



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Daiza Bueno Nogueira

**Síntese e caracterização das hidrotalcitas de Mg/Al com
aplicação na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)**

Rio de Janeiro

2022

Daiza Bueno Nogueira

Síntese e caracterização das hidrotalcitas de Mg/Al com aplicação na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a. Cristiane Assumpção Henriques
Prof. Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

N778 Nogueira, Daiza Bueno.

Síntese e caracterização das hidrotalcitas de Mg/Al com aplicação na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). – 2022. 111 f.

Orientador (a): Cristiane Assumpção Henriques
Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Hidrotalcitas – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Flores, Jhonny Oswaldo Huertas. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 544.478

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Daiza Bueno Nogueira

Assinatura

14/05/2023

Data

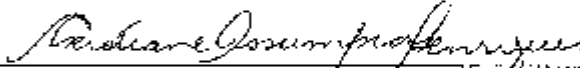
Daiza Bueno Nogueira

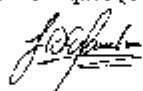
**Síntese e caracterização das hidrotalcitas de Mg/Al com
aplicação na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)**

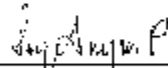
Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.


Aprovado em 13 de Outubro de 2022.

Banca Examinadora:


Prof.ª Dr.ª Cristiane Assunção Henriques (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ


Prof. Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ


Prof.ª Dr.ª Luiz Amharo Palacio Santos
Instituto de Química – UERJ


Prof.ª Dr.ª Zilacilde da Silva Barros Sousa
Instituto de Química – UERJ


Dr. Vitor Santos Ramos
Instituto de Macromoléculas - UFRJ

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a Deus, aos meus pais, por todo o apoio dispensado, a meu marido que fez de tudo para poder ajudar em todos os momentos com muita compreensão e carinho, em especial a minha irmã Leticia por ser um exemplo de profissional para mim e a Aimée que se orgulha de ter uma tia cientista.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela graça da vida, por me amar antes de eu ter nascido, por ter colocado esta vontade de servi-lo em meu coração, ter me dado dons, talentos e por ser tudo de mais importante para mim. Aos meus pais Ademilde e Alberto por todo incentivo e dedicação. À minha irmã, Leticia, pelo seu exemplo e parceira em momentos de dificuldade e de alegria. E a todos os meus demais amigos na fé por todo apoio e carinho. Ao meu esposo Wanderson por dividir a vida comigo sempre acreditar que sou capaz.

Aos meus amigos Débora, Stella, Ítalo, Gabriel e Daiane que estiveram presentes na minha trajetória na UERJ. Em especial a Tatiane por sua amizade comigo desde a graduação até a pós na UERJ.

Aos meus orientadores Jhonny e Cristiane por todos os ensinamentos e experiências compartilhados e aos demais funcionários e professores da UERJ.

Ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais, *NANOFAB*, em especial aos técnicos Hirschel Valiente e Vitor Ramos responsáveis pelas imagens de MEV.

À equipe do Laboratório de Materiais para Engenharia Química (Lab-MEQ) pelo auxílio com o aparelho para síntese das hidrotalcitas e as caracterizações realizadas pelo técnico Thiago Fagundes.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Augusto da Costa pelo fornecimento do shaker.

Ao técnico Diego Barros pelas análises realizadas, ao Prof. Dr. Aderval S. Luna coordenador do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular e Métodos de Separação e a todos os demais da equipe pela receptividade e auxílio durante as análises que realizei neste lugar.

À cada técnico do Laboratório de Cinética e Catálise que realizou caracterizações, em especial: Daiane Santana, Marcely Conrado, Rayssa Oliveira e Tainara Ferreira meu muito obrigada por todas as caracterizações como DRX, Fisissorção de Nitrogênio e apoio nas sínteses das amostras.

As demais pessoas que mesmo não tendo sido citados contribuíram de alguma forma na conclusão deste sonho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder entusiasmo

Winston Churchill

RESUMO

NOGUEIRA, D. B. *Síntese e caracterização das hidrotalcitas de Mg/Al com aplicação na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)*. 2022. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Amostras de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) de Mg e Al foram sintetizadas pelo método de coprecipitação variando o pH e razão molar Mg/Al da mistura de síntese, obtendo, assim, diferentes precursores com estruturas do tipo hidrotalcita que após serem calcinadas apresentaram-se como diferentes óxidos mistos. As amostras foram caracterizadas usando as técnicas de espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, difratometria de raios X, espectroscopia por reflectância total atenuada no infravermelho por transformadas de Fourier, análise termogravimétrica, fisissorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura. Todas as amostras sintetizadas apresentaram picos de difração característicos da fase hidrotalcita, enquanto os óxidos mistos apresentaram estrutura típica da fase MgO periclásio. Foram encontrados valores diferentes do espaçamento basal nas amostras variando pH em 7, 9 e 11, respectivamente iguais a: 7,69 nm, 7,76 nm e 7,80 nm. Isto porque o pH afeta a composição da hidrotalcita e conseqüentemente afeta o espaçamento basal. Além disso, ao ser modificadas as razões molares de Mg/Al em 2,3 e 1 os valores correspondentes foram: 7,91 nm, 7,80 nm, 7,66 nm respectivamente. A espectroscopia de infravermelho confirmou as bandas correspondentes à vibração dos íons carbonato ocupando o espaço interlamelar. Perdas de massa características da eliminação dos íons hidroxila e carbonato, foram encontrados nas análises termogravimétricas. Verificou-se que morfologia exerce influência na adsorção do agrotóxico assim como a densidade de carga das camadas do tipo brucita. As amostras formaram aglomerados de partículas com formatos lamelares. Após serem calcinadas, a que apresentou morfologia mais regular e definida, variando o pH foi a sintetizada em pH 11. O aumento do teor de alumínio favoreceu a maior a capacidade de remoção, isso por causa dos óxidos mistos, que apresentam maior densidade de carga.

Palavras-chave: 2,4-D. Hidrotalcita de Mg e Al. Hidróxidos Duplos Lamelares. Adsorção.

ABSTRACT

NOGUEIRA, D. B. *Synthesis and characterization of Mg,Al-hydrotalcites applied in the remotion of 2,4-dichlorofenoxiacetic acid (2,4-D)*. 2022. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Samples of Lamellar Double Hydroxides (HDLs) of Mg and Al were synthesized by the coprecipitation method, varying the pH and Mg/Al molar ratio of the synthesis mixture, thus obtaining different precursors with structures of the hydrotalcite type that, after being calcined, presented as different mixed oxides. The samples were characterized using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy, thermogravimetric analysis, N₂ physisorption and scanning electron microscopy. All synthesized samples showed diffraction peaks characteristic of the hydrotalcite phase, while the mixed oxides showed a typical structure of the periclase MgO phase. Different values of the basal spacing were found in the samples varying pH in 7, 9 and 11, respectively equal to: 7.69 nm, 7.76 nm and 7.80 nm. This is because the pH affects the hydrotalcite composition and consequently affects the basal spacing. Furthermore, when the Mg/Al molar ratios were changed to 2.3 and 1, the corresponding values were: 7.91 nm, 7.80 nm, 7.66 nm respectively. Infrared spectroscopy confirmed the bands corresponding to the vibration of carbonate ions occupying the interlamellar space. Mass losses characteristic of the elimination of hydroxyl and carbonate ions were found in thermogravimetric analyses. It was verified that morphology influences the adsorption of the pesticide as well as the charge density of the brucite-type layers. The samples formed clusters of particles with lamellar shapes. After being calcined, the one that presented a more regular and defined morphology, varying the pH, was synthesized at pH 11. The increase in aluminum content favored a greater removal capacity, due to the mixed oxides, which have a higher charge density.

Keywords: 2,4-D. Mixed oxides. Layered Double Hydroxides. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Classificações de toxicidade de acordo com os padrões da ANVISA.....	20
Figura 2 –	Estrutura do herbicida ácido 2,4-D.....	22
Figura 3 –	Estrutura de um exemplo de herbicida básico, o Paraquat.....	23
Figura 4 –	Estrutura molecular do herbicida não iônico Trifluralin.....	23
Figura 5 –	Estrutura lamelar da hidrotalcita.....	30
Figura 6 –	Representação esquemática da unidade octaédrica da brucita $Mg(OH)_2$ e sua estrutura lamelar.....	31
Figura 7 –	Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita.....	32
Figura 8 –	Representação dos possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares.....	33
Figura 9 –	Fluxogramas das principais etapas de síntese variando a razão molar da síntese....	49
Figura 10 –	Fluxogramas das principais etapas de síntese variando o pH da mistura de síntese.....	50
Figura 11 –	Difratogramas de raios X: HT-7, HT-9 e HT-11.....	58
Figura 12 –	Difratogramas de raios X com destaque para o plano (003) das amostras: HT-7, HT-9 e HT-11.....	59
Figura 13 –	Difratogramas de raios X: HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1.....	62
Figura 14 –	Difratogramas de raios X em relação ao plano (003) de: HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1.....	63
Figura 15 –	Espectro de FTIR-ATR das amostras HT-7, HT-9 e HT-11.....	66
Figura 16 –	Espectro de infravermelho das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1.....	67
Figura 17 –	Isotermas de fisissorção de N_2 das amostras: (a) HT-7; (b) HT-9 e (c) HT-11.....	69
Figura 18 –	Ampliação da Isoterma de fisissorção de N_2 das amostras HT-7, HT-9 e HT-11.....	69
Figura 19 –	Isotermas de fisissorção de N_2 das amostras: (a) HT-2/1; (b) HT-3/1 e (c) HT-4/1.....	71
Figura 20 –	Ampliação das isotermas de fisissorção de N_2 das amostras HT-2/1, HT-3/1 e HT-	

