17,66	Água interlamelar (KERCHICHE <i>et al.</i> , 2017)
	250 – 500	9,32	Desidroxilação das lamelas do HDL (RAMOS-RAMÍREZ <i>et al.</i> , 2019)
	500 – 600	0,87	Decomposição residual das hidroxilas
	➤ 600	68,45	Formação de óxido misto de cobalto, manganês e alumínio. (REY; FORNÉS; ROJO, 1992)

Fonte: O autor (2023).

Portanto, tendo como base a análise química EDS (Figuras 17, 18, 19 E 20) e a análise termogravimétrica foi possível determinar as fórmulas moleculares das estruturas dos HDLs preparados (a) [Co-Al-Cl], (b) [Mn-Al-Cl] e HTLs (c) [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e (d) [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, conforme apresentado a seguir (KLEIN ; DUTROW, 2016):

NÃO CONSEGUI ENCONTRAR NENHUM ARTIGO QUE FAÇA ESSA DISTINÇÃO DE CARGA NAS FORMULAS ELEMENTARES, TENDO EM VISTA QUE O METAL NÃO MUDARÁ E SEGUNDO AS REGRAS DE ESFERA DE COORDENAÇÃO, NÃO SABERIA RESPRESENTAR NA FÓRMULA.

(a) $[\text{Co}_{0,68}\text{Al}_{0,38}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,29} \cdot 0,31\text{H}_2\text{O}$

Fórmula molecular 2

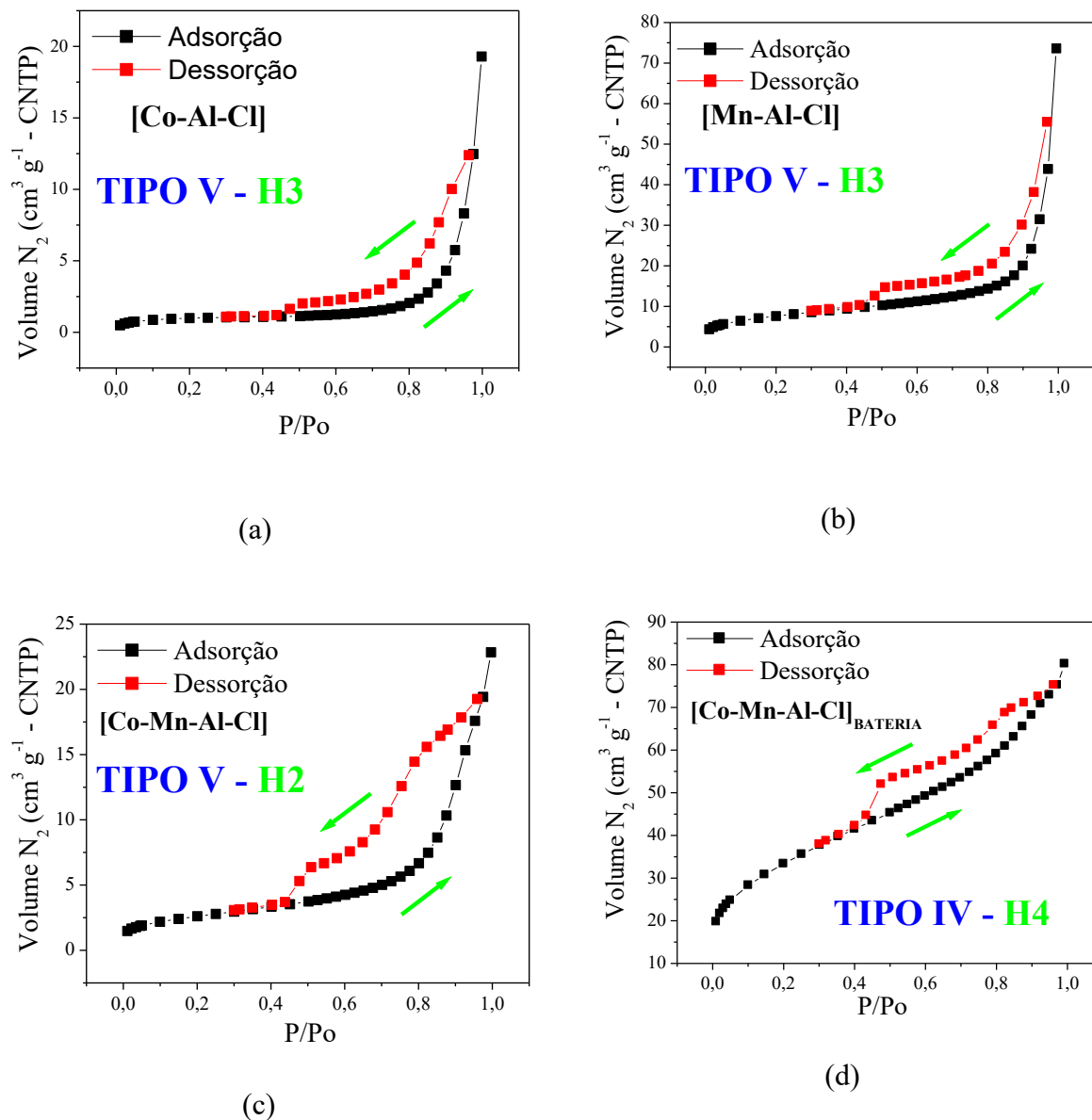
- | | |
|---|---------------------|
| (b) $[\text{Mn}_{0,68}\text{Al}_{0,41}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,29} \cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$ | Fórmula molecular 3 |
| (c) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}$ (REFERÊNCIA) | Fórmula molecular 4 |
| (d) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}$ (BATERIA) | Fórmula molecular 5 |

As cargas nas fórmulas moleculares estão desbalanceadas devido à presença de elementos adicionais, como carbono e os íons Co^{3+} e Mn^{3+} provenientes do ambiente oxidativo das amostras, resultando em uma carga líquida não nula, conforme apresentado nas medidas de XPS. As justificativas incluem a presença de carbono, comum em materiais expostos ao ambiente e a presença do mesmo durante a síntese dos HDLs e HTLs, a influência do ambiente oxidativo nos estados de oxidação dos elementos e a complexa mistura de elementos nas amostras. As fórmulas moleculares propostas são simplificações que não consideram adequadamente a composição real das amostras.

5.1.6 Caracterização da área de superfície por Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.)

Os valores de porosidade e área superficial foram determinados através da técnica de fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET. A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção dos HDLs (a) $[\text{Co-Al-Cl}]$, (b) $[\text{Mn-Al-Cl}]$ e HTLs (c) $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e (d) $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{BATERIA}}$. As Figuras 22 (a), (b), (c), apresentam as isotermas de adsorção/dessorção tipo V com laço de histerese, que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Já a Figura 22 (d), apresenta isoterma Tipo IV, perfil em que a condensação capilar é acompanhada por histerese (THOMMES *et al.*, 2015).

FIGURA 22 – Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N₂ na temperatura de -196,15 °C para os HDLs (a) [Co-Al-Cl], (b) [Mn-Al-Cl] e HTLs (c) [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e (d) [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} obtidos pelo método de Coprecipitação a pH constante pH 8,0 ± 0,5



Fonte: O Autor (2023).

Nota-se que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção e dessorção de N₂ sendo que essas duas variáveis estão diretamente relacionadas com a porosidade dos HDLs e HTLs obtidos. As isotermas de adsorção apresenta um aumento tênue de adsorção de N₂ à baixa pressão e sugere a formação de uma monocamada ou mesoporosidade como pode ser observado nos comportamentos HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}. (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004).

Um aumento acentuado na isoterma de adsorção a pressões relativamente altas como nos HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} indica que está ocorrendo condensação, o que também é um indício de mesoporosidade (RIVES; KANNAN, 2000). Observa-se assim que os HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} apresentam isotermas com similaridades às do tipo V, com interações adsorvente-adsorbato, onde observam-se interações relativamente fracas, onde as moléculas adsorvidas se agrupam em torno dos locais mais favoráveis na superfície dos HDLs. Além disso, em valores mais elevados de p/p_0 (onde p é a pressão de equilíbrio e p_0 a pressão de vapor de saturação na temperatura de adsorção), o agrupamento molecular do gás N_2 é seguido pelo preenchimento dos poros, apresentado na Figura 19 (a, b e c). (THOMMES *et al.*, 2015)

Quando a isoterma de adsorção é plotada no mesmo gráfico a uma isoterma de dessorção o resultado é um *loop* de histerese, a estrutura desse *loop* pode contribuir com informações relacionadas à geometria e à distribuição dos poros (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). As isotermas do tipo V e IV obtidas para as amostras neste estudo são isotermas características de sólidos mesoporosos, indicando que processo de evaporação diferente do processo de condensação. Quando ocorre a condensação no interior dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, ocorre o fenômeno conhecido por condensação capilar, momento em que ocorre a condensação em uma pressão p menor que a pressão de saturação p_0 (THOMMES *et al.*, 2015). Assim, o processo de evaporação é dificultado pelo formato irregular do poro, contribuindo para que a dessorção ocorra por diferentes caminhos que caracterizam diferença entre as histereses nos gráficos nos processos de adsorção e dessorção.

As áreas superficiais obtidas para os HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} foram de $3,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $25,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $9,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $116,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente (Tabela 19). O HDL [Mn-Al-Cl] sintetizado a partir de reagentes grau analítico foi o que obteve o maior valor de área superficial, estando de acordo com o valor obtido para o HDL $[\text{Mg-Al-CO}_3^{2-}]$ sintetizado por Li *et al.* (2016). Já o [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} sintetizado a partir da recuperação do material catódico de baterias de íons lítio obteve a maior área superficial entre todas as amostras caracterizadas. Essa alta área superficial no HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} pode ser atribuída ao processo de recuperação dos materiais de baterias de íons lítio, que pode gerar uma morfologia mais porosa, resultando em uma área superficial significativamente maior. Os HDLs e HTLs apresentam uma grande

diversidade em termos de valores de área superficial devido aos inúmeros sistemas de composições possíveis, sendo que diferentes fatores podem influenciar na área superficial, como a composição da matriz de hidróxido metálico, a proporção e tipo de cátions e ânions presentes, a presença de impurezas ou outros componentes estruturais, além das condições específicas do processo de síntese como composição do HDL/HTL (diferentes cátions metálicos possuem tamanhos e geometrias variáveis, o que pode levar a diferentes arranjos nas camadas lamelares e, conseqüentemente, a diferentes áreas superficiais); proporção e tipo de cátions e ânions presentes (a variação nas quantidades relativas de cátions e ânions pode afetar a estabilidade das camadas e, assim, impactar a superfície disponível para a adsorção); presença de impurezas ou outros componentes estruturais (Esses componentes adicionais podem ocupar espaços interlamelares e modificar a morfologia da estrutura) e condições específicas do processo de síntese (parâmetros como temperatura, tempo de reação, pH e velocidade de agitação podem influenciar a formação, cristalinidade e tamanho das partículas, o que pode influenciar a área superficial) (MOSTAFA, MOHAMED, 2016).

TABELA 19 – Valores de Área Superficial, HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, obtidos pelo método de Coprecipitação a pH constante pH 8,0 ± 0,5.

HDLs / HTLs	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Referência
[Co _{0,68} Al _{0,38} (OH) ₂](Cl) _{0,29} . 0,31H ₂ O	3,04	Este estudo.
[Mn _{0,68} Al _{0,41} (OH) ₂](Cl) _{0,29} . 0,63H ₂ O	25,96	Este estudo.
[Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} . 0,54H ₂ O (REFERÊNCIA)	9,12	Este estudo.
[Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} . 0,98H ₂ O (BATERIA)	116,28	Este estudo.
[Mg-Al-CO ₃]	24,74	Li <i>et al.</i> (2016)

Fonte: O Autor (2023).

Para o estudo da influência da granulometria no processo adsorativo, escolheu-se o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} tendo em vista a similaridade da morfologia, estrutura e estabilidade térmica quando comparado com os HDLs de [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}.

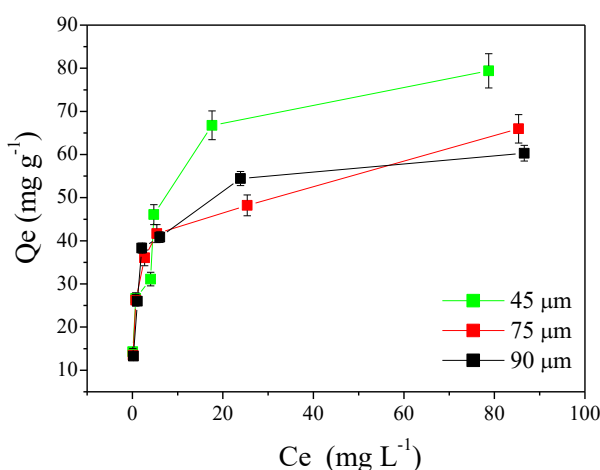
5.2 Estudo da influência Granulométrica do HTL [CO-MN-AL-CL]_{REFERÊNCIA} no processo adsorativo com o agroquímico 2,4-d.

O HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} sintetizado pelo método de Coprecipitação a pH constante 8 ± 0,5 e os dados dos parâmetros granulométricos, cinéticos e termodinâmicos de

adsorção do agroquímico 2,4-D em águas contaminadas, servirão como referência de comparação com os resultados obtidos pela mesma composição do HTL proveniente da recuperação de materiais catódicos de baterias exauridas (AMARAL *et al.* 2014).

Giles *et al.* (1974) em seu estudo teórico sobre adsorção propuseram uma modelagem geral de isothermas de adsorção, e suas relações do adsorvente e adsorbato e proporam um sistema de classificação de isothermas. O estudo granulométrico examinou as isothermas de adsorção (Q_e versus C_e) de três diferentes faixas granulométricas ($< 45 \mu\text{m}$, $< 75 \mu\text{m}$ e $< 90 \mu\text{m}$) para o material HTL $[\text{Co}_{0,59}\text{Mn}_{0,59}\text{Al}_{0,13}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,27} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$ REFERÊNCIA. Essas isothermas representam a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração do 2,4-D na fase fluida, realizada em uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ (Figura 23).

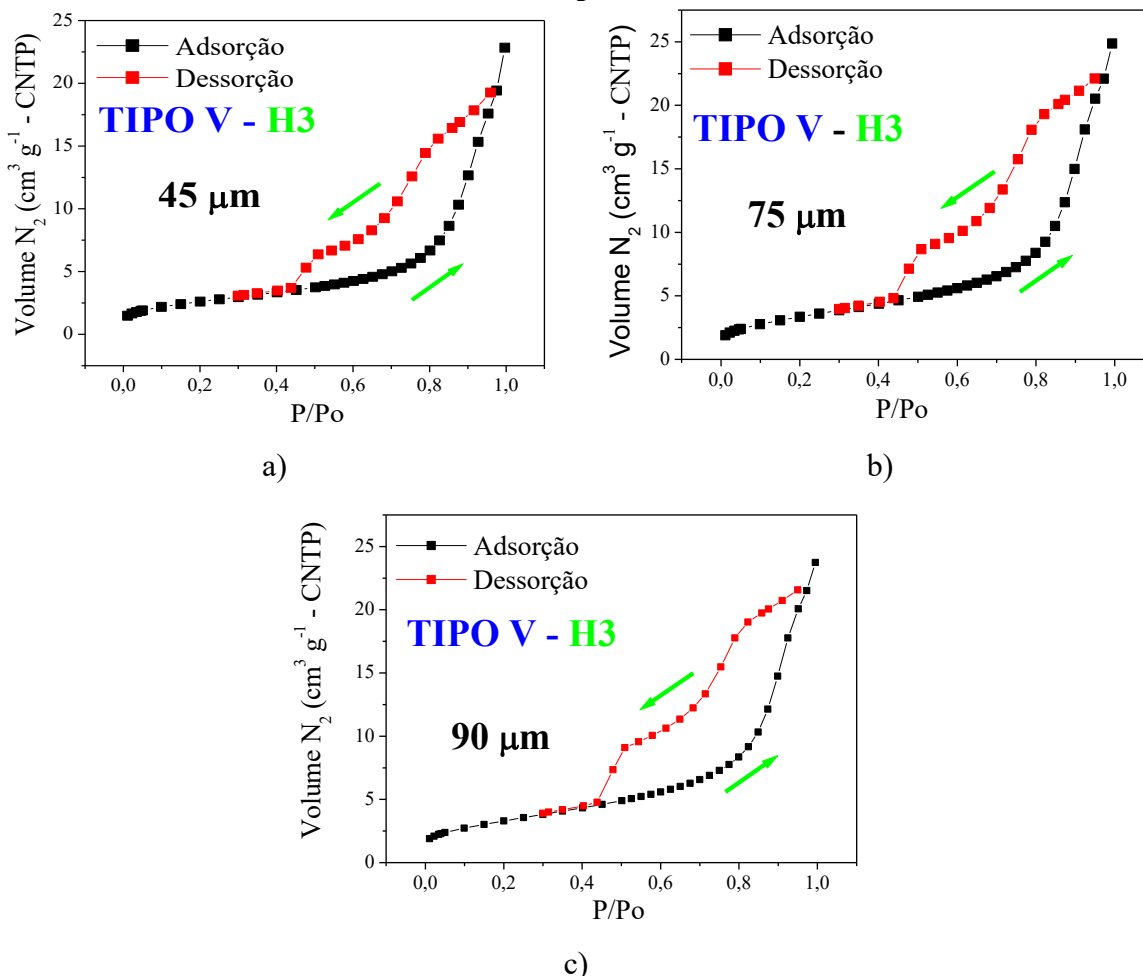
FIGURA 23 – Isothermas de adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co}_{0,59}\text{Mn}_{0,59}\text{Al}_{0,13}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,27} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$ REFERÊNCIA, nas granulometrias de ($< 45 \mu\text{m}$), de ($< 75 \mu\text{m}$) e de ($< 90 \mu\text{m}$)



Fonte: O autor (2023).

As três isothermas da Figura 24 apresentam similaridade com isothermas do tipo L em que indica a razão entre a concentração do 2,4-D remanescente em solução e o 2,4-D adsorvido pelo HTL diminui quando a concentração de 2,4-D aumenta, proporcionando uma curva côncava, com isso sugere uma saturação progressiva do adsorvente pelo adsorbato (LIMOUSIN, *et al.*; 2007). A Figura 23 (a), (b) e (c), apresenta as isothermas de BET de adsorção/dessorção do HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]$ REFERÊNCIA obtido pelo método de Coprecipitação a pH constante pH $8,0 \pm 0,5$, com granulometrias de ($< 45 \mu\text{m}$), de ($< 75 \mu\text{m}$) e de ($< 90 \mu\text{m}$) respectivamente.

FIGURA 24 – Isoterma de BET de amostra pré-tratada sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N₂ na temperatura de -196,15 °C para o HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}. 0,54H₂O(REFERÊNCIA), com granulometrias a) de (< 45 µm), b) de (< 75 µm) e c) de (< 90 µm), obtidos pelos métodos de Coprecipitação a pH constante pH 8,0 ± 0,5



Fonte: O autor (2023).

As isotermas de adsorção na granulometrias de (< 45 µm), b) de (< 75 µm) e c) de (< 90 µm), Figura 24 (a, b e c) apresentaram um aumento tênue de adsorção de N₂ a baixa pressão, sugerindo a formação de uma monocamada ou mesoporosidade como pode ser observado no HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}. 0,54H₂O(REFERÊNCIA) com granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm). (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). O aumento acentuado observado na isoterma de adsorção a pressões relativamente altas Figura 24 (a, b e c) no HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}. 0,54H₂O(REFERÊNCIA) indicou a ocorrência de uma condensação, sendo um indício de mesoporosidade (RIVES; KANNAN, 2000).

A isoterma do tipo V obtida para o HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}. 0,54H₂O(REFERÊNCIA) com granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm), é

característica de sólidos mesoporosos. O *loop* de histerese se assemelha ao tipo H2 para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} com granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm) (Figura 24). A classificação dos poros para o HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}·0,54H₂O_(REFERÊNCIA), com granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm), atribui-se a classificação de mesoporos tendo em vista que os valores de diâmetro médio dos poros e largura interna dos poros estão entre 2 nm <Φ< 50 nm. (GREGG; SING, 1982; JUSZCZAK *et al.*, 2002).