4/1.....	72
Figura 21 – Resultado das análises termogravimétricas das amostras HT-7, HT-9 e HT-11.....	73
Figura 22 – Resultados das perdas de massa (%) em diferentes pH de síntese.....	74
Figura 23 – Resultado das análises termogravimétricas das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1.....	75
Figura 24 – Resultados das perdas de massa (%) em diferentes razões molares de síntese.....	76
Figura 25 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-7.....	77
Figura 26 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-9.....	78
Figura 27 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-11.....	79
Figura 28 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-4/1.....	80
Figura 29 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-3/1.....	81
Figura 30 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-2/1.....	82
Figura 31 – Difractogramas dos óxidos mistos HT-7-cal, HT-9-cal e HT-11-cal.....	83
Figura 32 – Difractogramas dos óxidos mistos HT-4/1-cal, HT-3/1-cal e HT-2/1-cal.....	84
Figura 33 – Espectro de FTIR-ATR das amostras HT-7-cal, HT-9-cal e HT-11-cal.....	86
Figura 34 – Espectro de infravermelho das amostras HT-4/1-cal, HT-3/1-cal e HT-2/1-cal.....	88
Figura 35 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-7-cal.....	88
Figura 36 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-9-cal.....	89
Figura 37 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-11-cal.....	90
Figura 38 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-4/1-cal.....	91
Figura 39 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-3/1-cal.....	92
Figura 40 – Micrografia obtida no MEV da amostra HT-2/1-cal.....	93
Figura 41 – Micrografia obtida no MEV da amostra PuralMg63-cal.....	93
Gráfico 1 – Percentual de remoção 2,4-D em 30 min.....	95
Gráfico 2 – Percentual de remoção 2,4-D em 120 min.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Os dez ingredientes ativos mais vendidos no Brasil.....	26
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do 2,4-D.....	28
Tabela 3 – Exemplos de compostos tipo hidrotalcita.....	34
Tabela 4 – Propriedades físicas do Pural Mg63.....	51
Tabela 5 – Composição química em das amostras HT-7, HT-9 e HT-11 obtida por ICP-OES	56
Tabela 6 – Composição química em das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1 obtida por ICP-OES.....	57
Tabela 7 – Características estruturais das amostras sintetizadas em diferentes pH da mistura..	61
Tabela 8 – Características estruturais das amostras sintetizadas variando a composição química da mistura.....	64
Tabela 9 – Caracterização textural das amostras HT-7, HT-9 e HT-11.....	68
Tabela 10 – Caracterização textural das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1.....	70

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Herbicidas e o meio ambiente	18
1.1.1	<u>Definição</u>	18
1.1.2	<u>Classificação</u>	19
1.1.2.1	Pesticidas.....	19
1.1.2.2	Herbicidas.....	20
1.1.3	<u>Aspectos legais do uso dos herbicidas</u>	24
1.1.4	<u>Panorama histórico dos herbicidas</u>	24
1.1.5	<u>Impactos na saúde humana e ambiental dos herbicidas</u>	26
1.2	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	27
1.3	Hidrotalcitas	29
1.3.1	<u>Breve histórico</u>	29
1.3.2	<u>Estrutura das hidrotalcitas</u>	30
1.3.3	<u>Composição das hidrotalcitas</u>	33
1.3.4	<u>Síntese de coprecipitação</u>	36
1.3.5	<u>Decomposição térmica</u>	37
1.3.6	<u>Aplicações dos HDL's e dos óxidos mistos deles derivados na remoção de herbicidas</u>	38
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
2.1	Reagentes utilizados	48
2.2	Síntese das amostras de hidrotalcita	48
2.3	Hidrotalcita comercial Pural Mg63 Sasol	50
2.4	Tratamento térmico das Hidrotalcitas precursoras	51
2.5	Caracterização físico-química dos materiais estudados	51
2.5.1	<u>Composição química das hidrotalcitas</u>	51
2.5.2	<u>Decomposição térmica (TG/DTG) das hidrotalcitas</u>	52
2.5.3	<u>Difratometria de raios X das hidrotalcitas e óxidos mistos</u>	52
2.5.4	<u>Análise textural das hidrotalcitas</u>	53
2.5.5	<u>Espectroscopia por reflectância total atenuada no infravermelho por transformada de Fourier das hidrotalcitas e óxidos mistos</u>	53

2.5.6	<u>Microscopia eletrônica de varredura das hidrotalcitas e óxidos mistos</u>	54
2.6	Testes de remoção do 2,4-D	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1	Caracterização das hidrotalcitas	56
3.1.1	<u>Composição química</u>	56
3.1.1.1.	Efeito do pH da mistura de síntese.....	56
3.1.1.2	Efeito da variação da razão molar Mg/Al.....	56
3.1.2	<u>Difração de raios X (DRX)</u>	57
3.1.2.1	Efeito do pH da mistura de síntese.....	57
3.1.2.2	Variação química da composição da mistura.....	61
3.1.3	<u>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)</u>	64
3.1.3.1	Efeito do pH da mistura de síntese.....	64
3.1.3.2	Variação da composição química da mistura.....	66
3.1.4	<u>Análise textural</u>	67
3.1.4.1	Efeito do pH da mistura de síntese.....	67
3.1.4.2	Variação da composição química da mistura.....	70
3.1.5	<u>Análise termogravimétrica (ATG)</u>	72
3.1.5.1	Efeito do pH da mistura de síntese.....	72
3.1.5.2	Variação da composição química da mistura de síntese.....	74
3.1.6	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	76
3.1.6.1	Efeito do pH da mistura de síntese.....	76
3.1.6.2	Variação da composição química da mistura.....	79
3.2	Caracterização dos óxidos mistos	82
3.2.1	<u>Difração de raios-X (DRX)</u>	82
3.2.1.1	Variação de pH.....	83
3.2.1.2	Variação de composição.....	84
3.2.2	<u>Espectroscopia no infravermelho</u>	85
3.2.2.1	Variação de pH.....	85
3.2.2.2	Variação de composição.....	86
3.2.3	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	87
3.2.3.1	Variação de pH.....	87
3.3.3.1	Variação de composição.....	89

3.3.3	<u>Óxido misto oriundo de hidrotalcita comercial</u>	92
3.3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	92
3.3	Testes de remoção do 2,4-D	93
	CONCLUSÕES	97
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A – Quantidades dos reagentes em relação a síntese.....	106
	APÊNDICE B – Determinação do comprimento de onda utilizado na análise UV.....	107
	APÊNDICE C – Exemplo de curva padrão obtida na análise UV.....	108
	APÊNDICE D - Dados utilizados e calculados para análise DRX.....	110
	APÊNDICE E – Informações experimentais para a remoção do 2,4-D.....	111

INTRODUÇÃO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um defensivo agrícola amplamente utilizado devido ao seu baixo custo e boa seletividade para controle das ervas daninhas de folhas largas que infestam o plantio de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, soja e trigo. Seu uso extensivo e baixa biodegradabilidade tem tido como consequência a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (CALISTO, J. S. et al. 2019). Atualmente, um outro problema associado ao uso deste herbicida relaciona-se ao seu espalhamento por cultivos sensíveis¹ próximas, resultantes de uma aplicação incorreta.

Como maneira de reduzir tais impactos ambientais, existem pesquisas que apontam para o uso de adsorventes seletivos como os óxidos mistos provenientes da calcinação dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) para remoção dessa substância de efluentes aquosos ou como agentes que permitam sua liberação de forma controlada no ambiente. (CHAPARADZA, H. J. M., 2011). Estes materiais, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo (CAVANI, F. et al, 1991).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) possuem estruturas em camadas contendo ânions de compensação no espaço interlamelar. As camadas podem ser visualizadas a partir da brucita (hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$), na qual o Mg está rodeado octaédricamente por seis oxigênios sob a forma de íons hidróxido. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas formando lamelas ou camadas bidimensionais infinitas. As hidrotalcitas são hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio com estrutura lamelar e que pertencem a uma ampla classe de argilas aniônicas. Nos HDLs de Mg e Al alguns cátions Mg^{2+} são substituídos pelos cátions Al^{3+} resultando em uma camada bidimensional infinita de hidróxido de magnésio/alumínio em coordenação octaédrica, apresentando uma carga positiva por cada cátion de alumínio presente. A neutralidade elétrica desta estrutura é conseguida pela presença dos ânions de compensação localizados no espaço entre as camadas junto com moléculas de água. (CREPALDI, E. L. et al, 1998).

Ao serem calcinados os HDLs originam óxidos mistos que apresentam diversas propriedades, tais como: alta área específica; grande estabilidade térmica, propriedades

¹ “Cultivos Sensíveis são aqueles que quando expostos aos agrotóxicos do grupo das Auxinas Sintéticas apresentam sintomas de fitotoxicidade, tais como: macieira, videira, oliveira, nogueira pecãn, erva-mate, tomate e hortaliças”. Tutorial de cadastro de cultivos sensíveis. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/propriedade-com-cultivos-sensiveis-herbicidas-hormonais>>. Acesso em 20 out 2022.

básicas, obtenção de mistura de óxidos mistos metálicos e efeito memória (PEREIRA, P. M., 2016).

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a remoção do 2,4 - D de amostras aquosas a partir da adsorção pelos óxidos mistos de Mg e Al oriundos das hidrotalcitas sintetizadas. De maneira mais específica, o presente estudo buscou entender a influência do pH da síntese (7, 9 e 11) e como ele é capaz de afetar a estrutura e as características físico-químicas da fase Mg/Al-hidrotalcita. Além disso, visou também a investigação da influência do teor de Al sobre a estrutura e a morfologia dos HDL preparados com diferentes razões molares Mg/Al. Por fim, buscou determinar a relação entre a estrutura e as propriedades dos HDLs e dos óxidos mistos sintetizados e suas capacidades de remoção do 2,4-D.

Para tanto, foram sintetizados Mg/Al-HDLs usando o método de coprecipitação pela adição simultânea de duas soluções, uma contendo os nitratos dos metais (Mg e Al) e outra contendo o agente precipitante (NaOH e Na₂CO₃). Os materiais obtidos foram analisados por espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), fisissorção de N₂, difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho com transformada de Fourier com (FTIR-ATR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes materiais foram tratados termicamente a 450°C, sob atmosfera estática, para obtenção dos óxidos mistos correspondentes. Estes foram caracterizados por DRX, FTIR-ATR e MEV.

Tanto os HDLs quanto os óxidos mistos deles derivados foram testados como adsorventes para remoção do 2,4-D de amostras aquosas. Os resultados mostraram que os HDLs apresentaram baixa eficiência para a remoção do defensivo agrícola, ao contrário do observado para os óxidos mistos.