As medições de área de superfície Brunauer – Emmett – Teller (BET) foram realizadas, em todas as granulometrias, e observa-se que há uma histerese (tipo H2) observada entre os ramos de adsorção e dessorção em altos p/p0, conforme ilustrado na Figura 24 (a, b e c), indicando isothermas do tipo V, características de materiais porosos (PENDASHTEH *et al.*, 2016; POYRAZ *et al.*, 2014). As áreas superficiais de 9,119 m² g⁻¹, 11,825 m² g⁻¹ e 11,973 m² g⁻¹ e diâmetros médios de poros de 14,55 nm, 12,10 nm e 12,48 nm, obtidas para granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm), respectivamente, estão mostradas na Tabela 20. Os baixos valores de área superficial encontrados para este HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}·0,54H₂O_(REFERÊNCIA), são decorrentes da presença de poucos microporos e da predominância de mesoporos em suas propriedades texturais (IUPAC Technical Report) (THOMMES *et al.*, 2015).

TABELA 20 – ÁREA superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras de HTL [Co_{0,59}Mn_{0,59}Al_{0,13}(OH)₂](Cl)_{0,27}·0,61H₂O nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm)

AMOSTRA	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
45 µm	9,119	0,0332	14,55
75 µm	11,825	0,0356	12,10
90 µm	11,973	0,0374	12,48

Fonte: O autor (2023).

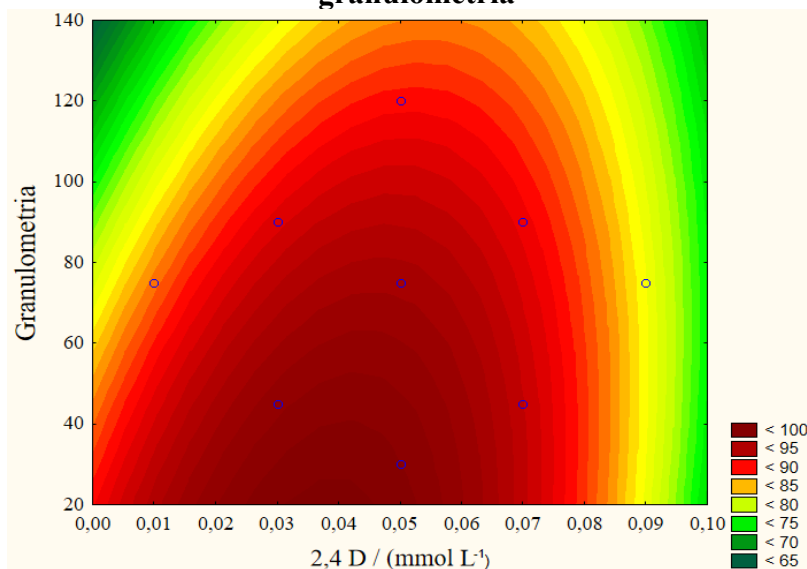
Para o estudo granulométrico utilizou-se a concentração de 5,5 mg L⁻¹ do agroquímico 2,4-D e as medidas foram realizadas em sextuplicata. Através do estudo de adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL [Co_{0,59}Mn_{0,59}Al_{0,13}(OH)₂](Cl)_{0,27}·0,61H₂O em diferentes granulometrias, foram obtidas as seguintes informações estatísticas:

- O valor numérico mais provável para alcançar a melhor adsorção;
- A capacidade de variação dos dados ao analisar as observações simultaneamente;

- A frequência com que cada um dos valores observados ocorre dentro do intervalo de respostas possíveis.

Esses parâmetros estatísticos são essenciais para o entendimento do processo de adsorção do 2,4-D em diferentes granulometrias do HTL. Segundo (Wysard Junior, 2013), quando a granulometria é reduzida, os efeitos positivos são observados na homogeneidade e distribuição do adsorbato durante o processo de adsorção. Isso ocorre porque a diminuição do tamanho das partículas resulta em uma maior exposição dos sítios ativos em toda a superfície do adsorvente. Esses sítios podem ser grupos funcionais, cargas superficiais, imperfeições na estrutura cristalina ou qualquer outra região da superfície que tenha afinidade com o adsorbato. Essa quantidade maior dos sítios ativos possibilita uma interação mais eficiente entre o adsorbato e o adsorvente, levando a um processo de adsorção mais eficaz. Na Figura 25, nota-se que quanto menor a granulometria melhor a resposta adsortiva, ou seja, maior a remoção de 2,4-D. A equação quadrática apresenta-se na Equação 14.

FIGURA 25 – Curva de nível da remoção do agroquímico 2,4-D em função da granulometria



Fonte: O autor (2023).

$$\begin{aligned} \text{Porcentagem de adsorção} = & 61,189 + 842,187 * [2,4-D](\text{mmol L}^{-1}) + -7109,375 * [2,4- \\ & D](\text{mmol L}^{-1})^2 - 0,191 * [\text{Granulometria}] - 0,0007 * [\text{Granulometria}]^2 + 1,625 * 50,0 * \\ & [2,4-D](\text{mmol L}^{-1}) + 0,0007 * 50,0 * [\text{Granulometria}] - 103,125 * 4,0 * [2,4-D](\text{mmol L}^{-1}) + \\ & 1,934 * [2,4-D](\text{mmol L}^{-1}) * [\text{Granulometria}] + 0,0125 * 4,0 * [\text{Granulometria}] + 30,938 \quad (14) \end{aligned}$$

A Tabela 21 apresenta a média aritmética de cada uma das amostras dos três conjuntos de dados da adsorção de 2,4-D nas granulometrias de ($< 45 \mu\text{m}$), de ($< 75 \mu\text{m}$) e de ($< 90 \mu\text{m}$) sendo de $13,6211 \text{ mg g}^{-1}$; $13,3854 \text{ mg g}^{-1}$ e $12,8555 \text{ mg g}^{-1}$. O conjunto de dados de $< 75 \mu\text{m}$ apresenta (Variância ($0,017 \text{ mg g}^{-1}$), Desvio Padrão ($0,132 \text{ mg g}^{-1}$) e Erro padrão ($0,054 \text{ mg g}^{-1}$) mais preciso que os demais conjuntos de dados tendo no equilíbrio ($Q_e = 13,3854 \text{ mg g}^{-1}$) entre as granulometrias estudadas. Além disso, observou-se que a granulometria de $< 45 \mu\text{m}$ apresentou a maior média de adsorção ($13,621 \text{ mg g}^{-1}$) em comparação com as granulometrias de $< 75 \mu\text{m}$ ($13,385 \text{ mg g}^{-1}$) e $< 90 \mu\text{m}$ ($12,856 \text{ mg g}^{-1}$). Este resultado indicou que, estatisticamente, a granulometria de $< 45 \mu\text{m}$ tem uma tendência a apresentar uma maior capacidade de adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co}_{0,59}\text{Mn}_{0,59}\text{Al}_{0,13}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,27} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}_{\text{REFERÊNCIA}}$.

TABELA 21 – Valores dos cálculos estatísticos de média, variância, desvio padrão, erro padrão, limite inferior da distribuição normal e limite superior da distribuição normal da adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co}_{0,59}\text{Mn}_{0,59}\text{Al}_{0,13}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,27} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}_{\text{REFERÊNCIA}}$ nas granulometrias de ($< 45 \mu\text{m}$), de ($< 75 \mu\text{m}$) e de ($< 90 \mu\text{m}$)

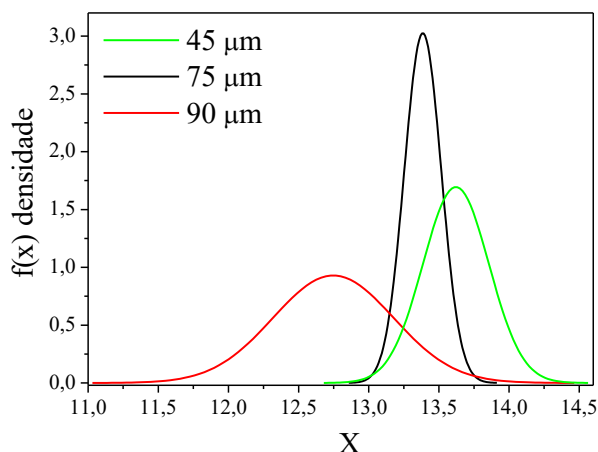
Análise estatística - Dados utilizados $Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$			
Calculo Estatístico	$< 45 \mu\text{m}$	$< 75 \mu\text{m}$	$< 90 \mu\text{m}$
Média	13,621	13,385	12,856
Variância	0,056	0,017	0,082
Desvio Padrão	0,236	0,132	0,287
Erro padrão	0,096	0,054	0,117
Limite inferior da Distribuição Normal	13,433	13,280	12,626
Limite superior da Distribuição Normal	13,810	13,491	13,085

Fonte: O autor (2023).

Com base nos dados da Tabela 18 construiu-se a distribuição normal sendo este um modelo matemático que descreve fenômenos aleatórios e tem uma importância muito grande para a inferência estatística. Esse modelo serve de base na construção de intervalos de confiança e é útil para calcular probabilidades. A função densidade de probabilidade é uma função sempre não negativa e construída de tal forma que a área do gráfico e eixo horizontal é igual a 1, como apresentado na Figura 26. Produzir partículas com uma granulometria de $<$

45 μm , pode ser uma escolha vantajosa, especialmente se o objetivo for alcançar uniformidade de tamanho e maior adsorção.

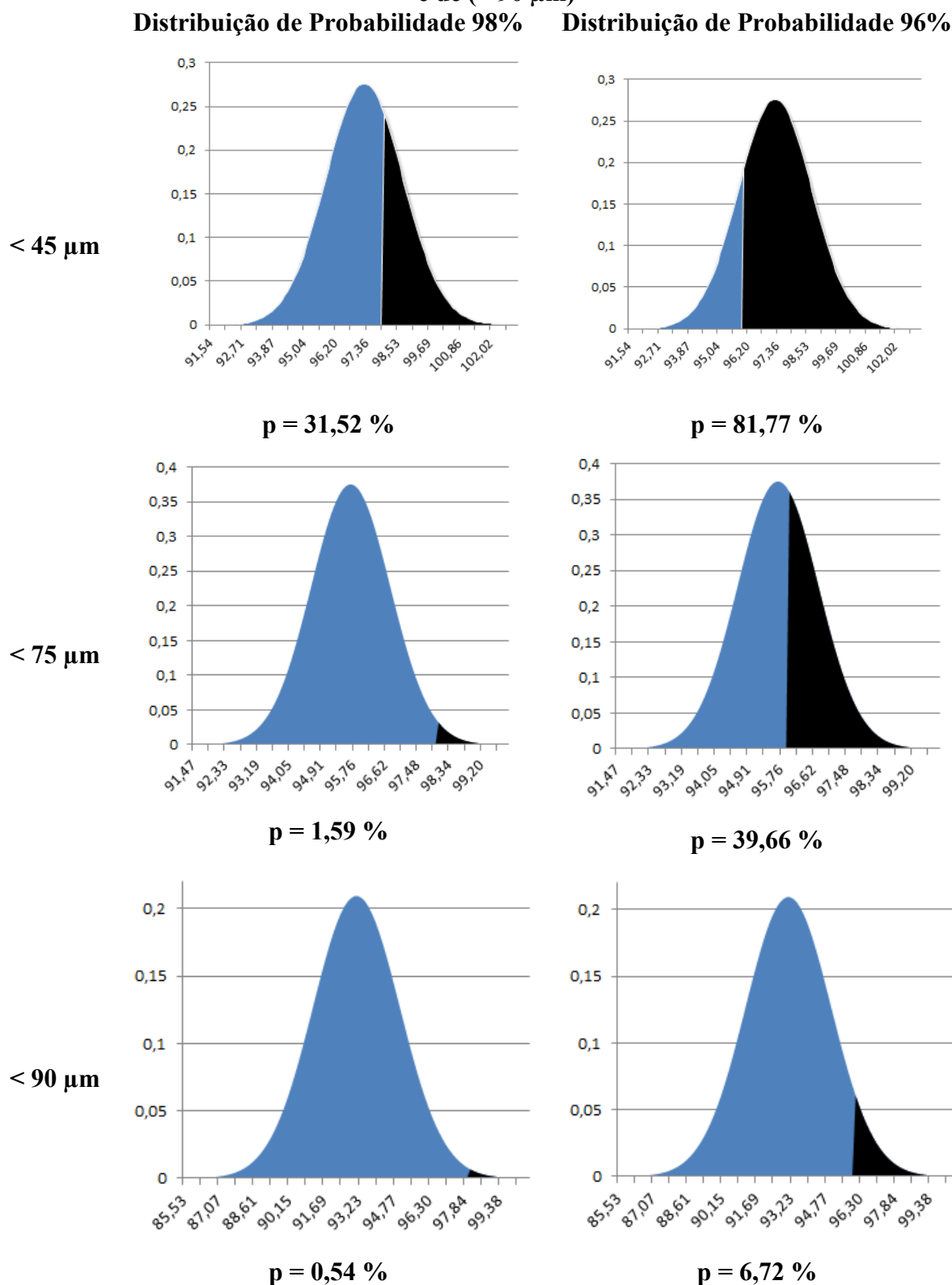
FIGURA 26 – Curva de densidade de distribuição normal para adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}$ (REFERÊNCIA), nas granulometrias de ($< 45 \mu\text{m}$), de ($< 75 \mu\text{m}$) e de ($< 90 \mu\text{m}$)



Fonte: O autor (2023).

Observa-se na Figura 26 que a análise granulométrica apresentou áreas superficiais para as granulometrias de $< 45 \mu\text{m}$, $< 75 \mu\text{m}$ e $< 90 \mu\text{m}$ foram de $9,119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $11,825 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $11,973 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Notavelmente, a granulometria de $< 45 \mu\text{m}$ apresentou a maior média de adsorção ($13,621 \text{ mg g}^{-1}$) do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$, indicando uma maior capacidade de adsorção para essa granulometria específica. Ademais, calculou-se as probabilidades de adsorção do agroquímico 2,4-D em eficiências acima de 98% e 96%, visando a escolha da melhor granulometria. Os resultados mostraram que a granulometria $< 45 \mu\text{m}$ obteve a melhor resposta, com probabilidades de 31,52% e 81,77%, respectivamente (Figura 27 e Tabela 22). Esse resultado reforçou que dentre as granulometrias investigadas, a de $< 45 \mu\text{m}$ foi que apresentou um desempenho superior em termos de adsorção do agroquímico. Assim, esta granulometria do HTL foi a escolhida para a realização dos testes de adsorção do agroquímico 2,4-D.

FIGURA 27 – Probabilidade de adsorção de 2,4-D acima de 98 % e 96 % pelo HTL $[\text{Co}_{0,59}\text{Mn}_{0,59}\text{Al}_{0,13}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,27} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$ nas granulometrias de ($< 45 \mu\text{m}$), de ($< 75 \mu\text{m}$) e de ($< 90 \mu\text{m}$)



Fonte: O autor (2023).

TABELA 22 – Probabilidade de adsorção de 2,4-D acima de 98 % e 96 % pelo HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} nas granulometrias de (< 45 µm), de (< 75 µm) e de (< 90 µm).

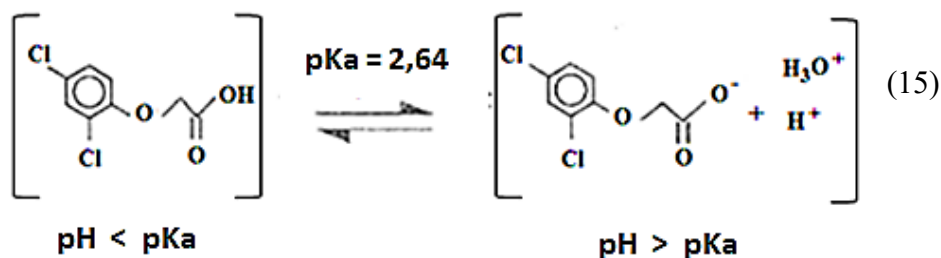
AMOSTRA	Distribuição de Probabilidade	Distribuição de Probabilidade
	98%	96%
325TY	p = 31.52 %	p = 81.77 %
200TY	p = 1.59 %	p = 39.66 %
170TY	p = 0.54 %	p = 6.72 %

Fonte: O autor (2023).

5.3 Estudo quimiométrico do processo adsorativo de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e o agroquímico 2,4-D.

A quimiometria é o campo da química que usa de instrumentos estatísticos e matemáticos para o planejamento e otimização das condições experimentais, e para a extração de informação química relevante de dados químicos multivariados. Os métodos quimiométricos são largamente empregados não apenas na forma de modelos de calibração, mas também para a realização de análises exploratórias e construção de modelos de classificação (PEDRO, 2004).

O agroquímico 2,4-D é uma auxina sintética derivada do ácido fenoxiacético, possuindo um pKa de 2,64 e sendo ionizado em água de acordo com a equação de ionização (Equação 15). Em pH abaixo de 2,64, tem-se que 50% das moléculas se apresentam totalmente protonadas, acima desse valor têm-se predominância da forma ionizada, ou seja, no pH 4 conforme escolha do resultado do CCD as moléculas do 2,4-D encontram-se majoritariamente ionizadas (Amarante Junior *et al.*, 2002), favorecendo a interação do agroquímico 2,4-D com o HTL [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}.0,54H₂O_(REFERÊNCIA).



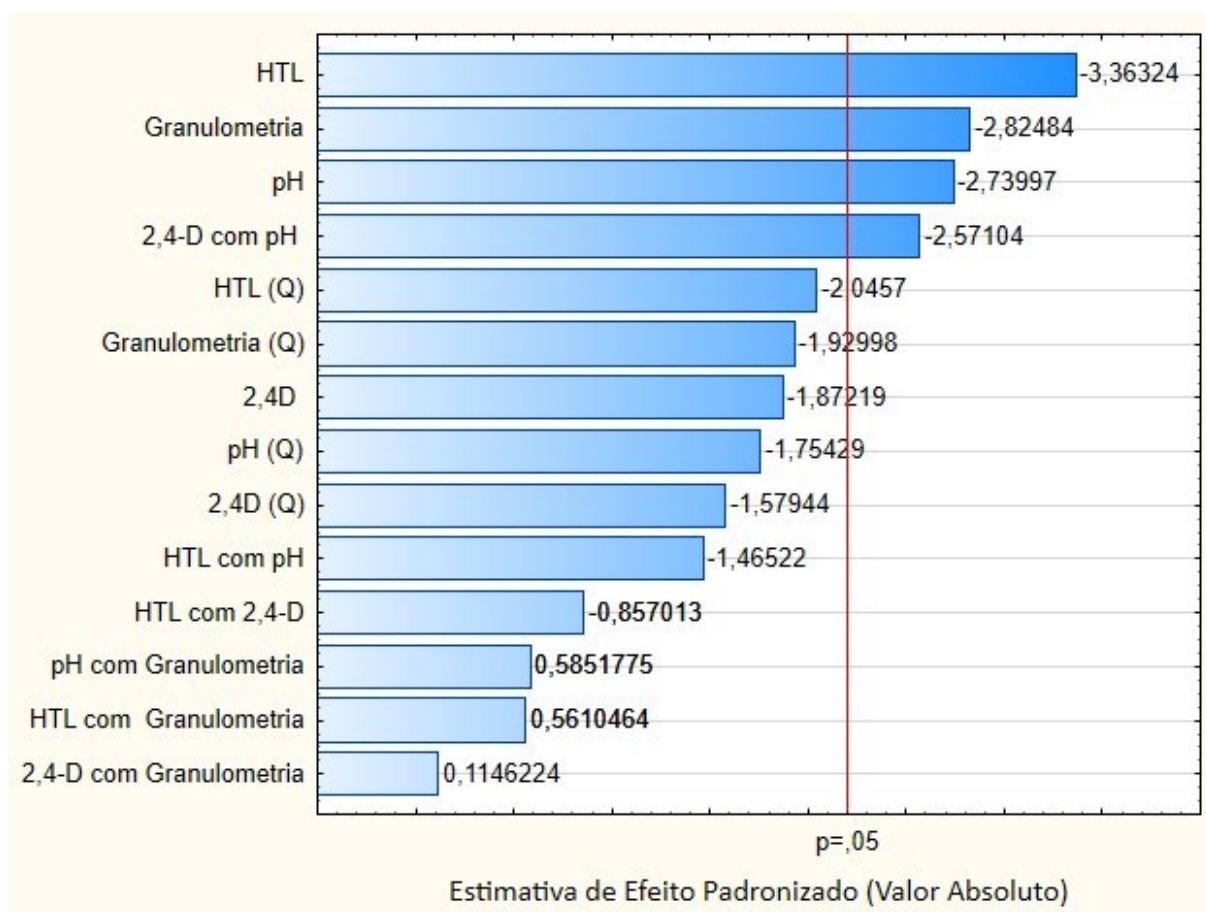
Considerando os resultados do planejamento fatorial, foi realizado um planejamento composto central (CCD) para as variáveis como pH, granulometria, quantidade de HTL e concentração do herbicida 2,4-D visando determinar as condições ótimas para a maior

remoção do agroquímico 2,4-D. O ponto central deste planejamento foi escolhido observando-se as tendências indicadas pelo planejamento fatorial.

A princípio os resultados foram tratados usando o programa *Statistica* 10.0, uma das representações gráficas geradas pelo programa é o gráfico de Pareto, no qual avalia-se a significância de cada fator estudado, com um nível de confiança de geralmente 95 % e as possíveis interações entre os fatores. Os resultados da análise quimiométrica estão apresentados nas Figuras 28 e 29. O gráfico de Pareto é um gráfico de barras horizontais, no qual o indicativo com sinais positivos sugerem que a adsorção do agroquímico aumenta com o aumento do valor da respectiva variável, dentro da faixa estudada. Valores negativos indicam que a adsorção é favorável com o decréscimo do valor da variável.

Portanto, os fatores avaliados como, quantidade de HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}$ [REFERÊNCIA], pH e granulometria, são significativos tendo em vista que a estimativa desses efeitos ultrapassou a linha vertical correspondente ao $p=0,05$, já a concentração do 2,4-D não representa um valor significativo para o processo de adsorção. O gráfico de Pareto para a adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}$ [REFERÊNCIA], mostrou que HTL, pH e granulometria são fatores significantes dentro dos limites dos níveis escolhidos para os ensaios, porém os sinais negativos demonstram que os melhores valores estão nos níveis mínimos. O fator que mais influenciou no aumento da remoção do herbicida 2,4-D foi a massa do HTL, seguida pelo pH e por último a granulometria.

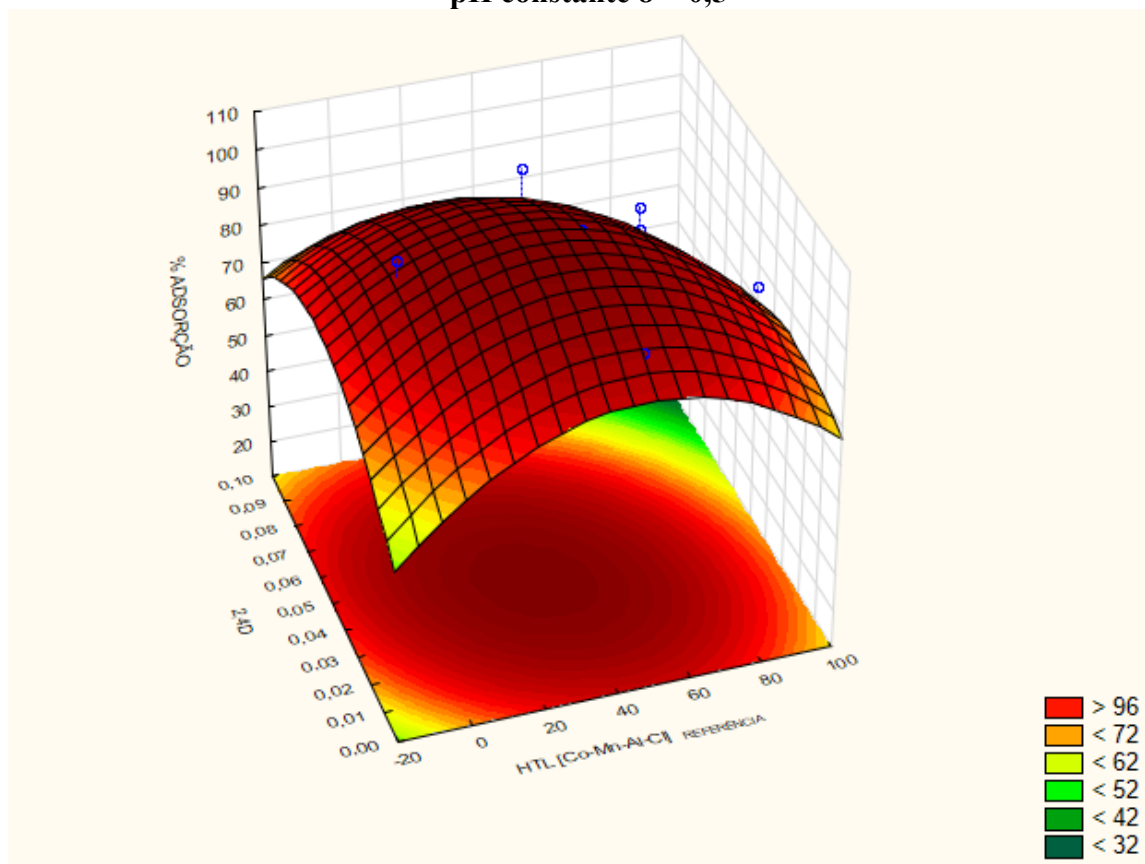
FIGURA 28 – Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado no planejamento fatorial completo (2^4) para estudo da porcentagem de adsorção do agroquímico 2,4 -D pelo HTL $[\text{Co}_{0,59}\text{Mn}_{0,59}\text{Al}_{0,13}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,27} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$ REFERÊNCIA



Fonte: O autor (2023).

De acordo como os resultados do planejamento fatorial, foi realizado um planejamento composto central (CCD) para as variáveis como pH, quantidade de HTL, concentração do agroquímico 2,4-D e granulometria visando determinar as condições ótimas para a maior remoção do agroquímico 2,4-D (Figura 29).

FIGURA 29 – Superfície de resposta obtida no planejamento CCD para a porcentagem de adsorção do agroquímico 2,4-D por HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}$, sintetizado por Coprecipitação em pH constante $8 \pm 0,5$



Fonte: O autor (2023).

A resposta de superfície obtida a partir dos resultados do CCD é mostrada na Figura 28. A equação quadrática é mostrada na Equação 16:

$$\begin{aligned} \text{Porcentagem de adsorção} = & 61,189 - 0,006 * [\text{HTL [Co-Mn-Al-Cl] mg}] - 0,003 * [\text{HTL} \\ & [\text{Co-Mn-Al-Cl] mg}]^2 + 842,187 * [2,4\text{-D (mmol L}^{-1})] - 7109,375 * [2,4\text{-D (mmol L}^{-1})]^2 + \\ & 1,625 * [\text{HTL [Co-Mn-Al-Cl] mg}] * [2,4\text{-D}] + 0,0525 * 4,0 * [\text{HTL [Co-Mn-Al-Cl]} \\ & [2,4\text{-D (mmol L}^{-1})] + 0,0007 * 70,384615 * [\text{HTL [Co-Mn-Al-Cl]} [2,4\text{-D (mmol L}^{-1})] - 103,125 * \\ & 4,000 * [2,4\text{-D (mmol L}^{-1})] + 1,934 * 70,385 * [2,4\text{-D (mmol L}^{-1})] + 15,4484386 \end{aligned} \quad (16)$$

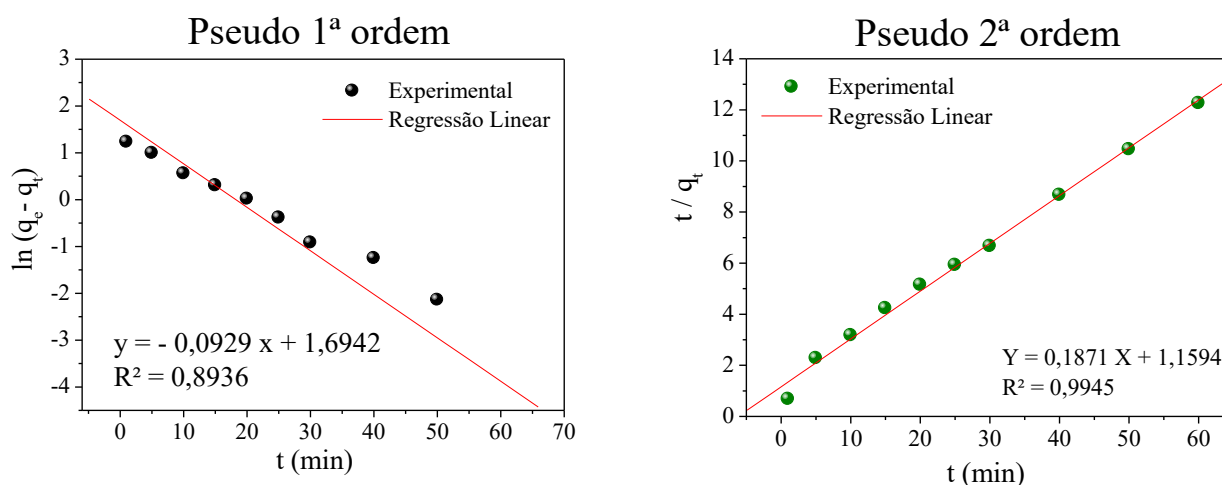
A solução para esta equação quadrática é o processo ótimo (Figura 28), onde a adsorção máxima é obtida quando a concentração de 2,4 - diclorofenoxiacético é 0,0538 mmol L⁻¹, contendo 35,6563 mg de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, pH 3,7063 e granulometria 51,56 µm conforme Figura 14. A partir do ponto ótimo de adsorção, os

experimentos foram realizados com o pH da solução inicial ajustado para $4 \pm 0,5$, com 50 mg de HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e granulometria $< 45 \mu\text{m}$.

5.4 Estudo dos modelos cinéticos da adsorção do agroquímico 2,4-d pelo HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ na granulometria $< 45 \mu\text{m}$.

Os ajustes dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem são apresentados na Figura 30 e Tabela 20.

FIGURA 30 – Gráficos de ajuste linear dos modelos de cinética de adsorção de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, para adsorção do agroquímico 2,4-D ($16,5 \text{ mg L}^{-1}$) em HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ na granulometria $< 45 \mu\text{m}$.



Fonte: O autor (2023).

Avaliando-se as magnitudes dos coeficientes de correlação das curvas (R^2), nota-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais indicado na predição da cinética de adsorção. O R^2 é um parâmetro importante para o melhor ajuste do modelo de dados experimentais de cinética de adsorção. Nota-se que nos modelos aplicados, que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9945$) se ajustou melhor que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,8936$) (Tabela 23).

A diferença física entre os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção está relacionada à abordagem das taxas de adsorção em relação às concentrações do soluto na solução. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é quando a concentração de um determinado reagente é 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. Já no modelo cinético de pseudo-segunda ordem, 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. Em termos físicos, o modelo de pseudo-primeira ordem descreve uma cinética de adsorção na qual a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente aumenta rapidamente no início do processo e depois desacelera à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem reflete uma cinética de adsorção que apresenta um início mais lento, seguido de uma progressão mais constante e gradual da adsorção até atingir o equilíbrio, ou seja, o modelo cinético de pseudo-segunda temos o processo de adsorção definido pelo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato e a quimiossorção sendo considerada a etapa de controle da velocidade deste processo (HO; MCKAY, 1999; MIAO *et al.*, 2021).

TABELA 23 – Parâmetros ajustáveis dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem com seus respectivos valores de coeficientes de regressão para a adsorção de 2,4-D ($16,5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 4 e 298 K) com HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}$ (REFERÊNCIA)

MODELO	PARÂMETROS	
Pseudo primeira ordem	$Q_e (\text{mg g}^{-1})$	5,4423
	K_1	0,0019
	R^2	0,8936
Pseudo segunda ordem	$Q_e (\text{mg g}^{-1})$	5,3447
	K_2	0,0302
	R^2	0,9945

Fonte: O autor (2023).

A análise da Tabela 24 indica que os resultados obtidos neste estudo em relação à cinética de adsorção do 2,4-D são semelhantes aos encontrados em estudos anteriores na literatura. A similaridade nos dados cinéticos de adsorção do 2,4-D entre os estudos anteriores e o presente estudo fornece um respaldo adicional à compreensão desse processo e ao entendimento dos mecanismos envolvidos na adsorção do 2,4-D em hidróxidos duplos lamelares.

TABELA 24 – Comparação com dados cinéticos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura

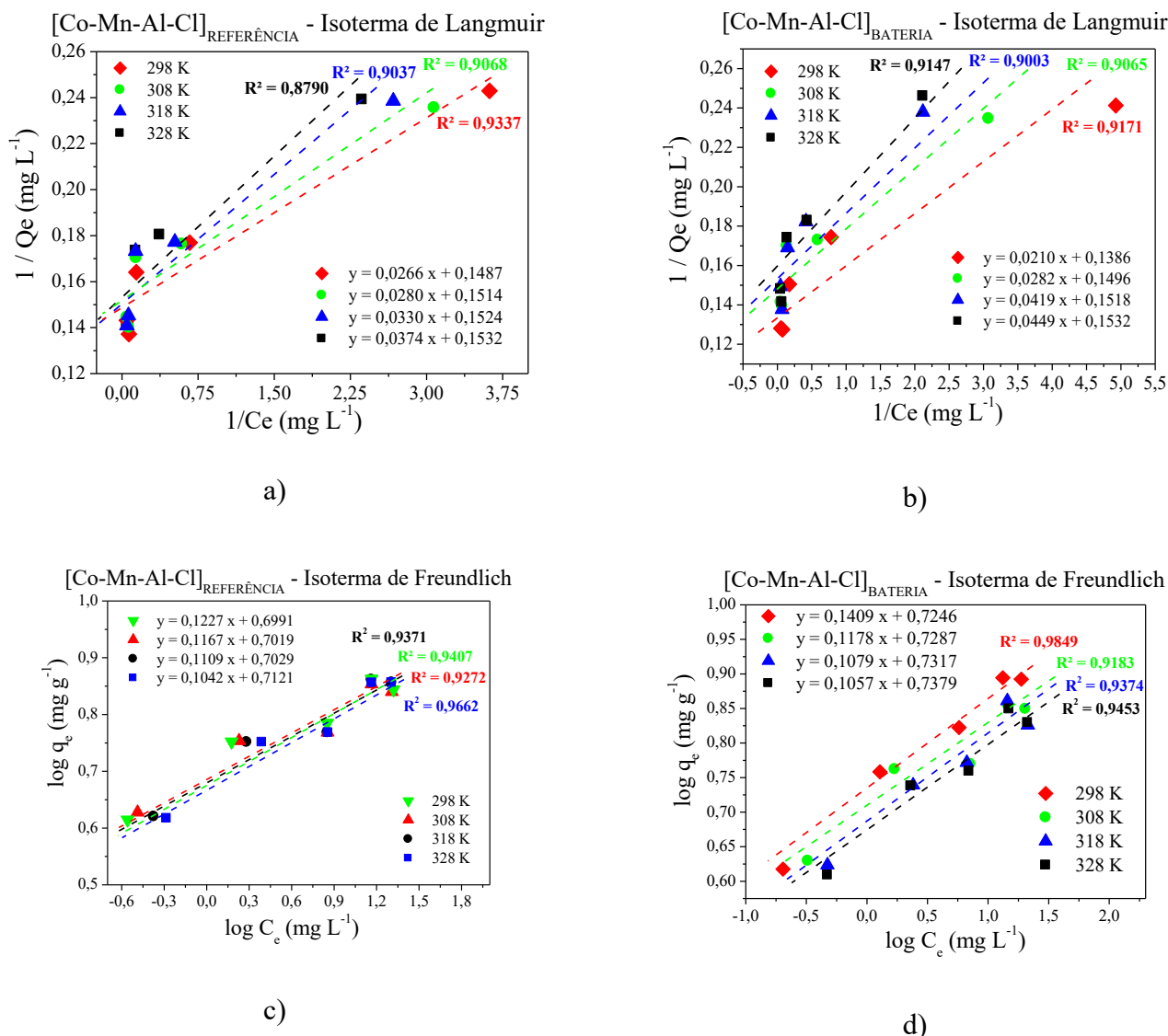
Amostra	Concentração Inicial de 2,4-D mg L^{-1}	Pseudo primeira ordem		Pseudo segunda ordem		Referência
		Q_e (mg g^{-1})	K_1	Q_e (mg g^{-1})	K_2	
HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54H ₂ O _(REFERÊNCIA)	16,5	5,4423	0,0019	5,3447	0,0302	Este estudo
Fe-Zr	10	21,35	0,07	49,75	0,01	Liu <i>et al.</i> (2022)
	20	32,65	0,07	102,04	0,005	
Biocarvão de Sabugo de Milho	20	5,19	0,41	13,15	0,15	Binh e Nguyen (2020)
Cinzas de Algodoeiro	100	0,37	0,002	3,14	0,07	Trivedi, Kharkar e Mandavgan (2016)
Carvão Vegetal de Algodão	100	5,36	0,01	5,82	0,0009	

Fonte: O autor (2023).

5.5 Estudo dos modelos isotérmicos e termodinâmicos da adsorção do agroquímico 2,4-D pelos HTLs [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}·0,54H₂O_(REFERÊNCIA) e [Co_{0,09}Mn_{0,08}Al_{0,02}(OH)₂](Cl)_{1,66}·0,98H₂O_(BATERIA)

A fim de se estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção do agroquímico 2,4-D pelos HTLs com granulometria de 325TY em todas as condições estabelecidas, utilizou-se dois modelos de isothermas, sendo elas de Freundlich (1906); Langmuir (1918). Esses modelos isotérmicos foram aplicados aos dados de adsorção de equilíbrio nas seguintes temperaturas 298, 308, 318 e 328 K. Os gráficos de ajuste linear para estas isothermas de adsorção plotados na Figura 31 onde foram calculados plotando os gráficos entre $1/C_e$ versus $1/Q_e$ (modelo isotérmico de Langmuir linearizado) e $\text{Log}(C_e)$ versus $\text{Log}(Q_e)$ (modelo isotérmico de Freundlich linearizado) respectivamente (Figura 31).

FIGURA 31 – Gráficos de ajuste linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do agroquímico 2,4-D em HTL (a) e (c) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) e (d) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ ambos na granulometria ($< 45 \mu\text{m}$)



Fonte: O autor (2023).

Os coeficientes de correlação (R^2) e outros parâmetros relevantes estão apresentados na Tabela 04. Nos testes adsorptivos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K o HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ obteve coeficientes de correlação do modelo de Freundlich relativamente mais altos ($R^2 = 0,9407$, $0,9272$, $0,9371$ e $0,9662$), respectivamente, Tabela 25. O valor de $1/n$ é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície adsorvente e quando o valor varia de 0 a 1 (ou seja, $0 < 1/n < 1$) a adsorção é considerada favorável. Para a adsorção do agroquímico 2,4-D, os valores $1/n$

foram menores do que 1, independente da temperatura investigada, conforme mostrada na Tabela 25 (a)), o que indica o favorecimento adsorptivo do HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e 2,4-D (FAN *et al.*, 2016). Independente das temperaturas investigadas o modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o modelo matemático de Freundlich, quando comparado com o ajuste de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção do 2,4-D pelo HTL calculadas pela equação correspondente ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir diminuíram com o aumento da temperatura, sugerindo um processo exotérmico de adsorção (Tabela 25).

Os coeficientes de correlação (R^2) dos testes de adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTL $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$, foram semelhantes aos obtidos para o $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$. Em ambos os HTLs, o modelo de Freundlich foi que apresentou os coeficientes de correlação (R^2) mais próximos de 1, indicando um melhor ajuste ao modelo de Freundlich em todas as temperaturas investigadas. Além disso, os valores de $1/n$ menores do que 1 indicaram um efeito adsorptivo favorável. As capacidades máximas de adsorção calculadas com o modelo de Langmuir diminuíram com o aumento da temperatura, sugerindo um processo exotérmico de adsorção.

TABELA 25 – Ajuste linear dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do agroquímico 2,4-D em HTL (a) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ na granulometria ($< 45 \mu\text{m}$), nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K

Amostras	Modelo	Parâmetros	Temperatura (K)			
			298	308	318	328
(a) HTL [Co-Mn-Al-Cl] REFERÊNCIA	Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	6,7250	6,6050	6,5617	6,5274
		K_L (L mg^{-1})	5,5902	5,4071	4,6182	4,0963
		R^2	0,9337	0,9068	0,9037	0,8790
	Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$)	1,3265	1,3083	1,2909	1,2712
		$1/n$	0,6991	0,7019	0,7029	0,7121
		R^2	0,9407	0,9272	0,9371	0,9662
(b) HTL [Co-Mn-Al-Cl] BATERIA	Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	7,2166	6,6845	6,5876	6,5257
		K_L (L mg^{-1})	6,5986	5,3068	3,6203	3,4106
		R^2	0,9171	0,9065	0,9003	0,9147
	Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$)	1,3832	1,3117	1,2820	1,2755
		$1/n$	0,7246	0,7287	0,7317	0,7379
		R^2	0,9849	0,9183	0,9374	0,9453

Fonte: O autor (2022).