Apesar das sínteses variando o pH ou a razão molar Mg/Al dos materiais sintetizados não terem exercido influência na adsorção, elas foram capazes de produzir estruturas e morfologias distintas entre os materiais. No entanto, ao serem calcinados, os resultados comprovaram que os óxidos mistos foram eficientes para a remoção do herbicida, devido ao fato de terem sido alteradas, após calcinação, as morfologias originárias.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Herbicidas e o meio ambiente

1.1.1 Definição

A palavra “agrotóxico” possui origem grega: “ágros” (campo) e “toxicon” (veneno) e passou a ser empregada no Brasil a partir do trabalho de PASCHOAL, A. D. (1979). Anteriormente, nos campos científico e etimológico brasileiro, eram utilizadas expressões como pesticida, praguicida, defensivo agrícola e biocida, enquanto popularmente o termo “veneno” era mais comum.

Encontra-se na Lei Federal nº 7.802 de 11 de julho de 1989, alterada pela Lei Federal nº 9.974, de 06 de junho de 2000, e regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, modificado pelo Decreto nº 5.549, de 22 de setembro de 2005, a definição dos “agrotóxicos e afins” como:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

No entanto, em outros países do mundo, é mais utilizada a expressão “pesticida” do latim *pestis* (a doença) e *cida* (o que mata), como observado nos países francófonos (pesticides) e de língua inglesa (pesticides). O termo “praguicida” oriundo do latim *plaga* (a praga) e *cida* (o que mata) é adotado nos países de língua espanhola (plaguicida). A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2020), utiliza o termo pesticida e os define como:

Compostos químicos usados para matar pragas, incluindo insetos, roedores, fungos e plantas indesejadas (ervas daninhas). Os pesticidas são usados na saúde pública para matar vetores de doenças, como mosquitos, e na agricultura, para matar pragas que danificam as plantações. (WHO, 2020)

Boa parte dessas substâncias utilizadas no Brasil está em conformidade com normas, estudos e referências internacionais adotadas em países da Europa, Estados Unidos e China. (BRASIL, 2020)

1.1.2 Classificação

Neste tópico serão abordadas as classificações dos pesticidas e, posteriormente, de maneira mais específica, dos herbicidas.

1.1.2.1 Pesticidas

a) Quanto ao grau de toxicidade:

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, definiu em 2019, a seguinte classificação com base no grau de toxicidade estabelecido pelos padrões do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals – GHS) (Figura 1). Essa harmonização está em concordância com os países da União Europeia e da Ásia, entre outros, de maneira a concretizar a comercialização de produtos nacionais no exterior.

Figura 1 - Classificações de toxicidade de acordo com os padrões da ANVISA

	CATEGORIA 1	CATEGORIA 2	CATEGORIA 3	CATEGORIA 4	CATEGORIA 5	NÃO CLASSIFICADO
	EXTREMAMENTE TÓXICO	ALTAMENTE TÓXICO	MODERAMENTE TÓXICO	POUCO TÓXICO	IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
COR DA FAIXA	Vermelho	Vermelho	Amarelo	Azul	Azul	Verde

Fonte: ASCOM/ANVISA, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201>. Acesso em: 02 jan. 2019

b) Quanto à finalidade

É importante destacar que, segundo a OMS e a United Nations Environment Programme (WHO-UNEP, 2006), esses produtos podem ser classificados quanto a sua finalidade como: inseticidas, que eliminam insetos; fungicidas, que eliminam fungos, herbicidas, que eliminam ervas daninhas; acaricidas, que eliminam ácaros, entre outros.

De maneira mais aprofundada, nesta dissertação o foco é somente em relação aos herbicidas. Sendo assim, é de suma importância as formas de classificar essas substâncias.

1.1.2.2 Herbicidas

Quanto aos herbicidas, estes podem ser classificados de diferentes formas. Pode-se destacar: a variedade de ação, a seletividade, a época de aplicação, a estrutura química e, por fim, o caráter iônico.

A variedade de ação está relacionada com o tipo de planta que o herbicida controla podendo ser de folhas largas (eudicotiledôneas) ou estreitas (monocotiledôneas). No que tange à seletividade, são chamados de seletivos quando agem em determinada espécie de

interesse sem prejudicar as demais plantas. Ou podem ser chamados de não seletivos, quando são capazes de extinguir as plantas mesmo se aplicados em doses recomendadas. (Carvalho, L.B., 2013)

Este mesmo autor relata que para a época de aplicação, os herbicidas podem ser classificados em pré emergência ou pós emergência das ervas daninhas. O primeiro trata-se dos aplicados no solo diretamente, antes da emergência das ervas daninhas, e em geral são voláteis. O segundo é usado para dessecar as plantas invasoras ou as coberturas vegetais. Tanto o primeiro quanto o segundo são aplicados anteriormente ao plantio da cultura principal.

Diversas fontes classificam os herbicidas de acordo com os grupos químicos. De acordo com a Organização Pan-Americana de Saúde, OPAS, podem ser agrupados como derivados de ácido fenoxiacético, glicina, organoclorados, além de dinitrofenóis. Por outro lado, VAZZOLER, F.S.D. (2017) propôs a classificação nos seguintes grupos: organoclorados, derivados do ácido fenoxiacético, ureias substituídas e triazinas.

a) Herbicidas iônicos

De acordo com a constante de equilíbrio de ionização que relaciona a possibilidade dos herbicidas se ionizarem em diferentes valores de pH, estes podem ser classificados em:

a.1) Herbicidas ácidos:

Os herbicidas ácidos possuem a capacidade de doar um próton e formar íons com carga negativa. Além disso, quanto maior for seu pKa, mais fraca é a força ácida do herbicida e, menor a probabilidade do herbicida assumir a forma aniônica.

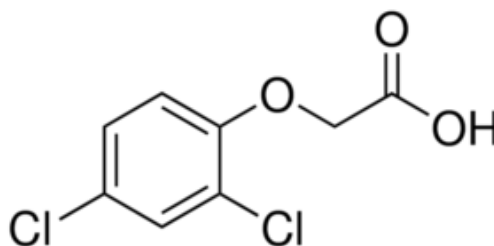
Em relação ao pH da solução do solo caso ele seja:

- Menor que o pKa do herbicida: a concentração na forma não-dissociada (molecular) será maior que da forma dissociada (aniônica).
- Maior que o pKa do herbicida: a concentração da forma não dissociada (molecular) será menor que da forma dissociada (aniônica).
- Igual ao pKa do herbicida: as concentrações serão iguais nas formas dissociada (aniônica) e não dissociada (molecular).

Ressaltando que quando o herbicida se apresentar na forma aniônica ou dissociada, ele terá maior probabilidade de ser transportado livremente através da solução do solo, exceto quando ocorrerem reações de complexação. (OLIVEIRA, M. F. D; BRIGHENTI, A. M, 2011).

Os herbicidas ácidos compõem uma classe de pesticidas usados no controle das ervas daninhas (SANCHEZ-BRUNETE et al., 1994 apud AMARANTE, O. P., Jr. et al., 2002). Esses herbicidas caracterizam-se por serem persistentes no solo e água por causa da baixa degradação biológica e, assim, possuem longa atividade nesses sistemas. A classe dos ácidos fenoxiacéticos apresenta persistência de aproximadamente 2 semanas, sendo degradados facilmente pela água, ação solar e microrganismos. (KAMRIN, 1999, p.299-309 apud AMARANTE, O. P., Jr. et al., 2002). Um exemplo desta classe é o 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxiacético) que é o foco de estudo desta dissertação. A sua estrutura é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura do herbicida ácido 2,4-D



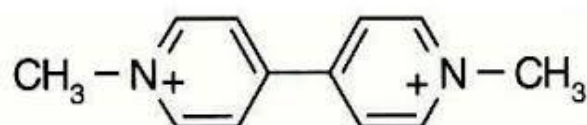
Fonte: MERCK, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Disponível em: <
https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/d7299?gclid=EAIaIQobChMI543Ow_e1-gIVOBXUAR2BYQGOEAAAYASAAEgI12PD_BwE&gclidsrc=aw.ds>. Acesso em: 27 set. 2022

a.2) Herbicidas básicos:

Os herbicidas básicos são capazes de receber um próton e formar íons com carga positiva (Figura 3). Uma vez que usualmente são associados valores de pKa para herbicidas ácidos ou básicos, então é importante considerar que quando a espécie química se encontra na forma catiônica ela é um ácido conjugado do herbicida básico. Desta maneira, será utilizada a notação de pKa para os herbicidas básicos e quanto maior for o pKb menor será o valor de pKa. Em relação ao pH da solução do solo caso ele seja:

- Menor que o pKa do herbicida: a concentração da forma catiônica será maior do que a da forma molecular.
- Maior que o pKa do herbicida: a concentração da forma molecular será maior que da forma catiônica.
 - Igual ao pKa do herbicida: as concentrações das formas não-dissociada (molecular ou neutra) e associada (catiônica ou protonada) são iguais. (OLIVEIRA, M. F. D; BRIGHENTI, A. M, 2011)

Figura 3 - Estrutura de um exemplo de herbicida básico, o Paraquat

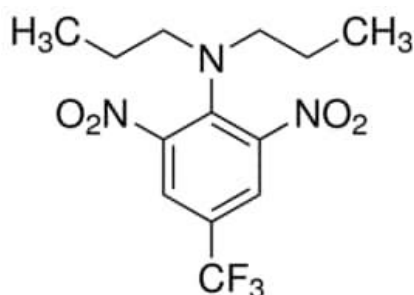


Fonte: SERRA et al., 2003.

b) Herbicidas não iônicos

Os herbicidas não iônicos são considerados aqueles que são capazes de doar e nem de receber prótons em solução e, desta maneira, permanecem em sua forma molecular na solução. A estrutura a seguir é do pesticida trifluralin (Figura 4), que é um exemplo de herbicida não iônico. (OLIVEIRA, M. F. D; BRIGHENTI, A. M, 2011)

Figura 4 - Estrutura molecular do herbicida não iônico Trifluralin



Fonte: Merck. Trifluralin. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/trifluralin335281582098?gclid=EAIaIQobChMI5cKf1Jy6-gIVpINaBR229gJEAAYASAAEgLzjvD_BwE&gclsrc=aw.ds. Acesso em: 27 de set de 2022

1.1.3 Aspectos legais do uso dos herbicidas

No Brasil, o órgão responsável pelo registro dos agrotóxicos é a ANVISA. Porém, antes de serem registrados, eles devem passar pelo Ministério da Agricultura para que sejam avaliados e aprovados em relação à eficiência agrônômica. A ANVISA e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (Ibama) também realizam, respectivamente, a verificação dos impactos à saúde humana e ao meio ambiente. (BRASIL, 2020)

Somado a isto, segundo o Art. 19 da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989:

O Poder Executivo desenvolverá ações de instrução, divulgação e esclarecimento, que estimulem o uso seguro e eficaz dos agrotóxicos, seus componentes e afins, com o objetivo de reduzir os efeitos prejudiciais para os seres humanos e o meio ambiente e de prevenir acidentes decorrentes de sua utilização imprópria.