A Tabela 26 (b) os valores de $Q_{\text{máx}}$ e K_L para HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} a medida que a temperatura aumenta de 298 K para 328 K diminuem os valores obtidos (Tabela 22), sugerindo um aumento da afinidade entre as HTLs e o agroquímico 2,4-D em temperaturas mais baixas e uma natureza exotérmica da adsorção (CLARK, *et al.* 2019).

Os valores de $q_{\text{máx}}$ do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} são ligeiramente maiores do que os do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} devido a maior área superficial específica do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} ($116,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparada à do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} ($9,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), indicando que o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} apresenta uma maior capacidade de adsorção do agroquímico 2,4-D e maior afinidade com o pesticida na temperatura de 298 K (Tabela 22). A Tabela 26 mostra os valores de $Q_{\text{máx}}$ e K_F obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para as diferentes temperaturas investigadas durante o estudo isotérmico.

TABELA 26 – Comparação com dados isotérmicos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura

Amostra	Temperatura (K)	Isoterma de Langmuir	Isoterma de Freundlich	Referência
		$Q_{\text{MÁX}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_F ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$)	
HTL [Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54 H ₂ O(REFERÊNCIA)	298	6,7250	1,3265	Este estudo
	308	6,6050	1,3083	
	318	6,5617	1,2909	
	328	6,5274	1,2712	
HTL [Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} 0,98 H ₂ O(BATERIA)	298	7,2166	1,3832	Este estudo
	308	6,6845	1,3117	
	318	6,5876	1,2820	
	328	6,5257	1,2755	
HDL [Ni-Al-NO ₃]	298	29,121	7,352	Rosa (2023)
	308	28,391	7,152	
	318	25,102	5,302	
	328	22,371	5,128	
HDL [Co-Al-Cl]	298	30,120	8,536	Calisto <i>et al.</i> (2019)
	308	27,174	8,146	
	318	25,974	5,969	
	328	23,364	5,532	
Resina MIEIX	283	60,6521	14,5487	Lu <i>et al.</i> (2015)
	303	48,0489	16,3523	
	313	42,6229	17,0316	
	333	44,4453	15,8618	
Resina MIEIX	293	46,883	15,080	Ding <i>et al.</i> (2012)
Nanocompósito	303,15	32,31	9,28	Liu <i>et al.</i>

magnético de Fe_3O_4 @grafeno	313,15	30,75	8,61	(2016)
	323,15	29,69	7,99	
Composto de carbono/apatita derivado de escamas de peixe	303,15	57,17	0,37	Alberti <i>et al.</i> (2023)
	313,15	9,46	0,61	
	323,15	10,08	0,48	

Fonte: O autor (2023).

A Tabela 27 compara a capacidade máxima de adsorção de amostras de HDLs com alguns agroquímicos relatados na literatura. Nota-se que parâmetros como temperatura, pH, concentração do agroquímico e características físico-químicas do adsorvente influenciam na capacidade de adsorção dos diferentes agroquímicos. A temperatura afeta a cinética e termodinâmica da adsorção, podendo aumentar ou diminuir a taxa de adsorção e facilitar a entrada do agroquímico nos sítios de adsorção. O pH influencia no processo de protonação/desprotonação dos grupos funcionais do adsorvente e do agroquímico, afetando a atração eletrostática entre eles. Já a concentração inicial do agroquímico pode aumentar a quantidade adsorvida, mas pode atingir um ponto de saturação em altas concentrações. As características físico-químicas do adsorvente, como área superficial, porosidade e grupos funcionais, também são importantes, proporcionando mais sítios ativos para a adsorção e facilitando e favorecendo as interações com o agroquímico. Esses fatores devem ser considerados visando maximizar a eficiência da adsorção do agroquímico nos diferentes fatores apresentados.

TABELA 27 – Estudos encontrados na literatura sobre adsorção de HDL e agroquímicos e suas quantidades de adsorção no estado de equilíbrio

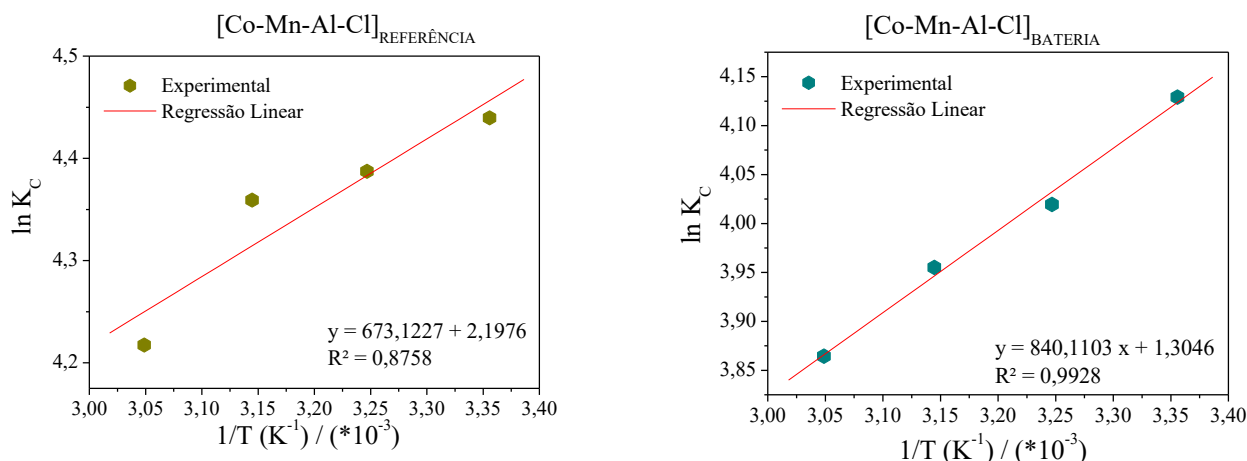
Amostra	Temperatura K	pH	Agroquímico	$Q_{\text{MÁX}}$ (mg g ⁻¹)	% Adsorção	Referência
[Co _{0,58} Mn _{1,19} Al _{0,10} (OH) ₂](Cl) _{0,33} 0,54H ₂ O (REFERÊNCIA)	298	4	2,4-D	6,7250	97,48%	Este Estudo
[Co _{0,09} Mn _{0,08} Al _{0,02} (OH) ₂](Cl) _{1,66} 0,98H ₂ O (BATERIA)	298	4	2,4-D	7,2166	98,15%	Este Estudo
[Mg-Al]	298	8	Diazinon	26,5	75,0 %	Sohrabi <i>et al.</i> (2020)
[Zn-Al]	298	8	Diazinon	22,4	57,0 %	
[Co-Al-Cl]	298	5	2,4-D	30,12	Adsorção máxima de 89,9 %	Calisto <i>et al.</i> (2019)
[Co-Al-Cl]	308	5	2,4-D	27,17		
[Co-Al-Cl]	318	5	2,4-D	25,97		
[Co-Al-Cl]	328	5	2,4-D	23,36		
[Cu-Zn-Fe]	303	2	Atrazina	21,85	Adsorção	Young e

[Cu-Zn-Fe]	318	2	Atrazina	28,59	máxima	Ma
[Cu-Zn-Fe]	328	2	Atrazina	37,91	de 74,8 %	(2022)

Fonte: O autor (2023).

Os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ de acordo com a equação 11 onde K_c é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia de adsorção e T é a temperatura absoluta (Figura 32 (a) e (b)).

FIGURA 32 – Estudo termodinâmico da adsorção do agroquímico 2,4-D nos HTLs de (a) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ na granulometria ($< 45 \mu\text{m}$)



Fonte: O autor (2023).

A Tabela 28 apresenta os valores de diferentes parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°). Esses parâmetros utilizados para identificar a natureza e a espontaneidade do processo de adsorção. Os valores dos parâmetros termodinâmicos (Tabela 28 (a)) do HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$, mostram que o ΔG diminui de $-10,9995$ para $-11,5009 \text{ kJ mol}^{-1}$ com o aumento da temperatura de 298 para 328 K, sugerindo natureza favorável e espontânea da adsorção do agroquímico 2,4-D no adsorvente empregado (Manzar, *et al.* 2023). O ΔH negativo obtido nos parâmetros termodinâmicos ($-5,5963 \text{ KJ mol}^{-1}$) representa a natureza exotérmica do processo de adsorção. (TRAN; YOU; CHAO, 2016). A baixa entalpia de adsorção ($\Delta H^\circ \sim 5 \text{ KJ mol}^{-1}$) pode confirmar que o processo de adsorção seja do tipo adsorção física, com uma interações fracas entre o 2,4-D e a superfície do HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ (TRAN; YOU; CHAO, 2016). A variação de entropia $\Delta S > 0$ ($18,2711 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), indica que a interação sólido-molécula contribui com o aumento do

número de graus de liberdade à medida em que há um aumento da temperatura (FARAHANI *et al.*, 2021). Na Tabela 28 (b) da adsorção do 2,4-D e $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ nota-se que os valores de $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, seguiram a mesma tendência dos dados obtidos pelo HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$, indicando adsorção favorável, espontânea, exotérmica e com aumento do número de graus de liberdade com o agroquímico 2,4 D.

TABELA 28 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do agroquímico 2,4-D nos HTL (a) $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ na granulometria ($< 45 \mu\text{m}$)

Amostras	Temperatura (K)	K_F	K_C	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	R ²
(a) HTL [Co-Mn-Al-Cl] REFERÊNCIA	298	1,3265	84,7437	-10,9995	-5,5963	18,2711	0,8758
	308	1,3083	80,4317	-11,2349			
	318	1,2909	78,1975	-11,5252			
	338	1,2712	67,8600	-11,5009			
(b) HTL [Co-Mn-Al-Cl] BATERIA	298	1,3832	62,1277	-10,2304	-5,4162	16,0000	0,9246
	308	1,3117	55,6717	-10,2927			
	318	1,2820	52,2021	-10,4568			
	338	1,2755	47,6739	-10,5381			

Fonte: O autor (2023).

A Tabela 29, mostra os dados termodinâmicos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura. Para os HTLs desses estudos, observa-se que os valores de ΔG° diminuem à medida que a temperatura aumenta, indicando uma maior espontaneidade da adsorção em temperaturas mais baixas, com valores de ΔH° negativos, indicando que a adsorção é exotérmica. O valor de ΔS° positivo obtido para ambos os HTLs sugere um aumento do grau de liberdade do sistema durante a adsorção. Para as amostras de Casca de trigo *Fagopyrum esculentum* tratada com H_2SO_4 , Nanocompósito magnético de Fe_3O_4 @grafeno, Carvão ativado derivado de folha de óleo de palma, Resina MIEX, Fe-Zr e Composto de carbono/apatita derivado de escamas de peixe têm-se valores de ΔG° negativos (-1,43 a -36,281 KJ mol⁻¹). Sendo a maioria com ΔH° negativo (-21,57 a -99,9759 KJ mol⁻¹)

exceto as amostras de Resina MIEX, Fe-Zr e Composto de carbono/apatita derivado de escamas de peixe. As amostras apresentam ΔS° positivo (12,19 a 121,06 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) com exceção do Nanocompósito magnético de Fe_3O_4 @grafeno. Portanto, nota-se que as diferentes amostras apresentam variações nos valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), com tendências semelhantes aos parâmetros analisados neste estudo, refletindo semelhantes características (Adsorção espontânea, exotérmica e aumento do grau de liberdade) de adsorção de 2,4-D. Além disso, é importante considerar que os valores podem ser influenciados pelas condições experimentais (Temperatura, Concentração inicial de 2,4-D, pH, Tempo de contato e Características do adsorvente).

Os valores de ΔG para os HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (b) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ são mais negativos (-34,018, -35,006, -35,66 -36,281 KJ mol^{-1}) e (-34,060, -35,008, 35,745, -36,443 KJ mol^{-1}), respectivamente, essa maior negatividade indica que a adsorção do agroquímico 2,4-D é mais favorável nesses compostos em relação ao composto HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$ (-2,115, -2,086, -1,5781, -1,5085 KJ mol^{-1}) nas temperaturas (298, 308, 318 e 328 K), Calisto *et al.* (2019).

Os valores de ΔH são mais negativos para o composto HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$ (-51,2 KJ mol^{-1}), indicando que a adsorção do 2,4-D é acompanhada por uma liberação de calor mais intensa nesse caso. Por outro lado, os compostos HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ possuem valores de ΔH menos negativos (~ -12 e $-10,5 \text{ KJ mol}^{-1}$), respectivamente, sugerindo uma adsorção menos exotérmica.

Os valores de ΔS são positivos para todos os compostos em todas as temperaturas analisadas (298, 308, 318 e 328 K), o que indica que a adsorção do 2,4-D resulta em um aumento no grau de liberdade da adsorção. No entanto, os valores de ΔS são menos positivos para os compostos HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$, indicando que a adsorção resulta em um aumento do número de graus de liberdade nesses compostos quando comparados com o HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$, Calisto *et al.* (2019).

Ademais os compostos de HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$, não apresentam uma maior capacidade de adsorção do agroquímico 2,4-D em relação ao composto HDL $[\text{Co-Al-Cl}]$, Calisto *et al.* (2019). Isso é indicado pelos valores mais negativos de ΔG , que demonstram maior espontaneidade do processo de adsorção, e pelos valores menos negativos de ΔH , que

sugerem uma adsorção menos exotérmica. Além disso, os valores mais positivos de ΔS nos compostos HTL HTLs HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$, mostram que a adsorção é mais favorável com o aumento do grau de liberdade nesses materiais, tornando-os mais eficientes no processo de adsorção do agroquímico 2,4-D.

TABELA 29 – Comparação com dados termodinâmicos de adsorção de 2,4-D encontrados em estudos anteriores na literatura

Amostra	Temperatura (K)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Referência
HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$	298	-34,018	-5,5963	18,2711	Este estudo
	308	-35,006			
	318	-35,665			
	328	-36,281			
HTL $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$	298	-34,060	-5,4162	16,0	Este estudo
	308	-35,008			
	318	-35,746			
	328	-36,443			
HDL [Ni-Al-NO ₃]	298	-13,24	-68,5	-112,3	Rosa (2023)
	308	-12,45			
	318	-8,77			
	328	-10,43			
HDL [Co-Al-Cl]	298	-2,115	-51,2	-126,6	Calisto <i>et al.</i> (2019)
	308	-2,086			
	318	-1,5781			
	328	-1,5085			
Casca de trigo Fagopyrum esculentum tratada com H ₂ SO ₄	298,15	-25,27	-21,57	12,19	Franco <i>et al.</i> (2021)
	308,15	-25,13			
	318,15	-25,40			
	328,15	-25,80			
Nanocompósito magnético de Fe ₃ O ₄ @grafeno	303,15	-1,43	-7,29	-20,00	Liu <i>et al.</i> (2016)
	313,15	-1,11			
	323,15	-1,04			
Carvão ativado derivado de folha de óleo de palma	303,15	-25,21	-4,69	67,77	Salman, Njoku e Hameed (2011)
	313,15	-25,94			
	323,15	-26,56			
Resina MIEX	283	-5,945	15,580	76,060	Ding <i>et al.</i> (2012)
	288	-6,325			
	293	-6,706			
	298	-7,086			
Fe-Zr	283	-13,606	99,9759	14,6227	Liu <i>et al.</i> (2022)
	293	-14,319			
	303	-14,541			
	313	-15,086			
Composto de	303,15	-25,56	10,832	121,06	Alberti <i>et</i>

carbono/apatita	313,15	-27,70	<i>al.</i> (2023)
derivado de	323,15	-27,98	
escamas de peixe			

Fonte: O autor (2023).

5.6 Caracterização por IV antes e após Adsorção DO 2,4-D pelos HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$

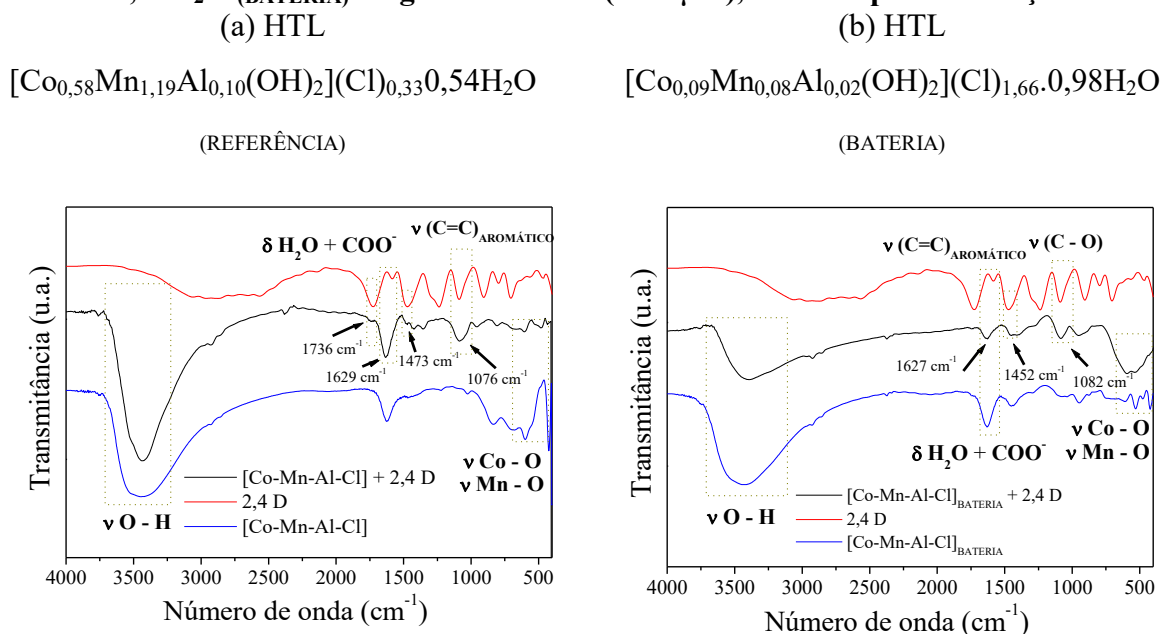
A (Figura 33 (a)) apresenta os espectros de IV para o agroquímico 2,4-D e HTLs $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e (Figura 33 (b)) $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66} \cdot 0,98 \text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ antes e após a adsorção. Para o espectro do HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ foram observados perfis similares, sendo possível identificar bandas esperadas para o material sintetizado: duas bandas fracas na região de baixa frequência em $(663,79 \text{ e } 599,75 \text{ cm}^{-1})$ (Tabela 30)), podem ser atribuídas aos estiramentos das ligações dos óxidos metálicos M–O e OM–O (M = Co ou Mn), correspondentes aos estiramentos metal – oxigênio. Um pico de cerca de $1618,23 \text{ cm}^{-1}$ correspondendo à estiramento das moléculas de água δ (H_2O) intercaladas no espaço interlamelar. Uma banda de absorção em torno de $3433,29 \text{ cm}^{-1}$ atribuída aos grupos OH (estiramento assimétrico da ligação) existentes na camada do HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ e às moléculas de água no espaço interlamelar correspondentes aos ânions solvatados, sendo águas de hidratação, águas de cristalização e principalmente aos grupos hidroxilas das lamelas (Tabela 30).

Para o HTL $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ (Figura 14 (b)) antes e após a adsorção é possível identificar duas bandas fracas na região de $(603,72 \text{ e } 528,50 \text{ cm}^{-1})$ (Tabela 31)), podem ser atribuídas aos estiramentos das ligações dos óxidos metálicos M–O e OM–O (M = Co ou Mn). Um pico de cerca de $1629,85 \text{ cm}^{-1}$ correspondendo estiramentos das ligações das moléculas de água δ (H_2O) intercaladas no espaço interlamelar. Uma banda de absorção em torno de $3442,94 \text{ cm}^{-1}$ atribuída às vibrações de valência dos grupos OH (Estiramento assimétrico da ligação) existentes na camada do HTL_{BATERIA} e às moléculas de água no espaço interlamelar ligadas aos cloretos, sendo águas de hidratação, águas de cristalização e principalmente aos grupos hidroxilas das lamelas (Tabela 31) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; HU *et al.*, 2013).

No espectro de IV do herbicida 2,4-D (Figura 33 (a)) observa-se presença de estiramentos de ligações assimétricas $(1579,90 \text{ cm}^{-1})$ e simétricas intensas $(1469,76 \text{ cm}^{-1})$ atribuídas aos íons carboxilatos (COO^-), das espécies de 2,4-D ionizadas. Na amostra de HTL $[\text{Co-Mn-Al-Cl}]_{\text{REFERÊNCIA}}$ com o 2,4D adsorvido, observa-se uma banda em $1415,75 \text{ cm}^{-1}$

correspondente às vibrações da ligação C=C do anel aromático do 2,4-D com uma possível sobreposição à vibração deformação angular das moléculas de água δ (H₂O) intercaladas no espaço interlamelar do HTL_{REFERÊNCIA}. No espectro de IV (Figura 30 (b)) observa-se presença de estiramentos simétricas (1473,35 cm⁻¹) atribuídas aos íons carboxilatos (COO⁻), das espécies de 2,4-D ionizados, observa-se uma banda em 1483,58 cm⁻¹ correspondente às vibrações da ligação C=C do anel aromático do 2,4-D. Essa banda também foi observada nos espectros de infravermelho realizados por Pavlovic *et. al.* (2005) e por Lopes, Pereira e Monteiro (2017).

FIGURA 33 – Espectros de infravermelho do agroquímico 2,4-D, HTL (a) [Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}0,54H₂O_(REFERÊNCIA) e (b) [Co_{0,09}Mn_{0,08}Al_{0,02}(OH)₂](Cl)_{1,66}·0,98H₂O_(BATERIA) na granulometria (< 45 µm), antes e após a adsorção



Fonte: Os autores (2023).

TABELA 30 – Tipos de vibrações e número de onda (cm^{-1}) presentes no HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33}0,54\text{H}_2\text{O}_{(\text{REFERÊNCIA})}$ e agroquímico 2,4-D.

Banda	[Co-Mn-Al-Cl] REFERÊNCIA (cm^{-1})	2,4-D (cm^{-1})	[Co-Mn-Al-Cl] + 2,4-D (cm^{-1})
$\nu \text{ O} - \text{H}$	3433.29	-	3441,01
$\delta (\text{H}_2\text{O})$	1618.23	-	1624,06
$\text{Al} - \text{O}$	840.96	-	808,03
$\text{Mn} - \text{O}$	663.79	-	682,80
$\text{Co} - \text{O}$	599.75	-	594,08
C-O	-	1080.60	1076,76
$\text{C}=\text{C}$ Aromático	-	1591.04	1629,42
C=C	-	1483.58	1473,35
COOH	-	1726.65	1736,86
COO⁻	-	1473.35	1466,95

Fonte: O autor (2023).

TABELA 31 – Tipos de vibrações e número de onda (cm^{-1}) presentes no HTL $[\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{1,66}0,98\text{H}_2\text{O}_{(\text{BATERIA})}$ e agroquímico 2,4-D

Banda	[Co-Mn-Al-Cl] BATERIA (cm^{-1})	2,4-D (cm^{-1})	[Co-Mn-Al-Cl] + 2,4-D (cm^{-1})
$\nu \text{ O} - \text{H}$	3442,94	-	3392,79
$\delta (\text{H}_2\text{O})$	1629,85	-	1627,92
$\text{Mn} - \text{O}$	603,72	-	-
$\text{Co} - \text{O}$	528,50	-	594,07
C-O	-	1080,60	1082,07
C=C Aromático	-	1591,04	1627,92
C=C	-	1483,58	1452,39
COOH	-	1726,65	1732,08
COO⁻	-	1473,35	1448,54

Fonte: O autor (2023).

Nakarnoto e McCarthy (1968) estabeleceram que na a coordenação monodentado, haverá deslocamento do COO^- para frequências mais altas. Esta mudança na coordenação do grupo carboxilato ao íon metálico ocorre, à medida que a temperatura aumenta, e a estrutura

ganha caráter monodentado (como ser observado no comportamento exotérmico da adsorção do 2,4-D com HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}).

No mecanismo de interação do 2,4-D com o adsorvente o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} a molécula 2,4-D possui características diferenciadas em sua estrutura molecular devido aos grupos funcionais COOH, OH, ROR, um anel aromático com carbonos sp³ e átomos de cloro (TANG *et al.*, 2015; NJOKU; HAMEED, 2011). A presença majoritária desses grupos e átomos com densidades de cargas negativas levou os pesquisadores a concluírem que os agroquímicos, em geral, são moléculas relativamente pequenas que possuem uma alta densidade eletrônica, a qual favorece as interações com o adsorvente de HTL (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). O pKa do 2,4-D de 2,64 quando em pH acima deste valor contribui para o aumento da ionização da molécula (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). Além disso, conforme sugerido por trabalhos que estudaram a variação de carga do 2,4-D com a perda de H⁺, a molécula apresenta uma região de potencial eletrostático molecular relativamente negativo nos dois átomos de oxigênio do grupo COOH (ZHANG *et al.*, 2008), indicando um aumento da densidade eletrônica nessa região molecular, potencializando as interações eletrostáticas com o adsorvente (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011).

No espectro da Figura 33 (a) nota-se pico em 1736,86 cm⁻¹ observado após a adsorção do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} com o 2,4-D, podendo o pico ser atribuído ao -COOH, além disso, HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} (após adsorção) também apresentou picos de C-O (1076,76 cm⁻¹) e C=C (1473,35 cm⁻¹), indicando que o 2,4-D foi adsorvido no HTL_{REFERÊNCIA}. Resultados semelhantes com picos em 1723 cm⁻¹ (COOH); 1075 cm⁻¹ (C-O) e 1561 cm⁻¹ (C=C) foram mostrados por (LIU *et al.*, 2016) e no trabalho de (CALISTO *et al.*, 2019) com pico em 1085 cm⁻¹ (C-O), após a adsorção do agroquímico 2,4-D em HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}. Além disso, os picos em (1076,76; 1473,35; 1736,86 e 1466,95 cm⁻¹) indicam mudanças nas ligações de C-O; C=C, COOH e COO⁻, após a adsorção, sugerindo que a forma e a combinação das ligações podem ter mudado. Esses resultados indicaram uma interação entre o grupo COO⁻ do 2,4-D com o HTL.

No espectro da Figura 33 (b) nota-se pico em 1732,08 cm⁻¹ observado após a adsorção do HTL_{BATERIA} com o 2,4-D, podendo o pico ser atribuído ao -COOH, além disso, HTL_{BATERIA} (após adsorção) também apresentou picos de C-O (1082,07 cm⁻¹) e C=C (1452,39 cm⁻¹), indicando que houve interação entre o 2,4-D e HTL_{BATERIA}. Resultados semelhantes foram apresentados por (LIU *et al.*, 2016) após a adsorção de 2,4-D em Fe₃O₄ e

no trabalho de (CALISTO *et al.*, 2019) após a adsorção do 2,4-D em HDL [Co-Al-Cl]. Além disso, os picos em (1082,07; 1452,39 e 1732,08 cm^{-1}) indicam mudanças nas ligações de C–O; C=C e COOH, após a adsorção, sugerindo que a forma e a combinação das ligações podem ter mudado. Pelas variações no espectro após a adsorção podemos sugerir um aumento na energia associada à radiação COO- e C=C, conforme se observa nos deslocamentos para valores menores de número de onda. (Tabela 31).

Conforme citado anteriormente a adsorção é um processo amplamente empregado na remoção de poluentes de diversas fontes, incluindo águas residuais industriais e domésticas, solos contaminados e outros ambientes poluídos. Esse método eficiente permite reter poluentes em superfícies sólidas, como materiais adsorventes, por meio de interações químicas ou físicas. No entanto, apesar de sua eficácia inicial na captura de poluentes, a adsorção nem sempre é capaz de proporcionar a remoção completa do contaminante. Para alcançar a total remoção do poluente e garantir a eficiência do processo de tratamento, frequentemente é necessário combinar a adsorção com outros métodos de remediação ambiental. Nesse estudo, destacam-se o Processo Oxidativo Avançado (POA), (ABUKHADRA *et al.*, 2022) que se apresenta como técnica promissora, pois, o POA envolvem a geração in situ de espécies altamente reativas, como radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), capaz de degradar o agroquímico presente nas superfícies dos HTLs.

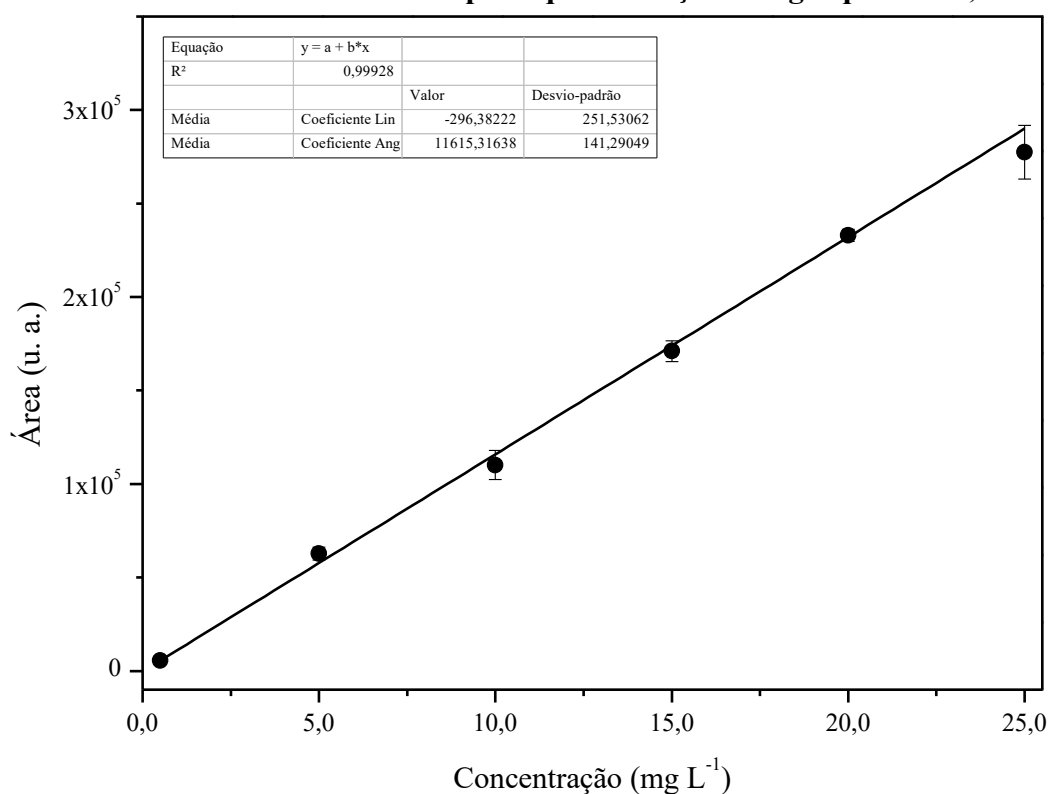
5.7 Degradação do 2,4-D Adsorvido no HTL
[Co_{0,58}Mn_{1,19}Al_{0,10}(OH)₂](Cl)_{0,33}.0,54H₂O_(REFERÊNCIA) e HTL
[Co_{0,09}Mn_{0,08}Al_{0,02}(OH)₂](Cl)_{1,66}.0,98H₂O_(BATERIA) por Foto-Peroxidação

No ensaio de dessorção (Primeiro Teste), 100 mg do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} foram adicionados à 10, 15, 20, 25 e 50 mL de metanol, à temperatura controlada de 23 °C e agitação de 300 rpm pelos tempos de 10, 20, 30 e 40 min. Após os tempos de extração, o sobrenadante foi quantificado por HPLC e os HTL passaram por secagem e uma nova lavagem com 10 mL de metanol para verificar a eficiência da dessorção. Com 25 mL do solvente e 30 min de agitação foi possível retirar todo o 2,4-D presente nos HTLs, no entanto, é relevante observar que o processo demandou uma quantidade considerável de metanol em relação à quantidade de massa tratada. O uso de metanol como solvente para a remoção do 2,4-D dos HTLs mostrou-se eficaz, no entanto, é

fundamental ressaltar que o metanol é um composto tóxico (SOUZA, et al, 2018), demandando cuidados especiais para garantir a segurança durante o manuseio e a correta disposição após o processo de extração. Além disso, é relevante considerar o volume do efluente contaminado com 2,4-D e a quantidade de metanol utilizada, pois esses fatores podem impactar a geração de resíduos químicos. Dessa forma, a adoção de práticas sustentáveis de descarte é importante para minimizar o impacto ambiental decorrente desse processo.

No segundo teste, após a exposição à radiação UV-A, uma dispersão de 0,1g de HTL $[\text{Co}_{0,58}\text{Mn}_{1,19}\text{Al}_{0,10}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0,33} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}$ (REFERÊNCIA) em 100 mL de água destilada, juntamente com $408,2 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , com degradação inicial de 49,00% do composto 2,4-D após 7 horas, seguida por uma degradação de 60,00% após 9 horas, foi introduzido o uso de 25 ml de metanol para extrair o resíduo de 2,4-D remanescente no HTL. Isso visou remover de maneira eficiente o 2,4-D remanescente. Os resultados de degradação do composto 2,4-D não foram satisfatórios, tendo em vista a porcentagem de degradação, limitação temporal, alta concentração de H_2O_2 e volume significativo de metanol utilizado na dessorção. Assim, o terceiro teste desse experimento foi conduzido com radiação UV-C, visando aperfeiçoar a degradação do 2,4-D e superar as limitações observadas nos testes anteriores.

A curva analítica foi utilizada para determinar a concentração de 2,4-D nas soluções após o processo de degradação (Figura 34). O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,9993. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para 2,4-D foram 0,17 e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

FIGURA 34 – Curva Analítica para quantificação do agroquímico 2,4-D

Fonte: O autor (2023).

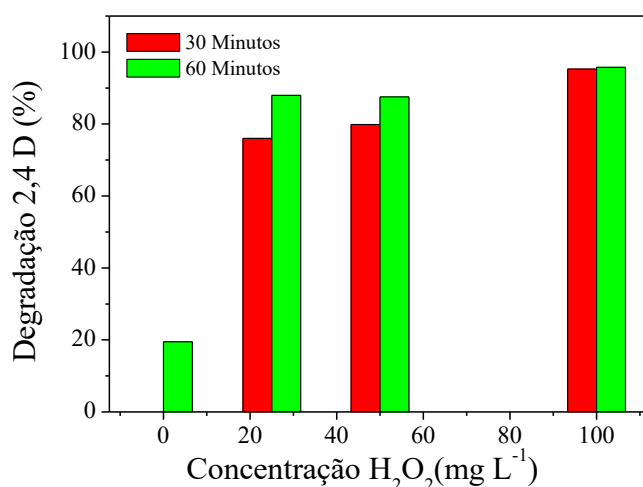
Sabe-se que a concentração do oxidante é um parâmetro que pode influenciar na eficiência do processo. A Tabela 32 e Figura 35 apresentam os resultados obtidos em ensaios de degradação do 2,4-D presente na superfície do adsorvente pelo processo UV-C/H₂O₂, aplicando diferentes concentrações do oxidante (0 a 100 mg L⁻¹ de H₂O₂) e tempo de reação (30 e 60 minutos).

TABELA 32 – Valores da concentração de [H₂O₂] com as porcentagens de degradação do agroquímico em 30 e 60 minutos

[H ₂ O ₂] / mg L ⁻¹	30 min	60 min
0	0	19,49
25	76,00	87,98
50	79,89	87,56
100	95,27	95,73

Fonte: O autor (2023).

FIGURA 35 – Gráfico de degradação do 2,4-D por Fotoperoxidação na superfície do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}.



Fonte: O autor (2023).

Nota-se que à medida que a concentração de H_2O_2 aumenta a taxa de degradação do agroquímico 2,4-D também aumenta. Isso pode ser visto comparando os resultados para 50 e 100 mg L⁻¹ de H_2O_2 . Após 30 min de reação na presença de 50 mg/L do oxidante, 79,89% de 2,4-D foi removido da superfície do material, já para o mesmo tempo de radiação e aplicando o dobro da concentração de H_2O_2 , a taxa de degradação do herbicida alcançou 95,27% (Tabela 29). Tal observação se deve a maior geração de radicais hidroxila quando empregado uma maior concentração do oxidante, propiciando, uma maior eficiência do processo. Um experimento na ausência de oxidante também foi realizado (fotólise), de forma a se avaliar apenas a influência da radiação para a degradação do herbicida adsorvido. Como apresentado na Tabela 29 e Figura 35, após 30 min de radiação, não houve remoção do contaminante presente no adsorvente e para um maior tempo de reação apenas 19,49% de degradação de 2,4-D foi observada. Pode-se inferir que a aplicação apenas da radiação UV-C não é suficiente para o tratamento proposto. Isto ocorreu devido a degradação do composto-alvo ser resultante da reação com os radicais hidroxilas, sendo assim necessário a aplicação em conjunto da fonte de radiação e H_2O_2 . De acordo com os resultados dispostos na Tabela 29 e Figura 35, a concentração ótima de oxidante para remoção do 2,4-D da superfície do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} é de 100 mg L⁻¹.

Para estudar o efeito do tempo de irradiação, os experimentos foram executados durante 30 e 60 minutos. Conforme mostrado Tabela 32 e Figura 35, aumentando o tempo de irradiação para 60 minutos, maiores eficiências de degradação foram obtidas para as

concentrações de 25 e 50 mg L⁻¹ de oxidante. Sendo assim, pode-se inferir que maior tempo de radiação propicia a maior formação de radicais hidroxilas, os quais degradam o contaminante 2,4-D. Já para a concentração de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂, a eficiência do processo se mantém próxima nos tempos de 30 e 60 min, indicando que para altas concentrações de oxidante, tem-se um menor tempo necessário para a degradação do agroquímico, devido a maior geração de espécies radicalares.

Portanto, tem-se que a degradação do agroquímico em HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, com o tempo de irradiação e a concentração de H₂O₂ nas condições ideais são 100 mg de adsorvente, 30 minutos e 100 mg L⁻¹ de oxidante, respectivamente. Nestas condições, uma elevada taxa de remoção do herbicida foi alcançada, indicando que a degradação do 2,4-D pelo processo de foto-peroxidação é eficiente como tratamento do material.

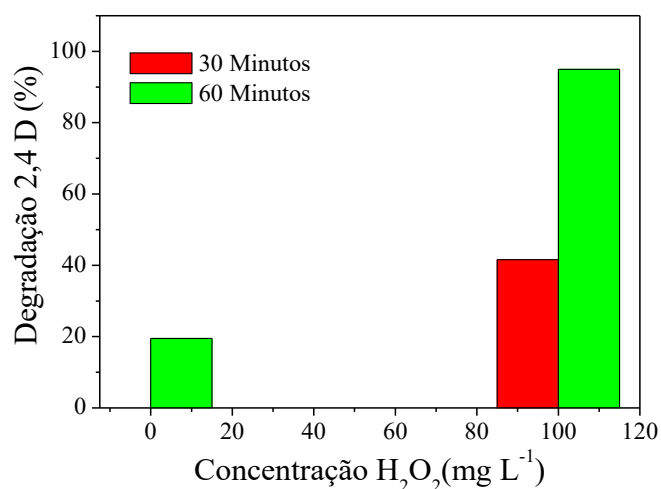
Após encontrada a concentração ideal de H₂O₂ para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, foi realizado um experimento de foto-peroxidação empregando o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}, obtendo os resultados dispostos na Tabela 33 e Figura 36, com maior eficiência de degradação obtida para a concentração de 100 mg L⁻¹ de oxidante, com tempo de reação de 60 minutos, observa-se 94,98% de degradação de 2,4-D.

TABELA 33 – Porcentagens de degradação do agroquímico em 30 e 60 minutos para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}

[H ₂ O ₂] / mg L ⁻¹	30 min	60 min
0 (fotólise)	0	23,92
100	41,57	94,98

Fonte: O autor (2023).

FIGURA 36 – Gráfico de degradação do 2,4-D por Fotoperoxidação na superfície do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}



Fonte: O autor (2023).

Os resultados de degradação de 2,4-D por foto-peroxidação obtidos neste estudo estão de acordo com dados publicados em trabalhos encontrados na literatura, Tabela 34, que apresenta estudos sobre a degradação do agroquímico 2,4-D por radiação UV, utilizando diferentes adsorventes. Os resultados mostram que o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} alcançaram taxas de degradação de 95,27% e 94,98%, respectivamente, após 30 e 60 minutos de irradiação. Em outros estudos, o TiO₂/UV, TRILLAS, PERAL E DOMÈNECH (1995) e a Fe₂SO₄•7H₂O/Zeólita/UV (GONZÁLEZ *et al.* (2018) apresentaram taxas de degradação de 96,00% e 95,00%, respectivamente.