Dependendo das condições agrônômicas de cada país há uma diretriz contendo o registro dos seus produtos, que depende das pragas existentes no território e nos cultivos cultivadas. O Brasil emprega a maioria dos defensivos utilizados na Europa, Estados Unidos e na China considerando as normas e demais referências internacionais. (BRASIL, 2020). Pode-se citar, por exemplo, a Food and Agriculture Organization, FAO, que estabelece normas para alimentação segura juntamente com a OMS.

1.1.4 Panorama histórico dos herbicidas

Do ponto de vista cronológico podem ser identificados seis momentos evolutivos no controle de plantas daninhas. (HAY, 1974 apud VATS, S., 2015). O primeiro, em 10000 a.C., associado ao costume de remover as ervas daninhas manualmente. O segundo, em aproximadamente 6000 a.C., relacionado à utilização de ferramentas para cultivo da terra e destruição das ervas daninhas. Mais tarde, pode ser identificado o terceiro momento, em 1000 a.C., no qual bois e cavalos eram usados para puxar estas ferramentas.

Já o quarto momento foi relacionado ao uso de sais de cobre, de rocha, arsênio, entre outros como forma de exterminar as ervas daninhas, sejam elas dos jardins, das vias férreas ou

dos pátios de madeira, porém o uso destas substâncias tornava o solo tóxico para as plantas. Somente em 1900 foram realizados estudos em relação a herbicidas seletivos às ervas daninhas, como, por exemplo, substâncias inorgânicas e soluções de sais de cobre que agiam de maneira seletiva sobre as ervas daninhas de folhas largas em plantações de cereais. (KLINGMAN et al. 1982 apud VATS, S., 2015)

O quarto e quinto momento ocorreram em 1920 e 1930 onde houve, respectivamente, a utilização de ferramentas como capinadeiras, pás, enxadas rotativas, entre outros e o controle biológico, associado à descoberta da função dos reguladores de crescimento. Posteriormente, em 1941, Pokorny sintetizou o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). No sexto momento (1947) destaca-se o controle químico, no qual houve o avanço comercial de outros herbicidas além do 2,4-D. (RAO, 2000 apud VATS, S., 2015).

Uma das razões para a produção dos herbicidas consistia no fato de que tais substâncias poderiam garantir a produção dos alimentos e diminuir a fome em locais que tinham a agricultura como base da economia, como África, Ásia e América Latina. Destaca-se, também, o emprego do 2,4-D como arma química na Guerra do Vietnã, de 1962 a 1971, como componente do desfolhante chamado de Agente Laranja. (CARVALHO et al, 2011). Tal substância era pulverizada de aeronaves voando baixo e consistia em quantidades aproximadamente iguais dos ésteres butílicos não purificados do 2,4-D e do ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5- T). O objetivo era destruir vegetações que serviam de esconderijo para os soldados inimigos e também destruir cultivos que pudessem alimentá-los. (THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019).

As mudanças principais na agricultura em âmbito mundial foram oriundas da chamada Revolução Verde, iniciada após a Segunda Guerra Mundial, prosseguindo para as tecnologias mais recentes no campo, nas agroindústrias e na globalização econômica. (NUNES, S. P., 2007). Tais tecnologias ocasionaram a substituição da mão de obra humana e animal pelo uso de máquinas e equipamentos, além da utilização de sementes selecionadas com o objetivo de se obter maior produtividade e, mais recentemente, a adoção das sementes transgênicas. (BORSOI, A. et al, 2014)

Atualmente, o consumo no Brasil sofre influência devido aos períodos de safra ao longo do ano. Além disso, por conta do clima tropical, não há quebras nos ciclos de reprodução, diferentemente das regiões de clima temperado em que as pragas são cessadas. Por esta razão, o controle de pragas é realizado mesmo em períodos de safras de inverno. (BRASIL, 2020)

A análise dos dados do Boletim do IBAMA de 2018 associada aos dados atualizados em 2019 revelou que entre os dez pesticidas mais vendidos no Brasil destacam-se o Glifosato e o 2,4-D, sendo este último objeto de estudo desta dissertação. Estes dados são apresentados na Tabela 1, cujos valores são fornecidos em termos de toneladas de ingrediente ativo (IA)

Tabela 1 - Os dez ingredientes ativos mais vendidos no Brasil

Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	195.056,02	1º
2,4-D	48.921,25	2º
Mancozebe	40.549,92	3º
Atrazina	28.799,34	4º
Acefato	24.656,79	5º
Dicloreto de paraquate	13.199,97	6º
Enxofre	10.409,69	7º
Imidacloprido	10.021,22	8º
Óleo mineral	9.112,53	9º
Oxicloreto de cobre	8.018,65	10º

Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registradas de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

1.1.5 Impactos na saúde humana e ambiental dos herbicidas

Deseja-se que os herbicidas sejam eliminados rapidamente no ambiente ao serem utilizados em ecossistemas agrícolas. Contudo, seu uso excessivo pode ocasionar impactos tanto à saúde humana como ao meio ambiente. Isto porque nem todo o produto é degradado completamente e depende de fatores externos como temperatura, umidade, tipo de solo, método de aplicação, entre outros. (VARGAS, L., 2008)

Dependendo das condições ambientais e das propriedades físicas e químicas dos pesticidas, o escoamento superficial ocasionará a perda de 5% do produto, a lixiviação de cerca de 1% e a volatilização de 40% a 80%. Portanto, é muito importante entender essas vias ao estudar o movimento de pesticidas no ambiente, porque após a aplicação, o produto será

distribuído em vários compartimentos do ecossistema, sendo necessário prever e monitorar seu comportamento e destino no meio ambiente (PLIMMER 1992 apud VARGAS, L., 2008)

O destino dos agrotóxicos no ambiente é influenciado pelas suas propriedades físico-químicas bem como pela quantidade e a frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente, além das condições meteorológicas. As condições de aplicação dos herbicidas são alteradas de acordo com o produto e com seus fatores relacionados, assim são processos de previsão complexa. Todavia, alguns são conhecidos e descritos, como por exemplo a retenção, a transformação e o transporte. Permitem, dessa maneira, antever de que forma o produto irá se comportar ao interagir com as partículas do solo e com outros componentes, além de sua velocidade de evaporação, solubilidade em água e bioacumulação

Além disso, os defensivos agrícolas podem afetar e contaminar a qualidade da água, do ar, a produtividade e a qualidade final dos alimentos de origem animal e vegetal, de maneira a torná-los impróprios para o consumo (BORSOI, A. et al,2014) sendo que em 2019 a OMS chegou a relatar casos de morte devido ao consumo de agrotóxicos. De acordo com esse órgão, o efeito não se dá somente sobre quem trabalha de forma direta com os agrotóxicos, na manipulação e aplicação, como também sobre toda a população, através do consumo de alimentos e água contaminados. (INCA,2020)

Ademais, a ONU alertou sobre os perigos dos agrotóxicos para a saúde humana e para o meio ambiente. Especialistas no assunto destacam que a exposição crônica aos agrotóxicos tem sido ligada ao aparecimento de câncer, das doenças de Alzheimer e de Parkinson, de distúrbios hormonais, além de esterilidade. No caso dos agricultores e da vizinhança no entorno da plantação esse efeito é agravado, principalmente em mulheres grávidas e crianças. (ONU, 2020)

1.2 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O 2,4-D é um dos herbicidas mais conhecidos e comercializados no mundo. No Brasil, em relação à agricultura, o 2,4-D é comercializado como sais de amina e é utilizado durante o pré e o pós emergência das plantas infestantes das cultivos de arroz, aveia, café, cana-de-

açúcar, centeio, cevada, milho, soja e trigo. Nas áreas não agrícolas, não florestais e não urbanas, o 2,4-D é aplicado ao longo de rodovias e ferrovias, por exemplo (ANVISA, 2020).

O 2,4-D é do tipo de herbicida aniônico apresentando solubilidade em água e valor de pKa entre 2,6 a 2,8 (VIEIRA, E. M. et al., 1999; SPADOTTO, C. A. et al, 2003). Além disso, é estável no ambiente e pouco biodegradável (XI, Y et al., 2010.). A Tabela 2 cita as algumas propriedades físico-químicas da substância:

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do 2,4-D

Fórmula molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Massa molar	221 g/mol
Ponto de ebulição	Muito alto
Ponto de fusão	136°C-141°C
Densidade	1,563 A 20°C (sólido)
Aparência	Sólido branco a castanho; sem odor; mais denso que a água.

Fonte: Ficha de informação de Produto Químico. Disponível em: <https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C3%81CIDO%202,4%20-%20DICLOROFENOXIAC%C3%89TICO>. Acesso em 10 dez 2020.

Quando o herbicida é aplicado nas plantas daninhas pode ser capaz de provocar o crescimento desordenado dos tecidos do interior do vegetal e, por consequência, enrolar o caule, promover a queda das folhas, romper as células devido à falta de nutrientes levando assim à morte (VIDAL, R. A et al., 2001). No entanto, é capaz de provocar não somente consequências para a planta daninha, mas também para outros cultivos, corpos hídricos e demais seres vivos que possam estar expostos (TAYEB, W. et al, 2010).