TABELA 34 – Estudos encontrados na literatura sobre degradação do agroquímico 2,4-D por radiação UV

Amostra	Metodologia	Degradação de 2,4-D	Referências
HTL [Co-Mn-Al-Cl] REFERÊNCIA	Composição fase móvel: ácido fosfórico (pH 3,00) e Metanol grau cromatográfico, na razão de 80 : 20 % v/v. $\lambda = 283 \text{ nm}$ Tempo: 30 minutos Temperatura: 35° C $\pm$ 0,5	95,27 %	Este estudo.
HTL [Co-Mn-Al-Cl] BATERIA	Composição fase móvel: ácido fosfórico (pH 3,00) e Metanol grau cromatográfico, na razão de 80 : 20	94,98 %	Este estudo.

	% v/v.		
	$\lambda = 283 \text{ nm}$		
	Tempo: 60 minutos		
	Temperatura: $35^\circ \text{ C} \pm 0,5$		
TiO₂/UV	Composição fase móvel: 50% de acetonitrila, 50% de H ₂ O e 0,2% de ácido acético.		Trillas, Peral e Domènech (1995)
	$\lambda = 280 \text{ nm}$	96,00 %	
	Tempo: 30 minutos		
	Temperatura: $25^\circ \text{ C} \pm 0,1$		
Fe₂SO₄·7H₂O/ Zeólita/UV	Composição fase móvel: ácido fosfórico (pH 1,60). Mistura 40% acetonitrila e 60% água ultrapura.		González <i>et al.</i> (2018)
	$\lambda = 283 \text{ nm}$	95,00%	
	Tempo: 60 min		
	Temperatura: 30° C		
Fonte: O autor (2023).			

5.7.1 Ensaio Controle

Com o intuito de verificar a assertividade na escolha do procedimento de preparo de amostra, testes avaliando dessorção do 2,4-D em metanol e a possível decomposição térmica do agroquímico durante o processo de secagem em estufa do HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} foram realizados. A 180° C por aproximadamente 2 horas, a perda de massa de 2,4-D para 3 amostras foi de 2,06%, comprovando que os resultados obtidos no processo de degradação do agroquímico se deu majoritariamente por foto-peroxidação.

De acordo com o estudo de (TRILLAS, PERAL E DOMÈNECH (1995), realizou-se a análise dos intermediários resultantes da degradação por irradiação do 2,4-D utilizando um Cromatógrafo Metrohm 690 equipado com um detector UV-vis operando a 280 nm. Os produtos principais, identificados através de análise HPLC, foram o 2,4-diclorofenol, seguido em menor quantidade pela clorohidroquinona e 4-clorofenol, vale ressaltar que foram detectados outros intermediários menores, porém, não foi possível identificá-los de forma conclusiva. Conforme mencionado por CASTRO (2010), são obtidos outros subprodutos comuns, como derivados clorados estáveis, incluindo 2-clorobenzoquinona, 2-

clorohidroquinona, 4,6-diclororesorcinol e 2,4-diclororesorcinol. Neste trabalho não foi possível investigar a toxicidade dos intermediários gerados no processo de degradação.

Assim sendo, a recuperação do HTL visando sua reutilização no processo de adsorção é viável e apresenta custos (de processo de recuperação/regeneração, monitoramento e tratamento dos resíduos) e benefícios (de preservação ambiental, conservação de recursos naturais e eficiência no tratamento). A partir do HTL recuperado seria possível obter óxidos mistos de Al/Mn/Co, os quais poderiam ser testados como catodos de baterias de íons lítio. Ao recuperar o HTL, há uma redução nos custos de produção e no impacto ambiental associado à preparação desses materiais. Além disso, a reutilização do HTL minimiza a quantidade de resíduos gerados pelo processo, contribuindo para uma gestão mais eficiente e responsável do adsorvente. Essa abordagem sustentável também auxilia na preservação da qualidade do ambiente, pois evita a dispersão de resíduos contaminantes, reduzindo o risco de poluição em solos, águas subterrâneas e corpos d'água, tornando o processo de tratamento mais eficiente e econômico.

Portanto, ao associar o processo de adsorção aos POAs, cria-se um processo de tratamento abrangente e sinérgico. A adsorção é responsável por capturar e concentrar os poluentes nas superfícies dos adsorventes, enquanto os POAs são empregados para degradar de maneira efetiva esses poluentes capturados, convertendo-os em produtos menos tóxicos ou até mesmo em compostos inofensivos, como água e dióxido de carbono. Essa abordagem combinada oferece vantagens significativas no tratamento de águas e efluentes contaminados, garantindo uma remoção mais completa e eficiente de poluentes, além de reduzir o impacto ambiental de resíduos tóxicos (GUZ; TIBURTIUS; PESSÔA, 2023). A associação entre adsorção e Processos Oxidativos Avançados representa uma estratégia promissora para enfrentar os desafios crescentes da poluição ambiental e assegurar a proteção da qualidade da água e do meio ambiente em geral. Essa abordagem é essencial para a promoção da sustentabilidade e preservação dos recursos naturais para as gerações futuras.

6 CONCLUSÕES

A partir da medida de FRX, a composição química elementar da solução lixiviada do material catódico recuperado de baterias de íons lítio esgotadas foi obtida. Os elementos majoritariamente presentes nesta solução foram: o cobalto, manganês, alumínio e cloro, sendo os escolhidos para a composição dos HDLs e HTLs (referência e bateria). Assim sendo, sintetizou-se os HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-

Al-Cl]_{BATERIA} pelo método de Coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$. Nos DRXs dos HDLs de [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} observou-se uma única fase de estrutura tipo hidrotalcita com valores típicos para a intercalação de íons cloreto hidratados.

O estado químico da superfície medido por XPS nota-se todos os metais de partida da síntese e também a presença do carbono adventício sendo o mesmo atribuído ao CO₂. Nota-se o Co 2p ajustados pelo método de ajuste *pseudo-voight* com dois picos presenes devido à separação spin-órbita e dois satélites shake-up, o dubleto spin orbita de Co2p_(3/2) deconvoluído nos picos 781,37 e 783,25 eV e 780,91 e 797,07 eV atribuídos ao Co³⁺ 2p_(3/2) e Co²⁺ 2p_(3/2), para os HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA}. A separação spin-órbita (Δ eV) entre Co2p_(1/2) e Co2p_(3/2) é de 15,82 eV e 15,81 eV, para HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} respectivamente, o que sugere a presença de Co²⁺ nesta separação de energia de ligação. O espectro XPS dos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} para Mn 2p, têm-se picos localizados em 641,69 e 653,66 eV e 641,26 e 653,25 eV estão relacionados a Mn 2p_(3/2) e Mn 2p_(1/2), respectivamente. No espectro para o Alumínio, nota-se que Al 2p pode dividido em dois picos em 73,91 e 74,35 eV e 73,55 e 74,29 eV o que indica às fases Al 2p_(3/2) e Al 2p_(1/2) em Al³⁺ respectivamente, sendo possível observar os estados de oxidações dos metais presentes nas amostras.

Nas micrografias de MEV para os HDLs de [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} nota-se uma morfologia constituída de placas sobrepostas e distribuídas de forma aleatória. No EDS nota-se que todos os elementos químicos constituintes da estrutura dos HDLs estão presentes, indicando êxito nas sínteses realizadas pelo método de Coprecipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$.

As isotermas obtidas pelo método de BET para os HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl] e e HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} foram identificadas como sendo do tipo V e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} do tipo IV características de sólidos mesoporosos. As áreas superficiais obtidas para os HDLs [Co-Al-Cl], [Mn-Al-Cl] e HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} foram de 3,04 m² g⁻¹, 25,96 m² g⁻¹, 9,12 m² g⁻¹ e 116,28 m² g⁻¹ respectivamente.

No estudo granulométrico tem-se a área superficial de 9,119 m² g⁻¹, 11,825 m² g⁻¹ e 11,973 m² g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 14,55 nm, 12,10 nm e 12,48 nm, respectivamente obtidas para granulometrias de 45 µm, 75 µm e 90 µm. Nota-se que, a probabilidade de obtenção de uma adsorção do agroquímico 2,4-D pelo HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} acima de 98 % e 96 % são maiores para a granulometria de 45 µm, sendo de 31,52 % e 81,77 %

respectivamente, sendo esta granulometria a mais promissora para o processo adsorptivo do 2,4-D.

No planejamento de composto central obteve-se a adsorção máxima com a concentração de 2,4 - diclorofenoxiacetato de $0,0538 \text{ mmol L}^{-1}$, com 35,6563 mg de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, pH 3,7063 e granulometria 51,56 μm . Então, os ensaios de adsorção foram realizados com o pH da solução inicial ajustado para $4 \pm 0,5$, com 50 mg de HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e granulometria 45 μm .

No estudo cinético de adsorção, o valor de R^2 para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (0,9945) foi maior do que para o de pseudo-primeira ordem (0,8936), indicando que a taxa de adsorção é dependente da quantidade de sítios disponíveis no adsorvente elevada ao quadrado.

Os parâmetros isotérmicos para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} mostraram um ajuste melhor ao modelo de Freundlich, indicando uma adsorção favorável e de natureza física (fisiossorção).

No estudo termodinâmico concluiu-se que a adsorção é um processo exotérmico com redução da randomicidade na interface sólido-solução e que as interações do 2,4-D com os HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} ocorreram de forma espontânea.

O processo de adsorção de 2,4-D pelos HTLs [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA} e [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} apresentaram valores de capacidade adsorptiva (37,594 e 53,191 mg g^{-1} a 298 K), indicando que o [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} é um adsorvente promissor para a remoção do agroquímico 2,4 D em águas contaminadas.

A degradação do herbicida 2,4-D foi efetivamente alcançada mediante o emprego do processo de fotoperoxidação. Considerando os custos-benefícios envolvidos nesse processo de recuperação do agroquímico 2,4-D adsorvido no adsorvente HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{REFERÊNCIA}, foi possível obter uma alta taxa de remoção (95,27%) do agroquímico, utilizando 100 mg de adsorvente, 30 minutos de tempo de irradiação e uma concentração de 100 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para o HTL [Co-Mn-Al-Cl]_{BATERIA} a maior eficiência de degradação foi alcançada ao utilizar uma concentração de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 , com um tempo de reação de 60 minutos, resultando em uma taxa de degradação de 2,4-D de 94,98%. Esses resultados evidenciam que o processo de fotoperoxidação se mostra eficiente como tratamento do material, degradando o 2,4-D de forma significativa. Conclui-se que para se obter a remoção completa do agroquímico 2,4-D, é necessária uma combinação entre os processos de adsorção e o oxidativo avançado (POA), resultando em um tratamento sinérgico,

onde a adsorção concentra os poluentes e o POA faz a sua degradação, contribuindo assim para a proteção da água e do meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLA, A. M. *et al.* Innovative lithium-ion battery recycling: Sustainable process for recovery of critical materials from lithium-ion batteries, **Journal of Energy Storage**, v. 67, p. 107551, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107551>
- ABUKHADRA, M. R. *et al.* ENHANCED decontamination of Levofloxacin residuals from water using recycled glass based a green zinc oxide/mesoporous silica nanocomposite; adsorption and advanced oxidation studies, **Journal of Cleaner Production**, v. 356, p. 131836, 2022, , DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131836>
- ALBERTI, S. W. *et al.* 2,4-D removal by fish scales-derived carbon/apatite composite adsorbent: Adsorption mechanism and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 382, p. 121958, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121958>
- AMARAL, F. A. *et al.* Synthesis of Co-Al-Cl LDH by cathodic material reprocessing from cellular phone batteries. **Materials Research**, v. 17, p. 9–14. 2014. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000049>
- AMARANTE JUNIOR, O. P. *et al.* 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.
- ANITHA, T. *et al.* Adsorptive removal of Pb (II) ions from polluted water by newly synthesized chitosanpolyacrylonitrile blend: equilibrium, kinetic, mechanism and thermodynamic approach. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p.187-197, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.07.012>
- ANTUNES, E. C. E. S. *et al.* Remoção De Corante Têxtil Utilizando A Casca Do Abacaxi Como Adsorvente Natural. **Holos**, v. 03, n. 34, p.81- 97, 2018. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Agrotóxicos. Dispõe sobre a manutenção do ingrediente ativo ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em produtos agrotóxicos**, no País. 2019, Brasília.
- ARCAUTE, C. R. *et al.* Toxic and genotoxic effects of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)-based herbicide on the Neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 128, p. 222–229. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.027>
- ARIZAGA, G. G. C. *et al.* Layered hydroxide slats: synthesis, properties and potential applications, **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 178, p. 1143-1162. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>
- ARIZAGA, G. G. *et al.* Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn-Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of colloid and interface science**, v. 320, n. 1, p. 168–176, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.038>
- ASIF, M. *et al.* Superlattice stacking by hybridizing layered double hydroxide nanosheets with layers of reduced graphene oxide for electrochemical simultaneous determination of

dopamine, uric acid and ascorbic acid. **Microchimica Acta**, v. 186, p. 1-11. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3158-y>

Atkins, P.; Paula, J. **Físico-Química**, v. 2, n. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. P. 488.

Augustynski, J.; PAINOT, J. Discussion of “On the Kinetics of the Breakdown of Passivity of Preanodized Aluminum by Chloride Ions” [ZA Foroulis and MI Thubrikar (v. 122, n. 10, p. 1296-1301)]. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123 n. 6, p. 841, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2132949>

AYLWARD L. L.; HAYS, S. M. Biomonitoring Equivalents (BE) dossier for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) (CAS No. 94-75-7). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 51, n. 3, p. 37-48, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.05.006>

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

BEJI, Z.; *et al.* Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn–Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization and catalytic application. **RSC advances**, v. 5, n. 80, p. 65010-65022, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA07562A>

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. DOI: <https://doi.org/10.1590/01000683rbc2015081>

BINH, Q.; NGUYEN, H. H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar, **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100520, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100520>

BLENGINI, G. A. *et al.* **Study on the EU’s list of Critical Raw Materials (2020)**: final report. Luxembourg: EC, 2020. Disponível em: <<https://bit.ly/3tSBKUq>> . Acesso em 20 julho de 2023.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. IBAMA. Avaliação ambiental para registro de agrotóxicos, seus componentes e afins de uso agrícola. 2022. Disponível em:< <https://www.ibama.gov.br/tcfa/212-servicos/servicos-avaliacao-e-destinacao/521-avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola>>. Acesso em 01 Dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA). **Informações Técnicas**. Poder Executivo, Brasília, DF. Disponível: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Acesso: 15 dez de 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. 2022. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários – AGROFIT. Disponível em: <https://dados.agricultura.gov.br/dataset/sistema-de-agrotoxicos-fitossanitarios-agrofit>. Acesso em 18 de Abr de 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N° 296, de 29 de Julho de 2019, **dispõe sobre as informações toxicológicas para rótulos e bulas de agrotóxicos, afins e preservativos de madeira**. Diário Oficial da União (146). Poder Executivo, Brasília, DF, 31 de Jul. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 401**, de 04 de novembro de 2008. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=570. Acesso em 11 de Fev de 2023.

BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F. **Layered Double Hydroxides (LDHs)**. In: Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. (Eds.). Handbook of Layered Materials. 1st. ed. Nova York: CRC Press, v. 1, p. 664. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203021354>

Brauns, B. *et al.* Pesticide use in the wheat-maize double cropping systems of the North China Plain: Assessment, field study, and implications. **Science of the Total Environment**, v. 616, p. 1307-1316, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.187>

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; PÁEZ-MOZO, E. A.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química Nova*, v. 27, p. 601-614, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015>

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, p. e02553, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02553>

CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 529–532, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400003>

CARVALHO, N. L. *et al.* Os efeitos das moléculas de 2,4-D, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. **Revista Monografias Ambientais**, v. 1, p. e2, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5902/2236130839624>

CASTRO, F. D. **Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com ozônio eletrogerado**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

CASTRO, A. da S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M. J. A. Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p.1-14, 2018.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p.173-301, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)

CETESB, São Paulo. **Ficha de Informação Toxicológica 2,4-D**. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/24-D.pdf>. Acesso em 24 de mai de 2023.

CHANDRASEKARAN, N. I.; MANICKAM, M. A sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor with hollow Ni-Al-Mn layered triple hydroxide nanocomposites modified Ni foam. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 288, p. 188-194, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.102>

CHAPARADZA, A.; HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n.1, p. 92–97. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.002>

CHOWDHURY, M. F.; KIM, C. M.; JANG, A. High-efficient and rapid removal of anionic and cationic dyes using a facile synthesized sole adsorbent NiAlFe-layered triple hydroxide (LTH), **Chemosphere**, v. 332, p. 138878, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138878>.

CLARK, I.; SMITH, J.; GOMES, R. L.; LESTER, E. Continuous Synthesis of $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ Layered Double Hydroxides for the Adsorption of Reactive Dyes from Water, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103175. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103175>

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>

CUI, S. *et al.* New insights into ball milling effects on MgAl-LDHs exfoliation on biochar support: A case study for cadmium adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. v. 416, p. 26258, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126258>

CURSINO, A. C. T.; **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DAVARI, M. R.; Ram, M.; Tewariand, J. C.; Kaushish, S. Impact of agricultural practice on ecosystem services. **International journal of Agronomy and Plant Production**. v. 1, n. 1, p. 11 – 23, 2010. Disponível em: https://www.academia.edu/1847662/Impact_of_agricultural_practice_on_ecosystem_services. Acesso em 01 Mai. 2023.

DE ROY, A.; BESSE, J.P.; BONDOT, P. Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{X}.\text{nH}_2\text{O}$ (x = anion) by xanes, exafs and X-ray diffraction. **Materials Research Bulletin**, v. 20, p. 1091-1098, 1985. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90209-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90209-0)

DENG, L.; SHI, Z. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 188-196, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022>

DING, L. *et al.* Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIEX Resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 34, 11226–11235, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie300469h>

EPBA. What is a battery? **European Portable Battery Association (EPBA)**. 2022. Disponível em: <https://www.epbaeurope.net/what-is-a-battery>. Acesso em 05 de Mai de 2023.

ESPINOSA, D.; TENÓRIO, J. Recycling of nickel–cadmium batteries using coal as reducing agent. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 600–604, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.061>.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. Structural aspects of layered double hydroxides. In **Layered double hydroxides**. Springer, Berlin, Heidelberg. 2006. https://doi.org/10.1007/430_005

FAN, S. *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 432–441. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.107>

FARAHANI, F. V. *et al.* Investigation of layered double hydroxide/carbon dot nanocomposite on removal efficiency of Pb^{2+} from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, p. 116774. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116774>

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1089–1093, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422011000600030>

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616–645, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.

FERRI, M. G. **Ecologia e poluição**. 2. Ed. São Paulo : Melhoramentos, 1976.

FRANCISCO, Maria Suzana Prata. **Estudos espectroscópicos de mecanismos de sorção e reação do herbicida 2,4-D com substâncias húmicas**. 1996. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996. doi:10.11606/D.76.1996.tde-25032015-110804. <https://doi.org/10.11606/D.76.1996.tde-25032015-110804>

FRANCO, D. *et al.* Transforming agricultural waste into adsorbent: application of Fagopyrum esculentum wheat husks treated with H_2SO_4 to adsorption of the 2,4-D herbicide, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106872. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106872>

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 57, p. 385–470. 1906. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>

GAO, X. *et al.* Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils. **Journal of Environmental Management**, v. 271, p. 111045, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111045>

GARCÍA, J. L. I. *et al.* Behavior of a hydrotalcite type material obtained from MgAl alloy for CO₂ adsorption. **Applied Clay Science**. v. 183, p. 105296, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105296>

GHOLAMI, P. *et al.* Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium. **Journal of hazardous materials**, v. 381, p. 120742, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120742>

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. **Theoretical. Journal of colloid and interface Science**. v. 47, n. 3, p. 755-765. 1974. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda. 1988. 315 p.

GONZÁLEZ, G. C. *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 874-882 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.049>

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW A. Cobalt, Rhodium and Iridium. **In: Greenwood NN, Earnshaw A**, editors. *Chem. Elem. 2º*, Oxford: Butterworth Heinemann; p. 1113–1143. 1997. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50032-8>.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press: London, 1982.

GRIGORI, P. Bolsonaro bate o próprio recorde: 2020 é o ano com maior aprovação de agrotóxicos da história. **Agência Pública/Repórter Brasil**. 2021. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2021/01/bolsonaro-bate-o-proprio-recorde-2020-e-o-ano-com-maior-aprovacao-de-agrotoxicos-da-historia/>. Acesso em 03 de jan de 2023.

GUAN, X.; *et al.* Application of functionalized layered double hydroxides for heavy metal removal: A review, *Science of The Total Environment*, v. 838, n 1, p. 155693, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155693>

GUZ, R.; TIBURTIUS, E. R. L.; PESSÔA, C. A. Association of adsorption and heterogeneous photocatalysis in the degradation of Tartrazine yellow dye with CuNb₂O₆ synthesized and immobilized on chitosan membranes, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, p. 110645, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110645>

HENRIQUE, D. C. *et al.* Calcined Mytella falcata Shells as a Source for CaAl/LDH production: Synthesis and Characterization, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.644, p. 128752. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128752>

HO, Y. S.; MAKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*. v. 70, n.2, p. 115 – 124, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)

HO, Y. S.; MCKAY, G. 1999. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6)

HO, Y. S.; WASE, D. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71-77, 1996. <https://doi.org/10.1080/09593331708616362>

HU, M. *et al.* Structural and electrochemical stability of CoAl layered double hydroxide in alkali solutions, **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 261-274, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.165>

HUANG, Z. *et al.* Facile synthesis of a MOF-derived magnetic CoAl-LDH@chitosan composite for Pb (II) and Cr (VI) adsorption, **Chemical Engineering Journal**. v. 449, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137722>.

ISHAQ, M. *et al.* 3D hierarchical Ni²⁺/Mn²⁺/Al³⁺ layered triple hydroxide @ nitrogen-doped graphene wrapped hybrids on nickel foam for supercapacitor applications, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 804, p. 220-231, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.006>.

ISLAM, F. *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment international**, v. 111, p. 332–351, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>

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

JANANI, F. Z. *et al.* Nanostructured layered double hydroxides based photocatalysts: Insight on synthesis methods, application in water decontamination/splitting and antibacterial activity, **Surfaces and Interfaces**, v. 25, p. 101263, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101263>.

JANI, K. K. *et al.* Impact of Mn²⁺-Si⁴⁺ co-substitution on the electronic structure of Zn_{0.3}Mn_{0.7}Fe₂O₄ ferrites studied by X-ray photoelectron spectroscopy, **Ceramics International**, v. 48, n. 21, p. 31843-31849, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.116>

JING, C. *et al.* Low carbonate contaminative and ultrasmall NiAl LDH prepared by acid salt treatment with high adsorption capacity of methyl orange. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n.27, p. 11985-11998, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01706>

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**. v. 54, n. 2, p. 103-110, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00190-X)

KAMEDA, T. *et al.* Effects of pH and concentration on ability of Cl⁻ and NO₃⁻ to intercalate into a hydrotalcite-like compound during its synthesis. **Bulletin of Materials Science**. v. 31, n. 4, p. 625-629. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0099-9>

KERCHICHE, S. *et al.* New way for iron introduction in LDH matrix used as catalysts for Friedel–Crafts reactions. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, p. S328-S333. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.08.005>

KIM, S. W. *et al.* γ -Ray Radiation Induced Synthesis and Characterization of α -Cobalt Hydroxide Nanoparticles Bull. **Korean Chemical Society**. v. 31, n. 4, p. 910-914, 2010. DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.04.910>

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Porto Alegre: Bookman, 2016, 716 p.

KOWALIK, P. *et al.* Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies, **Applied Catalysis A: General**, v. 464–465, p. 339-347. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.048>

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**. v. 40, p. 1361–1403. 1918. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

LEE J. D. **Química Inorgânica: não tão concisa**. 5a edição. São Paulo: Blucher; 1999.

LEGROURI, A. *et al.* Removal of the herbicide 2,4-D (2,4-D) from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water Research**, v. 39, p. 3441-3448, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.036>

LI, A. *et al.* Removal of heavy metals from wastewaters with biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxide-coated rice husk: Mechanism and application. **Bioresource Technology**, v. 347, p. 126425, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126425>

LI, B. *et al.* Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl–CO₃²⁻-LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water, **Journal of Alloys and Compounds**. v. 673, p. 265-271, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.248>

LI, C. F. *et al.* Loading metal nanoparticles on the CoAl-LDH/CGCNN S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic CO₂ reduction under visible light, **Separation and Purification Technology**, v. 322, p. 124266, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124266>.

LI, K., *et al.* Developmental toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. **Chemosphere**, v. 171, p. 40–48, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.032>

LI, Q. *et al.* Magnetic properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) layered double hydroxides, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 52, p. 46-49, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.014>

LI, Q. *et al.* Mechanochemical synthesis of Fe₂O₃/Zn-Al layered double hydroxide based on red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, p. 122566. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122566>

LI, T. *et al.* Large-scale self-assembly of 3D flower-like hierarchical Ni/Co-LDHs microspheres for high-performance flexible asymmetric supercapacitors. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 4, p. 2562-2572, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10158>

Li, J. T.; Swiatowska, J.; Seyeux, A.; Huang, L.; Maurice, V.; Sun, S. G.; Marcus, P. XPS and ToF-SIMS study of Sn–Co alloy thin films as anode for lithium ion battery, **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 24, p. 8251-8257. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.043>

LIMOUSIN, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, **Applied Geochemistry**. v. 22, n. 2, p.249 – 275, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

LIN, Y. J.; LEE, C. T. Surface analysis of (NH₄)₂S-x-treated In GaN using x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**. v.19, n. 10.1116, p. 1.1395618, 2001. <https://doi.org/10.1116/1.1395618>

LIU, B. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over Fe–Zr-based metal-organic frameworks: Synthesis, characterization, kinetics, and mechanism studies, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107472, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107472>

LIU, T. *et al.* An integrated process for the separation and recovery of valuable metals from the spent LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials. **Separation and Purification Technology**, v. 245, p. 116869, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116869>

LIU, W. *et al.* Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 367-375, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.039>

LOPES, A. S. C.; PEREIRA, I. L. G.; MONTEIRO, W. R. Efeito da razão metálica na intercalação do herbicida 2,4-D em Hidróxidos Duplos Lamelares. In: **Congresso Brasileiro de Química**. 57. 2017. Rio Grande do Sul. Anais Eletrônicos CBQ. Gramado: Rio Grande do Sul. 2017. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/12544-15850.html>. Acesso em: 24 de mar de 2023.

LU, X. *et al.* Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies of the Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution by MIEX Resin. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 5, p. 1259–1269, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/je500902p>

LU, Z. H. *et al.* Synthesis and adsorption properties investigation of Fe₃O₄@ZnAl-LDH@MIL-53(Al) for azole fungicides removal from environmental water, **Separation and Purification Technology**, v. 276, p. 119282. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119282>

LV, W. *et al.* A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1504-1521, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>

MA, W. *et al.* Pyrolyzing spent coffee ground to biochar treated with H_3PO_4 for the efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide: adsorptive behaviors and mechanism, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109165, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109165>

MA, J.; WU, Q.; ZHANG, W.; LI, Y.; LU, Y.; LIU, B.; YANG, F.; SONG, Y. Synergetic contribution of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ and FeNC in $\text{CoFe@CoFe}_2\text{O}_4$ toward efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, **Electrochimica Acta**, Volume 432, 2022, p. 141224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141224>.

MALLAKPOUR, S.; RADFAR, Z.; HUSSAIN, C. M. Current advances on polymer-layered double hydroxides/metal oxides nanocomposites and bionanocomposites: Fabrications and applications in the textile industry and nanofibers, **Applied Clay Science**, v. 206, p. 106054, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106054>.

MANTILLA, A. *et al.* Fotodegradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético usando hidróxidos duplos em camadas de ZnAlFe como fotocatalisadores. **Catalysis Today**, v.148, n. 1-2, p. 119-123, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.036>

MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 330, p. 303-309, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.081>

MARCHESAN, E. *et al.* Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 40, n. 5, p. 1053–1059, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782010005000078>

MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2008.

MELCHOR-MARTÍNEZ, E. M., MACIAS-GARBETT, R., MALACARA-BECERRA, A., IQBAL, H. M., SOSA-HERNÁNDEZ, J. E., & PARRA-SALDÍVAR, R. (2021). Environmental impact of emerging contaminants from battery waste: A mini review. Case Studies in **Chemical and Environmental Engineering**, 3, 100104. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100104>

MARIN, P. *et al.* Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante Azul Reativo 5G. **Engevista**, V. 17, n. 1, p. 59-68, Março 2015. <https://doi.org/10.22409/engevista.v17i1.542>

MIAO, J. *et al.* Feasible synthesis of hierarchical porous MgAl-borate LDHs functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic microspheres with excellent adsorption performance toward congo red and Cr (VI) pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 861, p. 157974, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157974>

MITTAL, J. Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review, **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113017, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113017>

MOSTAFA, M. S.; MOHAMED, N. H. Towards novel adsorptive nanomaterials: Synthesis of Co^{2+} Mo^{6+} LDH for sulfur and aromatic removal from crude petrolatum. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 25, n. 2, p. 221-227, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.05.013>

MOURID, E H; LAKRAIMI, M; LEGROURI, A. Preparation of well-structured hybrid material through ion exchange of chloride by 2,4,5-trichlorophenoxyacetic herbicide in a layered double hydroxide. **Materials Chemistry and Physics**. v. 278, p. 125570, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125570>

NAKAMATO K. E CARTHY, P. J. **Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds**, John Wiley, New York, 1968, p. 268.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária - CE, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em 15 de Abr. de 2023.

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

NETO, D. M.; FROEHLER, S.; MACHADO, K. S. Avaliação do transporte do ácido 2,4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro. **Química Nova**. v. 35 n.9 São Paulo, 2012.

NETO, L. D. S. **Síntese de hidróxido duplo lamelar: Efeitos do processo de secagem**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP. 118 p. 2020. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900020>

NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 391-399. 2011 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.075>

NURI, O. S.; IRANNAJAD, M.; MEHDILO, A. Reagent adsorption on modified mineral surfaces: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. **Journal of Molecular Liquids**, v. 291, p. 111311. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111311>

NYONGOMBE, G. *et al.* The impact of drying temperature on the crystalline domain and the electrochemical performance of NiCoAl-LDH, **Energy Reports**, v. 8, p. 1151-1158. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.042>

ORDAZ-GUILLÉN, Y. *et al.* Evaluating the degradation of the herbicides picloram and 2,4-D in a compartmentalized reactive biobarrier with internal liquid recirculation. **Environmental science and pollution research international**, v. 21, n. 14, p. 8765–8773, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2809-8>

PAN, X. *et al.* Superhydrophobicity and high corrosion resistance of secondary alkane sulphonate (SAS) modified Li-Al LDH film in-situ grown on aluminum alloy, **Corrosion Communications**, v. 9, p. 27-35, 2023, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.05.005>.

PARSAPOUR, F.; MORADI, M.; BAHADORAN, A. Metal-organic frameworks-derived layered double hydroxides: From controllable synthesis to various electrochemical energy storage/conversion applications, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 102865, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102865>.

PAVLOVIC, I. *et al.* Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**. v. 30, n. 2, p. 125-133. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.04.004>

PEDRO, A. M. K. **Determinação simultânea e não-destrutiva de sólidos totais e solúveis, licopeno e beta-caroteno em produtos de tomate por espectroscopia no infravermelho próximo utilizando calibração multivariada**, 2004. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de Campinas, Campinas, SP.

PELLER, J.; WIEST, O.; KAMAT, P. V. Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 50, p. 10925–10933, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp046450l>

PENDASHTEH, A. *et al.* Facile synthesis of NiCoMnO₄ nanoparticles as novel electrode materials for high-performance asymmetric energy storage devices. **RSC advances**, v. 6, n. 34, p. 28970-28980, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA00960C>

POLO-CAVIA, N.; BURRACO, P.; GOMEZ-MESTRE, I. Low levels of chemical anthropogenic pollution may threaten amphibians by impairing predator recognition. **Aquatic Toxicology**. v. 172, p. 30–35, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.12.019>

POURFARZAD, H. *et al.* Synthesis of Ni–Co-Fe layered double hydroxide and Fe₂O₃/Graphene nanocomposites as actively materials for high electrochemical performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 317, p.83-92, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.122>

POYRAZ, A. S. *et al.* Mesoporous Co₃O₄ nanostructured material synthesized by one-step soft-templating: A magnetic study. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 11, p. 114309, 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4868680>

QUEVEDO, R. T. 2016. Agente Laranja. **InfoEscola Navegando e aprendendo**. Disponível em: <https://www.infoescola.com/produtos-quimicos/agente-laranja/>. Acesso em 10 de Abr de 2023.

RAMOS-RAMÍREZ, E. *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by MgO-MgFe₂O₄ derived from layered double hydroxide structures. **Catalysts**. v. 9, n.5, p. 454. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal9050454>

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos ambientais e sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. **Revista Limpeza Pública**, São Paulo, v. 60, p. 20-26, 2003.

REY, F.; FORNÉS, V.; ROJO, J. M. Thermal decomposition of hydrotalcites. an infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. **Journal of the chemical society Faraday Trans.** v. 88, p. 2233-2238. 1992. DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9928802233>

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, p. 2813-2848, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac500508t>

RIVES, V. **Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods**. In: Vicente Rives (Ed.). Layered Double Hydroxides: Presente and Future. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2001.

RIVES, V.; KANNAN, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} , **Journal of Material Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 489-495, 2000. <https://doi.org/10.1039/a908534c>

ROJAS, R. *et al.* Layered double hydroxide applications in biomedical implants, **Applied Clay Science**, v. 224, p. 106514, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106514>.

ROSA, N. G. C. **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**. Orientadora: Sheila Cristina Canobre. 2023. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/38025>. Acesso em: 19 Jul. 2023.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADIQUE, S. E. **Production and purification of silicon by magnesiothermic reduction of silica fume**. 2010. 67f. Tese (Doutorado)- Department of Materials Science and Engineering University of Toronto, Toronto-Canadá, 2010.

SAKR, A. A. E. *et al.* Enhanced CO₂ capture from methane-stream using M^{II}-Al LDH prepared by microwave-assisted urea hydrolysis. **Advanced Powder Technology**. v. 32, n. 11, p. 4096-4109. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.09.016>

SALATI, P. Bolsonaro liberou 2.182 agrotóxicos em 4 anos, recorde para um governo desde 2003. **Portal de Notícias G1**. 04 de fev. de 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2023/02/04/bolsonaro-liberou-2182-agrotoxicos-em-4-anos-recorde-para-um-governo-desde-2003.ghtml>>. Acesso em: 18 de maio de 2023.

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

SARAVANAKUMAR, B. *et al.* MnCo₂O₄ nanosphere synthesis for electrochemical applications. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 1, p. 130-138, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.008>

SHAN, R. R. *et al.* Adsorption of Cd(II) by Mg–Al–CO₃ and magnetic Fe₃O₄/Mg–Al–CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies, **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 42-49, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.003>

SHIN, S. M. *et al.* Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, **Hydrometallurgy**, V. 79, n. 3–4, p. 172-181, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>

SILVA NETO, L. D. *et al.* Effect of Drying on the Fabrication of Mg-Al Layered Double Hydroxides. **ACS ω mega**. v. 6, n. 33, p. 21819-21829. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03581>

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a ed. John Wiley & Sons – New York, 2005.

SMYRNIOTI, M.; IOANNIDES, T. Synthesis of Cobalt-Based Nanomaterials from Organic Precursors. **InTech**, 2017. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.70947>

SOHRABI, A. *et al.* Application of Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides modified with sodium dodecyl benzene sulfonate as a solid sorbent for removal of diazinon from water samples. **Journal of the Iranian Chemical Society**. v. 17, n. 6, p. 1411–1427. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01866-6>

SOUSA, F. W. *et al.* Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, 1153-1157, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500019>

SOUZA, F. G. T.; NOGUEIRA, V. V. E.; MAYNART, L. I.; OLIVEIRA, R. L.; MENDONÇA, T. C. DOS S.; OLIVEIRA, P. D. Neuropatia óptica tóxica por inalação de metanol. **Revista Brasileira De Oftalmologia**, v. 77, n. 1, p.47–49. 2018. DOI: <https://doi.org/10.5935/0034-7280.20180010>

SUN, X. *et al.* Tracing global lithium flow: A trade-linked material flow analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 124, p. 50-61, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.04.012>

TAN, B. J; KLABUNDE, K. J; SHERWOOD, P. M. XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Evidence for Layered Cobalt-Manganese Particles on Alumina and Silica **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 3, p. 855-861, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00003a019>

TANG, L. *et al.* Rapid adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 1-8. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.074>

TANG, S. *et al.* In-syringe dispersive solid-phase extraction using dissolvable layered double oxide hollow spheres as sorbent followed by high-performance liquid chromatography for determination of 11 phenols in river water. **Journal of Chromatography A**, v. 1373, p. 31-39, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.11.031>

TANG, S. *et al.* Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1103, p. 32-48, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.065>

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9 – 10, p. 1051–1069, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

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

TRILLAS, M.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 5, n. 4, p. 377-387, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00058-1](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00058-1)

TRIVEDI, N. S.; KHARKAR, R. A.; MANDAVGANE, S. A. Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 1, p. S39-S46, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.11.001>

UNICA, 2015. **União da Indústria de cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://observatoriadacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=2493&safr=2020%2F2021&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>. Acesso em 03 de Jan de 2023.

VÁZQUEZ, I. R. *et al.* Synthesis and characterization of Sn doped TiO₂ photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, n. 1, p. S144-S149, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.065>.

VIDAL, F. **Produção e Mercado de Açúcar**. Caderno Setorial ETENE (Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste). Ano 5. N. 122, agosto de 2020. Disponível em https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/261/1/2020_CDS_122.pdf Acesso em :20, fev. 2023.

WANG, C. *et al.* Catalytic oxidation of vinyl chloride emissions over Co-Ce composite oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 315, p. 392-402, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.007>

WANG, Q. *et al.* High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. **Catalysis Today**. v. 164, n. 1, p. 198-203. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.042>

WRIGHT, P. A.; ZHOU, W. Exploration of New Porous Solids in the Search for Adsorbents and Catalysts. In *Turning Points in Solid-State*, **Materials and Surface Science**, p. 123-137, 2007. <https://doi.org/10.1039/9781847558183-00123>

WU, X. *et al.* Dual support system ensuring porous Co–Al hydroxide nanosheets with ultrahigh rate performance and high energy density for supercapacitors. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 11, p. 1648-1655. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201404142>

WU, Y.; DUAN, P.; YAN, C. Role of layered double hydroxides in setting, hydration degree, microstructure and compressive strength of cement paste. **Applied Clay Science**, v. 158, p. 123-131, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.024>

WYSARD JUNIOR, M. M. **Desenvolvimento de materiais compósitos porosos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana e aplicação como materiais adsorventes na remoção de cromo (III)**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

YAN, K.; WU, G.; JIN, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. **Energy Technology**, v. 4, p. 354–368, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201500343>.