O 2,4-D é extremamente tóxico classificado como de Classe I de acordo com a Anvisa e mostrado pela Figura 1. Alguns autores relatam que ele pode provocar câncer. Além de se apresentar na maior parte do tempo de forma aniônica e pouco biodegradável, sendo estável no meio ambiente. (XI, Y et al., 2010.). Inclusive, os tipos de herbicidas do tipo aniônico, como o 2,4-D, não são fortemente retidos e podem se mover de maneira rápida nos solos contaminando as águas superficiais e subterrâneas. (BAKHTIARY, S. et al., 2013). Por isso seu uso indiscriminado pode ocasionar sérios riscos ao meio ambiente e ao homem.

Como medida de prevenção dos contaminantes, o Brasil através da Portaria n°518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004 estabeleceu o valor máximo de 30 µg/L como

sendo adequável para o 2,4-D em água potável (BRASIL, 2004). A ANVISA em 2020 classificou o 2,4-D em relação a toxicidade como classe 1, conforme indicado pela classificação da Figura 1. Além disso, ao avaliar o risco ocupacional oriundo deste agrotóxico determinou diversas medidas de mitigação dos riscos. Um destes exemplos é o uso de equipamentos de proteção individual (EPI). Para os residentes e transeuntes próximos as áreas de aplicação do agrotóxico 2,4-D, bordaduras de 10 metros no mínimo entre a plantação e áreas com povoações.

1.3 Hidrotalcitas

As argilas estão entre os minerais mais comuns na superfície da Terra e são usadas pelo homem durante muitos anos. Há 25 mil anos, os povos primitivos da Europa e da Ásia usavam argilas para produzir objetos de cerâmica. De mais a mais, as argilas podem ser usadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisador, trocadores de íons etc., dependendo de suas propriedades específicas (FLANIGEN, Edith M et al., 1991. apud VACCARI, A., 1999; CREPALDI, E. L. et al, 1998)

As argilas podem ser catiônicas ou aniônicas. A primeira apresenta camadas de alumino-silicato com carga negativa, que têm cátions no espaço intercamadas para equilibrar a carga. A segunda, camadas de hidróxido de metal carregadas positivamente com ânions de equilíbrio e moléculas de água localizadas intersticialmente (CREPALDI, E. L. et al, 1998). Nesta dissertação, o foco será das argilas aniônicas do tipo hidrotalcita.

1.3.1 Breve histórico

As hidrotalcitas podem ser encontradas na natureza sob a forma de placas foliadas e contorcidas e/ou de massas fibrosas. Trata-se de um mineral com aspecto de pó branco que foi descoberto próximo de 1842 na Suécia. Paralelamente, outros materiais foram encontrados na natureza, como o hidroxicarbonato misto de magnésio e ferro, denominado de piroaurita, que

apresenta a características estruturais parecidas com as da hidrotalcita. (CAVANI, F. et al, 1991).

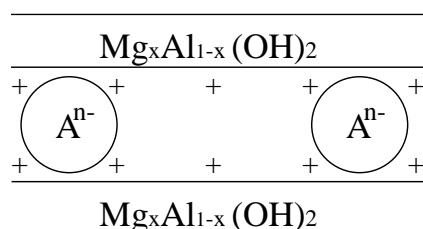
Além disso, pode-se citar os trabalhos de FEITKNECHT, em 1942, e do professor E. MANESSE da Universidade de Florença na Itália. O primeiro descreveu a síntese de compostos com estrutura chamadas de "Doppelschichtstrukturen" (estruturas de folhas duplas) com a hipótese de que a estrutura seria de camadas intercaladas de hidróxido. (FEITKNECHT, W., 1942 apud CAVANI, F. et al, 1991). No entanto, essa hipótese foi descartada anos mais tarde com base na análise por difratometria de raios X de um único cristal, a qual mostrou que todos os cátions estavam localizados na mesma camada, com os ânions e as moléculas de água localizados na região intercamada. (VACCARI, A., 1999)

O segundo trabalho foi o primeiro a apresentar uma fórmula empírica para a hidrotalcita: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, além de ser o primeiro a constatar que o íon carbonato exerce influência na estrutura desses materiais. A ideia apresentada, que perdurou durante anos, era de que estes minerais eram hidróxidos mistos. (E. MANASSE, 1915 apud CAVANI, F. et al, 1991)

1.3.2 Estrutura das hidrotalcitas

As hidrotalcitas são hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio com estrutura lamelar pertencentes a uma grande classe de argilas aniônicas também chamadas de hidróxidos duplos lamelares (HDL). A estrutura lamelar destes materiais pode ser assim esquematizada conforme a Figura 5, a seguir.

Figura 5 - Estrutura lamelar da hidrotalcita



Fonte: PÉREZ, C. N. et al, 2001.

Sendo: A o ânion de compensação.

Os hidróxidos duplos com estrutura em camadas (HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares) contendo ânions de compensação no espaço interlamelar, também chamados “compostos do tipo hidrotalcita” apresentam fórmula geral: (CREPALDI, E. L. et al, 1998; BRAVO-SUAREZ, J. J. et al., 2004)

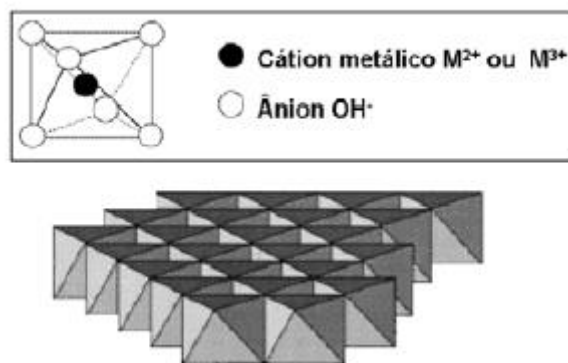


onde:

- M^{2+} : corresponde a cátions bivalentes, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc.
- M^{3+} : corresponde a cátions trivalentes, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.
- A^{m-} : corresponde aos ânions de compensação, OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}
- n: teor de água interlamelar

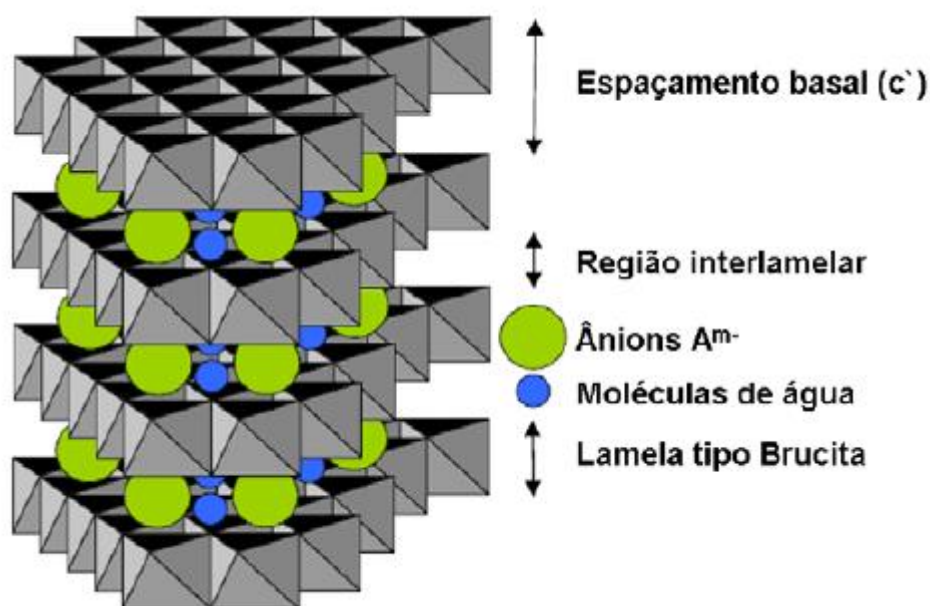
A estrutura das hidrotalcitas pode ser visualizada a partir da brucita (hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$), na qual o Mg está rodeado octaédricamente por seis oxigênios sob a forma de íons hidróxido. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas formando lamelas ou camadas bidimensionais infinitas e eletricamente neutras, empilhadas face a face e mantidas unidas por ligações de hidrogênio (Figuras 6 e 7).

Figura 6 - Representação esquemática da unidade octaédrica da brucita $Mg(OH)_2$ e sua estrutura lamelar



Fonte: REIS, M. J., 2009 (adaptado)

Figura 7 -Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita

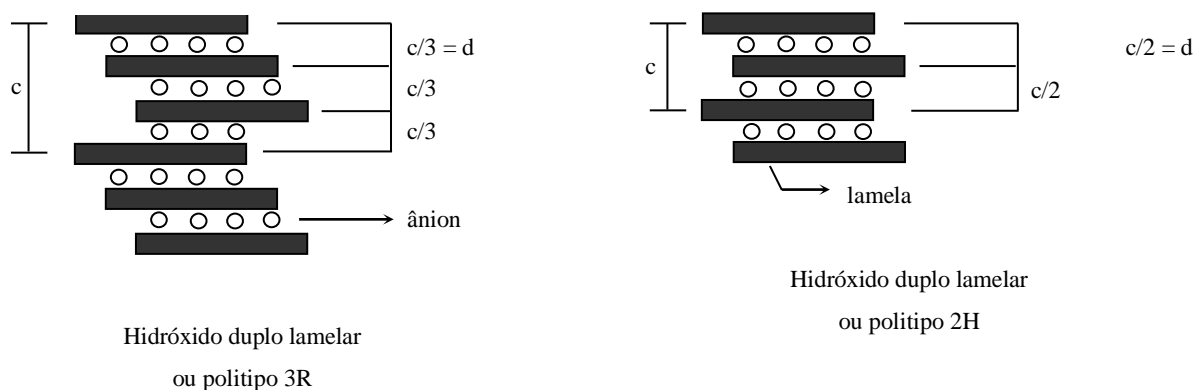


Fonte: REIS, M. J., 2009 (adaptado)

Ao substituir alguns dos cátions Mg^{2+} por Al^{3+} , os quais possuem raios de tamanhos similares iguais a 0,066 nm e 0,051 nm, respectivamente, é formada a hidrotalcita natural com estrutura $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot H_2O$. Além disso, este material formado possui camadas bidimensionais infinitas de hidróxido de Mg e Al e uma carga positiva associada a cada cátion de Al. A neutralidade de elétrons é assegurada por meio dos ânions de compensação que podem ser encontrados nos espaços entre as lamelas junto com as moléculas de água (VELU, S et al., 1994).