YANG, G. *et al.* Single-spinneret electrospinning fabrication of CoMn₂O₄ hollow nanofibers with excellent performance in lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 462-469, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.167>

YANG, H. W.; MANIYAZAGAN, M.; NAVEENKUMAR, P.; KANG, W. S.; KIM, S. J. Building optimal SEI through control of morphology and chemical composition for high-performance lithium-ion batteries, **Applied Surface Science**. Volume 612, v. 612, p. 155888. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155888>

YOUNG, G. L.; MA, L. Optimization, equilibrium, adsorption behaviour of Cu/Zn/Fe LDH and LDHBC composites towards atrazine reclamation in an aqueous environment, **Chemosphere**. v. 293, p. 133526, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133526>

ZHANG, F. *et al.* Mechano-hydrothermal synthesis of SDS intercalated LDH nanohybrids and their removal efficiency for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution, **Materials Chemistry and Physics**, v. 152, p. 95-103, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.019>

ZHANG, J. *et al.* Porous carbon encapsulated Mn₃O₄ for stable lithium storage and its ex-situ XPS study. **Electrochimica Acta**, v. 319, p. 518-526, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.07.019>

ZHANG, K. *et al.* Synthesis and properties of carbazole main chain copolymers with oxadiazole pendant toward bipolar polymer host: tuning the HOMO/LUMO level and triplet energy. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 23, p. 7324-7331. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm802240q>

ZHAO, Z. *et al.* A High-Performance Binary Ni–Co Hydroxide-based Water Oxidation Electrode with Three-Dimensional Coaxial Nanotube Array Structure. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 29, p. 4698-4705, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201400118>

ZHOU, H.; JIANG, Z.; WEI, S. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb^{2+} ions in water, **Applied Clay Science**, v. 153, p. 29-37. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.033>

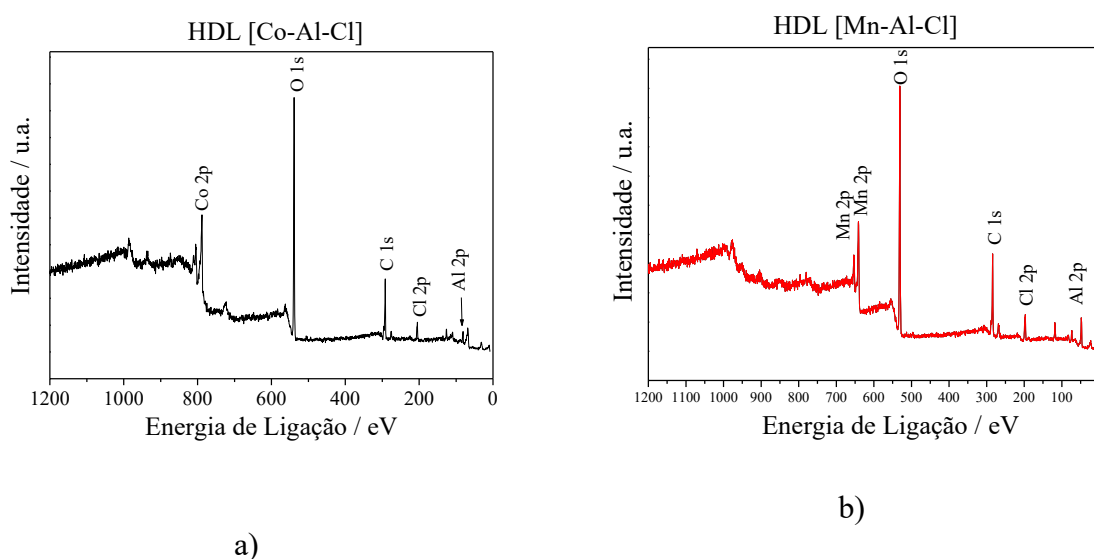
APÊNDICE

Caracterização do estado químico da superfície dos materiais por Espectroscopia de fotoelétrons de Raios- X (XPS)

Caracterização XPS HDLs [Co-Al-Cl] e [Mn-Al-Cl]

O estado químico da superfície pode ser investigado por meio da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). No XPS do HDL [Co-Al-Cl] analisado na região próxima à superfície, nota-se picos correspondentes aos elementos Co, Al, Cl e O (Figura 37 (a)). No XPS do HDL [Mn-Al-Cl] observa-se picos correspondentes aos elementos Mn, Al, Cl e O (Figura 37 (b)). Em todas as amostras nota-se a presença do carbono adventício. O elemento C pode ser atribuído ao CO₂ absorvido em ar, sendo ele o carbono de referência da análise (YAN *et al.*, 2016).

FIGURA 37 – Espectros de varredura do XPS dos HDLs (a) [Co-Al-Cl] e (b) [Mn-Al-Cl]

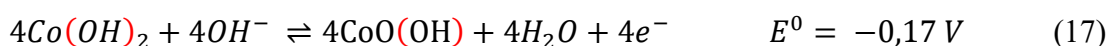


Fonte: O autor (2023).

Caracterização XPS HDL [Co-Al-Cl]

O Co 2p foi ajustado pelo método de ajuste pseudo-voight considerando dois picos devido a separação spin-órbita e dois satélites shake-up. De acordo com os resultados do XPS, o espectro de alta resolução do Co 2p é decomposto em dois picos distintos e dois satélites de menor intensidade, conforme mostrado na Figura 38a. Os dois dupletos *spin* orbita atribuídos ao cobalto localizados em 781,2 e 797,3 eV podem estar associados ao Co 2p_(3/2) e Co 2p_(1/2), respectivamente, indicando a presença de Co²⁺ bivalente de spin alto na amostra (LI *et al.*,

2023). O dubleto spin orbita de $\text{Co}2\text{p}_{(3/2)}$ pode ser deconvoluído em dois picos em 781,1 e 783,2 eV, que são atribuídos ao $\text{Co}^{3+} 2\text{p}_{(3/2)}$ e $\text{Co}^{2+} 2\text{p}_{(3/2)}$, respectivamente. O dubleto spin orbita $2\text{p}_{(1/2)}$ também pode ser deconvoluído em dois picos distintos localizados em energias de ligação de 797,2 e 798,8 eV e são atribuídas a $\text{Co}^{3+} 2\text{p}_{(1/2)}$ e $\text{Co}^{2+} 2\text{p}_{(1/2)}$, respectivamente (ZHAO *et al.*, 2014). A separação spin-órbita (ΔE) entre $\text{Co}2\text{p}_{(1/2)}$ e $\text{Co}2\text{p}_{(3/2)}$ é de 15,87 eV, o que indica a presença de Co^{2+} nesta separação de energia de ligação (YANG *et al.*, 2014). A presença dos dois picos satélites nas proximidades dos dupletos, em energias de ligação de 786,15 e 803,48 eV, sugere a existência de Co^{2+} (WANG *et al.*, 2017; SARAVANAKUMAR *et al.*, 2019). A reação de oxidação do $\text{Co}(\text{OH})_2$ em ar atmosférico ou sintético resulta em $\text{CoO}(\text{OH})$ e H_2O , como sugerem as reações representadas nas Equações 1-3. O oxo-hidróxido é um óxido não estequiométrico de estrutura hexagonal e lamelar (LEE, 1999; GREENWOOD *et al.*, 1997).

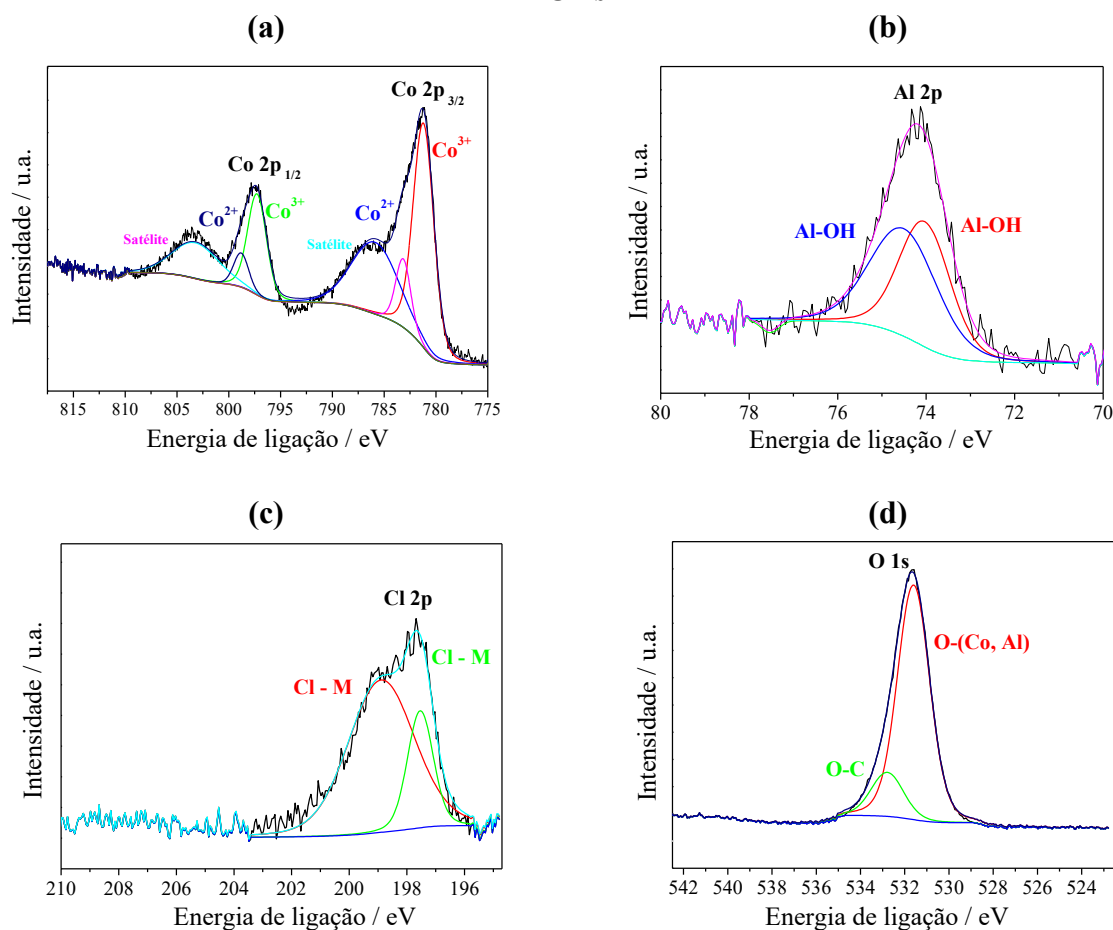


Dubleto spin orbita	Dubleto spin orbita deconvoluído	Concentração em (%)
Co 2p_(3/2)	Co^{2+}	11,58
	Co^{3+}	30,85
Co 2p_(1/2)	Co^{2+}	5,76
	Co^{3+}	15,34
Co 2p_(3/2) - Satélite	-	24,35
Co 2p_(1/2) - Satélite	-	12,11

No espectro XPS do alumínio, nota-se que $\text{Al}2\text{p}$ pode ser dividido em dois picos em 74,1 eV e 74,7 eV (Figura 38b), o que corresponde às fases $\text{Al}2\text{p}_{(3/2)}$ e $\text{Al}2\text{p}_{(1/2)}$ do Al^{3+} e podem ser atribuídas as ligações Al-O / Al-OH (HUANG *et al.*, 2022; PAN *et al.*, 2023). O espectro XPS de alta resolução da região $\text{Cl } 2\text{p}$ apresenta dois picos em 197,5 e 198,9 eV (Figura 38c), podem ser atribuídos a $\text{Cl } 2\text{p}_{(1/2)}$ e $\text{Cl } 2\text{p}_{(3/2)}$ de Cl^- no HDL respectivamente

(JING *et al.*, 2019). O espectro de O 1s pode ser deconvoluído em dois componentes em 531,54 e 532,87 eV (Figura 38d). O pico nos valores de energia de ligação de 530,3 eV (O-Co, Al) podem ser atribuídos aos íons hidroxilas ligados a Co e Al. O pico em 532,87 eV está associado às hidroxilas superficiais ou internas presentes no material, que podem estar relacionadas à presença de moléculas de água (LI *et al.*, 2016).

FIGURA 38 – Espectros de XPS do HDL [Co-Al-Cl]: (a) Co 2p; (b) Al 2p, (c) Cl 2p e (d) O 1s



Fonte: O autor (2023).

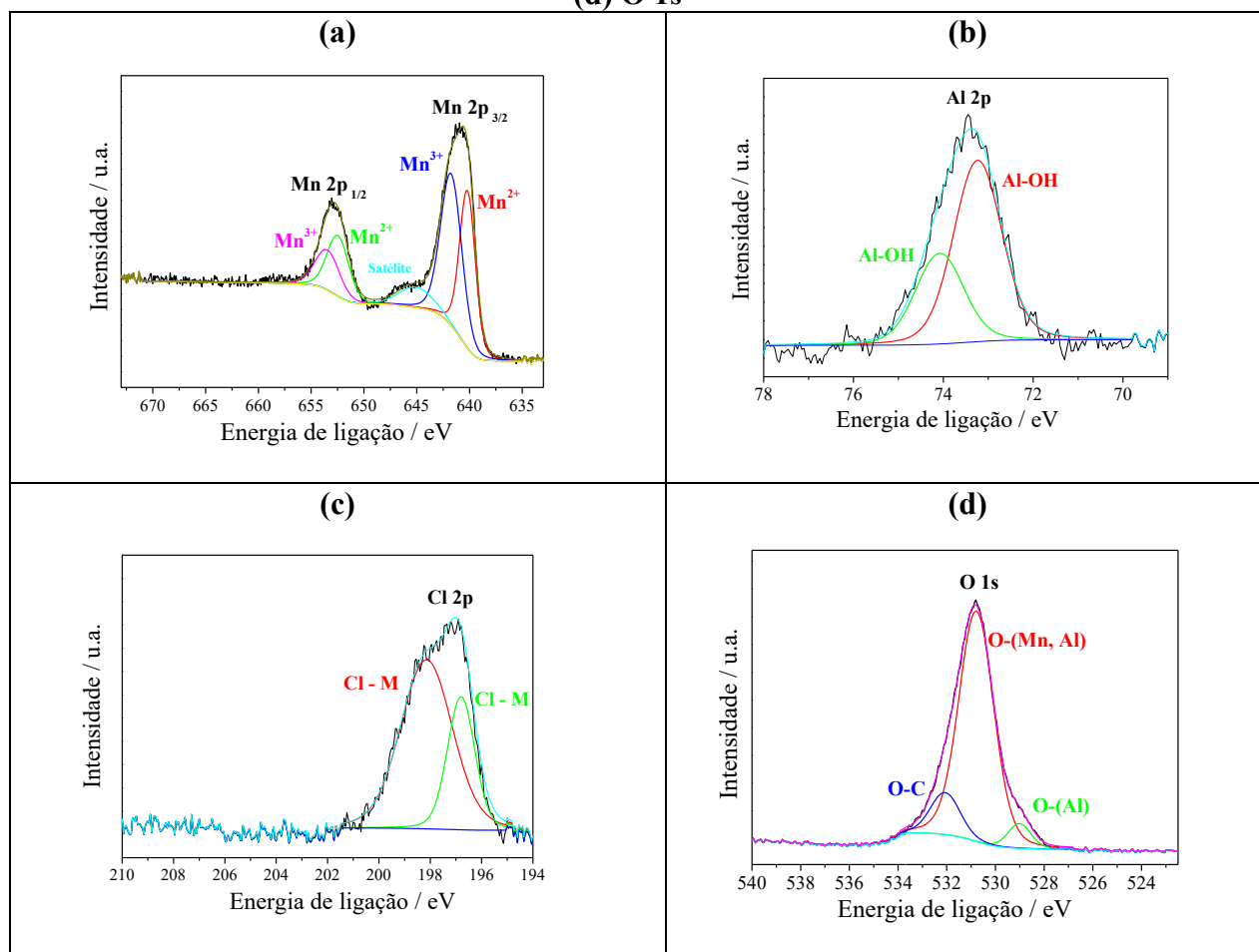
Caracterização XPS HDL [Mn-Al-Cl]

O espectro XPS de alta resolução de Mn 2p (Figura 39a), os picos localizados em 640,7 e 652,9 eV estão relacionados a Mn 2p_(3/2) e Mn 2p_(1/2), respectivamente (Figura 39(a)). A origem desses picos é atribuída ao acoplamento spin-orbital entre o elétron 2p desemparelhado do núcleo e o elétron 3d de valência. A natureza ampla e assimétrica do pico Mn 2p_(3/2) indica ainda a presença de múltiplos estados de valência de Mn. (BEJI *et al.*, 2015; JANI *et al.*, 2022). Os picos em 640,2, e 641,8 eV, que correspondem aos picos relativos ao

Mn^{2+} e Mn^{3+} , do $\text{Mn } 2p_{(3/2)}$ respectivamente, já os picos 652,6 e 653,7 eV correspondem aos picos relativos ao Mn^{2+} e Mn^{3+} , do $\text{Mn } 2p_{(1/2)}$. (ZHANG *et al.*, 2019).

No espectro XPS da Figura 39b do Alumínio, nota-se que Al 2p pode ser dividido em dois picos em 73,2 eV e 74,1 eV, o que corresponde às fases Al $2p_{(3/2)}$ e Al $2p_{(1/2)}$ em Al $^{3+}$ e podem ser atribuídas a Al-O / Al-OH (HUANG *et al.*, 2022; PAN *et al.*, 2023). O espectro XPS de alta resolução Figura 39c da região Cl 2p apresenta dois picos em 196,8 e 198,2 eV, podem ser atribuídos a Cl $2p_{(1/2)}$ e Cl $2p_{(3/2)}$ de Cl^- no HDL respectivamente (JING *et al.*, 2019). Para os espectros de O 1s da Figura 39d, o espectro O 1s pode ser deconvoluído em três componentes em 528,9 e 530,8 e 532,1 eV. O pico nos valores de energia de ligação de 528,9 eV (O- Co, Al) que foi atribuído aos íons hidroxila de Mn-Al. O pico em 530,8 eV estão associados às hidroxilas superficiais ou internas e ao oxigênio da adsorção química e também pode estar associado a moléculas físicas e químicas de água na superfície do material (LI *et al.*, 2016). Já o pico 532,1 eV essa associada ao oxigênio ligado ao carbono (LIN; LEE, 2001).

FIGURA 39 – Espectros de XPS do HDL [Mn-Al-Cl]: (a) Mn 2p; (b) Al 2p, (c) Cl 2p e (d) O 1s



Fonte: O autor (2023).

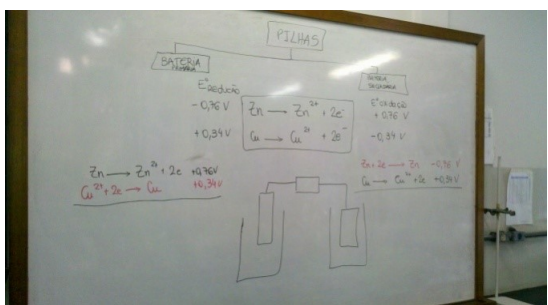
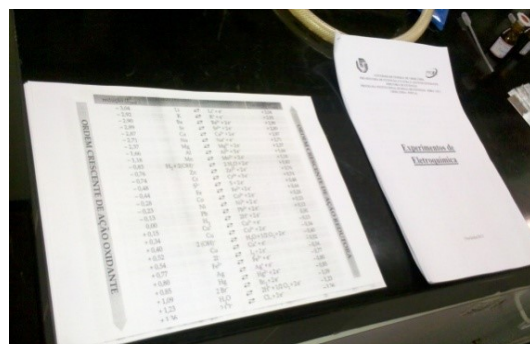
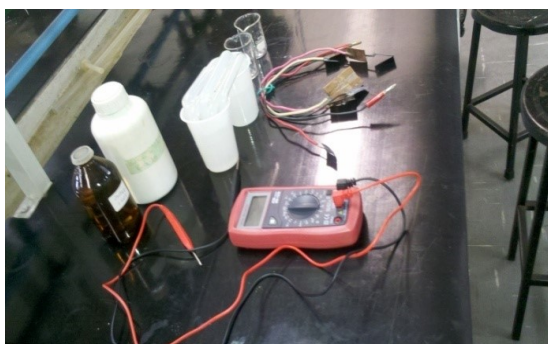
TABELA 35 – Estado químico da superfície investigado por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), observados na literatura.

	Dubleto <i>spin</i> orbita	Energia de Ligação (eV)						
		ESTE ESTUDO	Li, <i>et al.</i> 2023	Saravanakumar, <i>et al.</i> 2019	Smyrnioti e Ioannides, 2017	Huang, <i>et al.</i> 2022	Ishaq, <i>et al.</i> 2017	Pan, <i>et al.</i> 2023
[Co-Al-Cl]	Co 2p _(3/2)	781,2	780,99	780,0	780,8	780,73	-	-
	Co 2p _(1/2)	797,3	797,19	795,2	795,9	795,99	-	-
	Picos Satélites	786,15	786,39	-	788,2	-	-	-
		803,48	803,09	803,6	804,8	-	-	-
	Al 2p _(3/2)	74,1	-	-	-	74,4	69,2	74,2
	Al 2p _(1/2)	74,7	-	-	-	75,15	74,5	
	Dubleto <i>spin</i> orbita	Energia de Ligação (eV)						
		ESTE ESTUDO	Jani, <i>et al.</i> 2022	Saravanakumar, <i>et al.</i> 2019	Zhang, <i>et al.</i> 2019	Ishaq, <i>et al.</i> 2017	Huang, <i>et al.</i> 2022	Pan, <i>et al.</i> 2023
[Mn-Al-Cl]	Mn 2p _(3/2)	640,7	641,33	641	641,5	642	-	-
	Mn 2p _(1/2)	652,9	653,17	653	653,1	653,7	-	-
	Al 2p _(3/2)	73,2	-	-	-	69,2	74,4	74,2
	Al 2p _(1/2)	74,1	-	-	-	74,5	75,15	

Fonte: O autor (2023).

ANEXO

FIGURA 40 – Registros fotográficos da equipe do projeto de extensão " *Conscientização ambiental nas Escolas da Rede Pública de Ensino quanto ao descarte responsável de baterias de celulares usadas e reprocessamento dos materiais catódicos destas baterias*" os materiais utilizados em Mini-curso prático realizado no IQ-UFU para estudantes de escolas públicas em Uberlândia.



Fonte: O autor (2011).