AMINOFF e BROOME (AMINOFF et al., 1930 apud CAVANI, F. et al, 1991), a partir de pesquisas envolvendo raios X, foram capazes de identificar a existência de dois tipos de empilhamento de lamelas e camadas de octaedros para cada composição química dos HDL chamados de politipos. O primeiro corresponde a uma cela unitária romboédrica formada pelo empilhamento de três unidades (3R) ($a = 0,3054$ nm e $c = 2,281$ nm), enquanto o segundo diz respeito a uma cela unitária hexagonal formada pelo empilhamento de 2 unidades (2H) ($a = 0,310$ nm e $c = 1,56$ nm) (VACCARI, A., 1999; BELLOTTO, M. et al., 1996). A Figura 8 permite visualizar essas sequências de empilhamento.

Figura 8 - Representação dos possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares



Fonte: CREPALDI, E. L. et al, 1998

No caso da hidrotalcita, ela possui estrutura cristalina do tipo 3R e ao realizar o refinamento desta estrutura é possível obter seus parâmetros de cela unitária correspondentes a a e c . O primeiro depende da natureza dos cátions que formam as lamelas e o segundo do tamanho dos ânions de compensação nas interlamelas. Além disso, $c=3c'$ e c' equivale a espessura de uma camada bidimensional infinita e de uma interlamela de acordo com PAUSCH, I. et al. (1986), sendo o raio iônico do Al^{3+} ligeiramente menor do que o do cátion Mg^{2+} , o valor de a é dependente da razão $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$. Ainda segundo estes mesmos autores, o parâmetro a diminui 0,314 nm (valor de brucita pura) a 0,3043 nm para x próximos de 0,30.

1.3.3 Composição das hidrotalcitas

A composição das hidrotalcitas pode ser modificada a medida em que são variados os seguintes fatores: natureza dos cátions bivalentes e trivalentes; razão molar $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})$, chamada de “ x ”, que pode assumir diferentes valores na faixa $0,20 \leq x \leq 0,33$, segundo Cavani, F. et al, 1991, além dos tipos de ânions de compensação e o teor de água interlamelar (valor de n). A seguir serão discutidos cada fator individualmente.

a) Natureza dos cátions divalentes e trivalentes

Inicialmente, todos os cátions divalentes ou trivalentes que possuem um raio iônico semelhante ao dos íons Mg^{2+} poderiam ser acomodados nos sítios octaédricos nas folhas do tipo brucita e formar compostos do tipo hidrotalcita (VACCARI, A., 1999). Grande parte dos hidróxidos duplos lamelares conhecidos, apresentam cátions com raio iônico entre 0,50 e 0,74 Å. Entretanto, os cátions com raio iônico muito diferente não tendem a formar um hidróxido duplo lamelar, mas hidróxidos simples. (CREPALDI, E. L. et al, 1998).

A Tabela 3 apresenta exemplos de alguns nomes dos compostos do tipo hidrotalcita com diferentes cátions e simetrias.

Tabela 3 - Exemplos de compostos tipo hidrotalcita

Nome	Fórmula	Parâmetros de cela		Simetria
		a (nm)	c (nm)	
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3054	2,281	3R
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	0,3109	2,341	3R
Sjögrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	0,3113	1,561	2H
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	2,34	3R
Barbertonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H
Takovita	$Ni_6Cr_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	0,3025	2,259	3R
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	0,3046	2,292	3R
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3081	2,305	3R

Fonte: VACCARI, A., 1999

b) Valor de x (razão $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$)

A composição, em função dos cátions presentes, é expressa pela fração x. No caso da hidrotalcita, $x = Al^{3+}/(Al^{3+}+Mg^{2+})$. Quando a composição inicial da suspensão contém apenas magnésio a fase brucita ($Mg(OH)_2$) é obtida, porém quando possui apenas alumínio, obtém-se uma mistura das fases gibsitita ($Al(OH)_3$) e bohemita ($AlO(OH)$). Soluções contendo ambos os cátions, na faixa de x entre 0,17 e 0,33, conduzem à formação de hidrotalcitas puras, isto é, sem que se detecte a formação de outras fases. Nestas situações, os íons Al^{3+} presentes na

camada de hidróxido permanecem afastados uns dos outros, devido a repulsão das cargas positivas.

Outras fases podem ser encontradas quando o valor de x for maior ou menor que a faixa citada anteriormente. Por exemplo, quando x estiver acima de 0,33 o número de átomos de Al vizinhos aumenta e são conduzidos à formação de bohemita (γ -AlO(OH)) e/ou gibbsite (Al(OH)_3). Existem casos na literatura de formação de hidrotalcita pura, porém pode ser provável que tenha ocorrido a formação de Al(OH)_3 amorfo que não é possível de ser caracterizado por DRX. (ROSS, G. J. et al, 1967)

Quando x estiver abaixo de 0,17 uma alta densidade de átomos de magnésio octaédricos na camada de hidróxido age como núcleo para formar hidromagnesita, $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Por fim, valores de x menores que 0,105 levam à formação de uma mistura de hidromagnesita e hidróxido de magnésio ($4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2$ e Mg(OH)_2) (CAVANI, F. et al, 1991).

c) Natureza do ânion.

Uma ampla gama de ânions podem ser empregados e não existe quase nenhuma limitação salvo nos casos em que há formação de complexos estáveis com o cátion presente. Durante a preparação dos compostos podem haver problemas com ânions diferentes do carbonato, por ele ser o ânion preferencial e por causa de problemas de contaminação ocasionados pela presença de CO_2 presente na solução aquosa. Outro aspecto que exige atenção é em relação ao pH durante a síntese, pois pode haver instabilidade dos ânions na faixa de pH 2 (VACCARI, A., 1999).

Os ânions interlamelares possuem mobilidade livre assim como a água e podem romper ou formar novas ligações. Suas cargas variam de -1 a -3 e dentre eles são possíveis de existir:

- Ânions inorgânicos: fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, clorato, nitrato, iodato, hidróxido, carbonato, sulfato, cromato, etc.

- Ânions orgânicos: adipato, oxalato, succinato, etc.

É importante ressaltar que o tamanho do ânion assim como a orientação, a estabilidade e a sua carga são importantes para determinar o espaçamento interlamelar. Além disso, a

presença da água também é de suma importância, em alguns casos, para tal determinação (CAVANI, F. et al, 1991).

d) Teor de água interlamelar (valor de n).

As moléculas de água se encontram na região interlamelar das hidrotalcitas preenchendo sítios não ocupados por ânions. A quantificação da água é realizada por meio da análise termogravimétrica (ATG/ATD), estando relacionada à perda de massa endotérmica observada entre 100-200 °C (CAVANI, F. et al, 1991).

1.3.4 Síntese de coprecipitação

O método de coprecipitação também é chamado de sal-base é o mais empregado para a síntese de hidrotalcitas. Os compostos podem ser representados pela fórmula 1 apresentada anteriormente.

Existem duas formas de ser realizado: a pH variável (crescente ou decrescente) ou a pH constante (SILVA, L. P. R, 2014; REIS, M. J., 2009). O primeiro caso, baseia-se na adição uma solução contendo os sais dos cátions metálicos divalente ou trivalente sobre solução alcalina possuindo hidróxido além do ânion que será intercalado. Além disso, devem ser controlados seus parâmetros tais como: a velocidade de agitação (geralmente forte) e de adição, as concentrações adicionadas dos reagentes e a temperatura (normalmente é realizada a temperatura ambiente ou inferiores a 35 °C). Em relação ao controle de temperatura, é importante ressaltar que a síntese deve ocorrer em temperaturas relativamente baixas a fim de que seja evitada a precipitação de hidróxidos simples.

Em muitos casos, são realizados tratamentos hidrotérmicos com o objetivo de se obter materiais mais cristalinos. Neste caso, imediatamente após a precipitação, ocorre a lavagem do sólido para eliminação de compostos que não reagiram e outros possíveis contaminantes. Em seguida, o sólido é novamente suspenso em água deionizada ou solução concentrada do ânion de interesse. Por fim, o precipitado é inserido em um reator e mantido sob temperatura e pressão controlada.

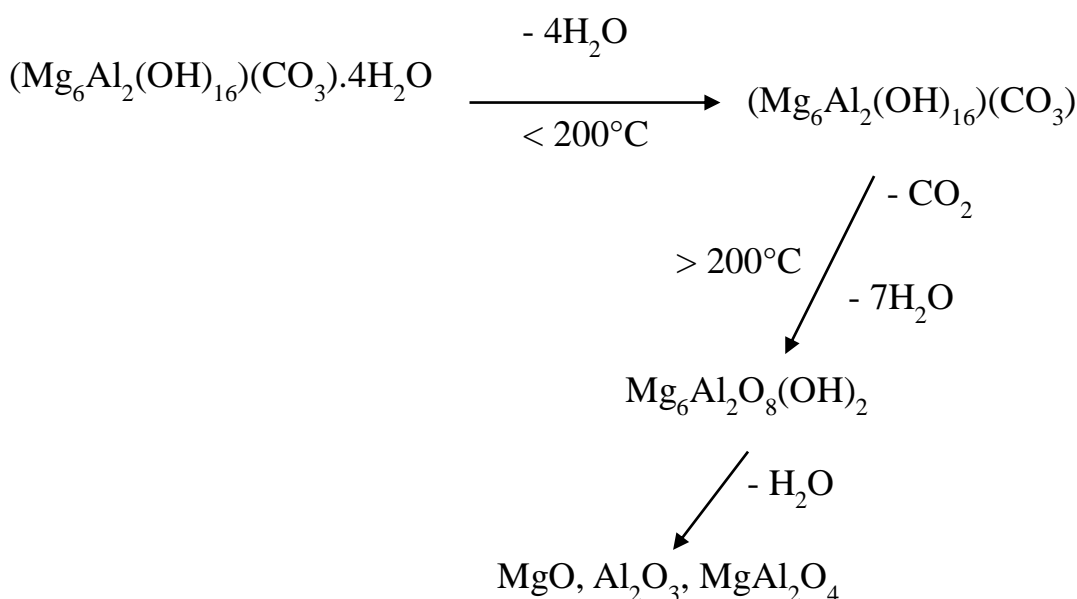
No segundo caso (pH constante), ambas as soluções de cátions e a alcalina são adicionadas de forma simultânea. Esta forma de síntese é mais versátil em relação ao controle dos parâmetros e os materiais obtidos são mais homogêneos. Por outro lado, o aparato a ser utilizado é mais oneroso (CREPALDI, E. L. et al, 1998).

Em ambos os casos, o tempo de envelhecimento (tempo de cristalização do precipitado em temperatura controlada) e a temperatura de cristalização são responsáveis pela morfologia, tamanho, perfeição dos cristais formados bem como sua respectiva área específica. Nos experimentos conduzidos por REICHLE, W. T. et al. (1986) o tamanho do cristalito aumentou conforme a temperatura de envelhecimento até 200°C e diminuiu acima deste valor. Acima de 200°C foram obtidos subprodutos em maiores proporções. MIYATA, S (1980) encontrou cristais maiores para o envelhecimento entre 180 a 200°C.

1.3.5 Decomposição térmica

A decomposição térmica das hidrotalcitas produz uma mistura de óxidos e hidróxidos metálicos, com estrutura típica do MgO. Esta decomposição é geralmente caracterizada por duas transições endotérmicas. A primeira transformação ocorre entre 100 e 300° C, e corresponde à perda de água interlamelar, enquanto a segunda transformação ocorre em temperaturas mais elevadas (entre 300 e 500°C), sendo relacionada à perda de grupos hidroxila e ânions (carbonatos) localizados nas lâminas da brucita e no espaço interlamelar.

A seguir, é apresentado um esquema ilustrativo da decomposição para a hidrotalcita:



Cada transição mencionada anteriormente pode ser acompanhada por análises por ATG/ATD, que informam que ambas as etapas estão relacionadas as transições endotérmicas (VACCARI, A., 1999, REICHLE, W. T. et al., 1986). Além disso, o aquecimento poderá causar perda adicional de umidade e levar à formação de óxido mistos com uma nova fase do tipo espinélio comprovada por análise DRX. Esta fase é caracterizada por reflexões mais agudas e mais intensas. (SATO, T et al., 1986)

Além disso, os óxidos mistos formados apresentam diversas propriedades (PEREIRA, P. M., 2016; POLATO, C. M. S., 2005), dentre as quais destacam-se:

- Alta área específica (100 a 300 m²/g),
- Cristais pequenos com grande estabilidade térmica,
- Propriedades básicas (sítios de Lewis),
- Obtenção de mistura de óxidos mistos metálicos,
- Efeito de memória: regeneração da estrutura após a calcinação devido a adição de água.

1.3.6 Aplicações dos HDL's e dos óxidos mistos deles derivados na remoção de herbicidas

Ao longo dos anos, a remoção dos herbicidas presentes no ambiente tem sido motivo de grandes preocupações tendo em vista o aumento da quantidade dessas substâncias ou seus resíduos no meio ambiente. Neste tópico será destacada a remoção de herbicidas pelos processos de adsorção e de troca iônica que são os de maior relevância para este trabalho.

A adsorção é uma técnica que pode ser empregada para a remoção desses compostos por não originar substâncias tóxicas, além de ter associada operações de baixo custo inicial e de simples manuseio. Destaca-se a utilização de carvão ativado e de argilas aniônicas como adsorventes. O carvão ativado possui vantagens pela sua elevada área específica, capacidade de adsorção, além de boa seletividade para poluentes orgânicos e inorgânicos. Contudo apresenta desvantagens relacionadas à regeneração e ao maior custo de operação.

Por outro lado, as argilas aniônicas possuem baixo custo de operação, facilidade de regeneração e apesar de serem raras na natureza, podem ser sintetizadas facilmente com diferentes estruturas. A sua forma calcinada se apresenta como óxidos mistos, os quais têm

grandes capacidades de retenção de materiais em sua estrutura por apresentarem elevada área específica. (ANDRADE, R. C. S et al.,1997)

Com o objetivo de identificar adsorventes recicláveis para serem utilizados no tratamento de efluentes aquosos contaminados, a remoção do herbicida MCPA (ácido 4-cloro-2-metil-fenoxi-acético) foi estudada por INACIO, J. et al (2001) utilizando Mg-Al-HDL sintetizados por coprecipitação em pH constante (pH = 10), com relações molares Mg/Al iguais a 2, 3 ou 4 e tendo o cloreto como ânion interlamelar.

Os efeitos dos ânions de partida (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}) foram investigados para HDLs com razão Mg/Al = 3. O objetivo deste estudo foi investigar o efeito da composição química dos HDLs em suas propriedades de adsorção. Além disso, variações na área específica foram conseguidas pela adição de diferentes solventes à mistura de síntese no caso do adsorvente Mg_2AlCO_3 .

Os autores buscaram estudar também os efeitos da concentração de herbicida, do pH da solução e razão adsorvente/solução sobre a eficiência de remoção do MCPA. A capacidade de sorção de MCPA foi determinada a partir de isotermas de adsorção adquiridas para cada adsorvente, empregando-se um tempo de equilíbrio de 24 h, estabelecido a partir de estudos cinéticos preliminares.

A investigação do efeito do pH da solução aquosa mostrou uma faixa ótima entre $5,0 < \text{pH} < 7,0$, correspondente à faixa de pH da água natural. Para $\text{pH} < 5$, a redução na capacidade de remoção do MCPA foi atribuída à dissolução parcial da hidrotalcita por hidrólise ácida, enquanto para $\text{pH} > 7$, a possibilidade de contaminação por carbonatos, dificultaria a adsorção do MCPA devido à elevada afinidade do HDL por estes ânions. Portanto, os experimentos foram realizados em pH 7, estando o MCPA na forma aniônica ($\text{pK}_a = 2,9$).

As isotermas de adsorção foram melhor ajustadas pelo modelo de Freundlich. A tentativa de classificação de acordo com a proposta de GILES, C. H. et al. (1960) mostrou que para baixas concentrações do MCPA em equilíbrio na solução as isotermas eram do tipo S, com tendência ao tipo L para altas concentrações de equilíbrio. Além disso, foi observado que a capacidade de adsorção de MCPA até uma concentração de equilíbrio igual $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ aumentou com o aumento da densidade de carga nas camadas, isto é, com a diminuição na relação Mg/Al. Assim, para $[\text{Mg}_4\text{AlCl}]$, $[\text{Mg}_3\text{AlCl}]$ e $[\text{Mg}_2\text{AlCl}]$, em valor de $C_e = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, as quantidades adsorvidas foram iguais a 0,05, 0,50 e 1,90 mmol g^{-1} , respectivamente, correspondendo a uma adsorção de MCPA de 2%, 15% e 47% da capacidade de troca aniônica do material. A análise destes resultados levou os autores a propor que a sorção de

MCPA em HDLs ocorreria por troca aniônica, acontecendo em duas etapas. A primeira envolveria uma troca nos sítios da superfície externa e a segunda os sítios localizados no espaço interlamelar.

Além disso, a capacidade de remoção do MCPA dependeu da natureza dos ânions interlamelares. Para HDLs com razão Mg/Al = 3 e tendo como ânions interlamelares $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CO}_3^{2-}$, foi observado que, exceto para o $\text{Mg}_3\text{Al-NO}_3^-$, a sorção se deu por troca aniônica em duas etapas, enquanto para a presença do NO_3^- a forma da isoterma indicou que a mesma ocorria em etapa única, o que foi atribuído à maior facilidade de difusão destes ânions. Os resultados indicaram a seguinte sequência de afinidade pelo MCPA: $\text{Mg}_3\text{Al-NO}_3^- > \text{Mg}_3\text{Al-Cl}^- > \text{Mg}_3\text{Al-CO}_3^{2-}$, o que pode ser explicado pela competição entre o MCPA na sua forma aniônica e os ânions originalmente presentes. Assim, quanto maior a ordem de afinidade do HDL pelo ânion interlamelar ($\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CO}_3^{2-}$) menor a quantidade de MCPA removida.

Por fim, as isotermas de adsorção de $[\text{Mg}_2\text{AlCO}_3]$ sintetizadas em várias misturas de água e solventes orgânicos indicaram um aumento gradual na capacidade de remoção do MCPA com o aumento da área específica.

A remoção de herbicidas de amostras aquosas também foi estudada por YOU, Y. et al. (2002). Os autores investigaram como adsorventes tanto a Mg-Al HDL, contendo o CO_3^{2-} como ânion interlamelar, preparada por coprecipitação a pH constante (pH 10), quanto a sua forma calcinada em mufla a 450°C por 2 h (óxido misto de Mg e Al). O Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metil benzóico) foi o herbicida estudado.

Os experimentos de adsorção envolvendo Mg-Al- CO_3^{2-} (forma não calcinada) não apresentaram sucesso, o que foi atribuído à presença dos ânions carbonato interlamelares que possuem forte afinidade pelas lamelas carregadas positivamente e dificultam o processo de troca aniônica. Contudo, ao testarem o material calcinado foi possível obter resultados de remoção do herbicida em até 30 min. Isto porque durante o processo de calcinação ocorre a perda dos ânions interlamelares por desidroxilação e descarbonatação.

Desta maneira, foram utilizados na remoção do herbicida os adsorventes na forma calcinada e estudados os efeitos do tempo, da concentração do adsorvente e de diferentes ânions competidores sobre a remoção do Dicamba.

A adsorção dependente do tempo foi estudada com 100 mg de HDL de Mg-Al calcinado suspensos em solução com concentração igual a 1,36 mmol L⁻¹ de Dicamba. O sistema foi submetido a agitação em baixa velocidade por diferentes intervalos de tempo. Os resultados mostraram que a remoção do herbicida ocorria nos primeiros 10 min, sendo

observada a remoção de até 80 % do Dicamba presente na solução. A partir daí a taxa de remoção diminuía, sendo alcançado um quase-equilíbrio após 30 min.

O estudo da influência da concentração do adsorvente sobre a retenção do Dicamba foi realizado mantendo-se constante a concentração do herbicida em solução ($1,36 \text{ mmol L}^{-1}$) e variando-se a massa do Mg-Al HDL calcinado no intervalo entre 0 e 0,3 g.

A quantidade absoluta de dicamba removida de soluções de $1,36 \text{ mmol dm}^3$ aumenta com o aumento da concentração de HDL de Mg-Al calcinado. De forma que é atingido um platô dessa quantidade de herbicida adsorvida na concentração do HDL calcinado na quantidade de aproximadamente 0,1g. Tal platô corresponde à adsorção de todo o dicamba disponível da solução dada. No entanto, ao aumentar a razão da adsorção de Dicamba para HDL calcinado, ele tende a diminuir em função da quantidade do HDL utilizado.

Assim, considerando uma solução de concentração fixa, a eficiência de adsorção é desfavorecida com o aumento da quantidade de adsorvente calcinado, uma tendência similar à reportada por LEGROURI, A. et al. (2005) que será apresentada mais adiante para a remoção do 2,4-D por ZnAl-Cl-HDL.

Estudou-se também o efeito da concentração de ânions competidores presentes na solução sobre a remoção do Dicamba. Para isso manteve-se constante a concentração de herbicida na solução ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e a massa de MgAl calcinada (100 mg), variando-se o ânion presente em 25 mL da solução (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻). A razão entre as concentrações de ânions competidores e do Dicamba variou entre 0,1 e 8.

Os resultados mostraram que a presença de ânions competidores afetou nitidamente a eficiência de adsorção. A redução da adsorção seguiu a ordem de $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- \approx \text{F}^- \approx \text{Cl}^- \approx \text{Br}^- \approx \text{I}^-$, sugerindo que o efeito de ânions competitivos na retenção do herbicida referiu-se à sua compatibilidade aniônica com o HDL calcinado.

LEGROURI, A. et al. (2005) estudaram a remoção do 2,4-D presente em solução aquosas utilizando compostos tipo hidrotalcita de Zn e Al como adsorventes. Estes foram sintetizados por coprecipitação em pH constante ($\text{pH} = 9$) com diferentes razões molares Zn/Al (iguais a 2, 3 e 4) e tendo o cloreto como ânion interlamelar. Os autores investigaram a influência do pH da solução de 2,4-D (variando entre 4 e 9), a concentração inicial do pesticida, variando entre 0,08 a 4 mmol L^{-1} , a razão entre o sólido adsorvente/herbicida e a capacidade de troca aniônica, relacionada à razão Zn/Al do sólido.

Com relação ao efeito do pH, a maior eficiência para remoção do 2,4-D foi observada na faixa entre 6 e 8, numa tendência similar à relatada por Inácio e colaboradores (2001) para

os MgAl-HDL. Os autores justificaram o resultado com base na dissolução do adsorvente em meio ácido e à forte interação com os íons carbonato presentes nas soluções com $\text{pH} > 8$. Deste modo, os experimentos foram realizados em pH igual a 7.

Para concentrações iniciais de 2,4-D em solução inferiores a 1 mmol L^{-1} , as condições de equilíbrio foram alcançadas entre 1 e 3h. Contudo, no intervalo de 1 a 4 mmol L^{-1} , a adsorção foi mais lenta e o equilíbrio foi alcançado após 12 horas. Os autores sugeriram que o processo possa ser definido pelo grau de cobertura da superfície e que para concentrações elevadas exista uma competição entre 2,4-D e Cl^- pelos sítios de adsorção. Além disso, a difusão do 2,4-D no espaço interlamelar poderia ser a etapa limitante nas concentrações elevadas.

Os dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D foram descritos pela isoterma de Langmuir. Quando as isotermas foram adquiridas utilizando-se diferentes quantidades de adsorvente (iguais a 25, 50 e 100 mg) observou-se que a constante K_L , representativa da afinidade adsorvente/adsorvato, não variou de forma significativa com a variação da massa, indicando que a interação entre o HDL e o pesticida não se altera. Contudo, a quantidade máxima de 2,4-D adsorvida diminuiu com o aumento da massa. Este fato foi explicado com base na capacidade de troca iônica do HDL levando à intercalação do 2,4-D entre as lamelas. A troca de Cl^- por 2,4-D requer uma elevada razão 2,4-D/ Cl^- , o que é favorecido pelo emprego de uma menor massa de HDL para uma mesma concentração de 2,4-D.

Os sólidos contendo o 2,4-D retido foram analisados por DRX, FTIR e TG. Os resultados obtidos pelas três técnicas foram concordantes e indicaram que dois fenômenos estão envolvidos na retenção do 2,4-D. O primeiro, correspondeu à adsorção combinada com a troca aniônica, e foi observado quando a relação molar 2,4-D/ Cl^- foi maior do que 0,4, enquanto o segundo, foi a adsorção isoladamente, observada para baixas razões 2,4-D/HDL.

Os autores puderam identificar que as perdas de massa puderam ser atribuídas ao ânion orgânico adsorvido em pequena quantidade na superfície do sólido. A perda de massa em grande quantidade é relativa a eliminação ocorrida na faixa de 300 e 500°C . O que permitiu concluir que o 2,4-D tenha sido intercalado entre as camadas por reações de troca iônica.

A análise de difração de raios-X comprovou e a espectroscopia de raios-X confirmou os padrões obtidos após a retenção de 2,4-D nas amostras. Foram quantidades adsorvidas na superfície do adsorvente observadas em concentrações de 2,4-D menores ou iguais a 0,4

mmol L⁻¹ expostas por difratogramas após a adsorção iguais ao material de origem, provando que não houve intercalação significativa para alterar a distância interlamelar.

A comparação das isotermas de adsorção obtidas para os sólidos com diferentes razões Zn/Al (diferentes capacidades de troca aniônica - CTA), denominados Zn₂Al-Cl, Zn₃Al-Cl e Zn₄Al-Cl, indicou que tanto as constantes de afinidade KL quanto a capacidade máxima de adsorção diminuíram com o aumento da razão Zn/Al (diminuição de CTA). Quando as capacidades de adsorção foram expressas em termos da CTAs foram obtidos valores iguais a 173%, 145% e 103% da CTA, para os sólidos com relação Zn/Al iguais a 2, 3 e 4, respectivamente. Estes resultados confirmam a ocorrência da adsorção e da troca aniônica como mecanismos de remoção do 2,4-D.

PAVLOVIC, I. et al. (2005) realizaram experimentos com o objetivo de remover os herbicidas ácidos 2,4-D, Picloram e Clopiralide presentes em soluções aquosas. Para isto, utilizaram como potenciais adsorventes os óxidos mistos provenientes de hidrotalcitas de Mg e Al na razão de 1:3 sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante. Os óxidos mistos foram obtidos pela calcinação a 500°C das hidrotalcitas de MgAl, e foram nomeados de HT500-2,4-D, HT500-Picloram e HT500-Clopiralide. Estes materiais foram empregados para a remoção dos herbicidas.

Os autores estudaram a cinética de remoção dos herbicidas em diferentes valores de pH das soluções, além da concentração adsorvida de forma a serem construídas isotermas. A relação entre o sólido e a solução com contaminante escolhida para todos os experimentos de adsorção foi de 0,03 g e 20 mL. Para a obtenção das isotermas, foram utilizadas concentrações que variaram de 0,2 a 2 mM para 2,4-D, de 0,5 a 4 mM para Clopiralide e de 0,2 a 1,5 mM para Picloram. Tendo em vista que a quantidade de agrotóxicos adsorvidos nos óxidos mistos foi suficiente para ser determinada com precisão em todos os casos.

O estudo cinético foi conduzido em pH 3 e 11 sendo obtidos resultados similares em ambos os valores para o 2,4-D. O equilíbrio foi atingido em 24 h, no qual não foram constatadas mudanças na adsorção. Em contrapartida, o Clopiralide foi mais adsorvido na hidrotalcita calcinada utilizando pH 3 do que em 11. Sendo alcançado o equilíbrio em 3 horas e no pH 11, em 12 horas. Em relação ao Picloram, o pH não teve grande influência na cinética que foi instantânea para pH 11 e em 2 h para pH 3. Indicando comportamento mais favorável de adsorção do Picloram em relação aos demais herbicidas.

Neste trabalho, todas as isotermas de adsorção dos agrotóxicos em hidrotalcita calcinada seguiram a classificação de GILES, C. H. et al (1960). No caso do 2,4-D e do

Picloram, as isotermas foram classificadas como do tipo L. Esse tipo de isoterma é característica de sistemas nos quais o adsorbato monofuncional é fortemente atraído pelo sorvente. No que tange ao Clopiralide, as isotermas foram do tipo C, relacionadas a uma partição constante do soluto entre o solvente e o sólido.

A concentração máxima adsorvida indicou que o caráter ácido foi favorável para adsorção de espécies orgânicas na hidrotalcita calcinada, sendo observada a seguinte sequência para a adsorção: Clopiralide > Picloram > 2,4-D. A adsorção aconteceu por meio da reconstrução da estrutura lamelar da hidrotalcita a partir da forma calcinada, com os herbicidas passando a ser as espécies aniônicas interlamelares. Através de análise por difração de raios X realizada após a adsorção, pode-se indicar que 2,4-D estava orientado na posição plana na intercâmara da hidrotalcita. Além disso, o Picloram e Clopiralide eles estavam dispostos em posição plana na intercâmara, bem como na superfície externa e nas bordas das partículas de hidrotalcita.

CARDOSO, L. P. et al (2006) sintetizaram Mg-Al-CO₃-HDL pelo método de coprecipitação e estudaram a capacidade de adsorção do óxido misto de Mg e Al formado a partir da calcinação do HDL precursor a 497 °C. Esta temperatura foi selecionada para garantir que todo carbonato fosse removido do adsorbente preparado previamente. Os adsorvatos foram os herbicidas ácidos 2,4-D, MCPA e Picloram em solução aquosa.

Quando da realização do trabalho, já estava bem estabelecido na literatura que óxidos mistos derivados de hidrotalcitas adsorviam ânions de soluções aquosas, reconstruindo a estrutura lamelar original (ULIBARRI, M. A. et al, 1995). Com base nisso, os autores investigaram os efeitos de algumas variáveis experimentais, como a concentração inicial do herbicida e o valor de pH da solução, sobre a cinética do processo. Além disso, foram obtidas também as isotermas de adsorção para cada um dos herbicidas.

Nos experimentos para investigação da cinética de adsorção dos três herbicidas foram observadas elevadas reduções das concentrações iniciais após as seis primeiras horas dos experimentos, que tiveram duração total de cerca de 100 h. Estas reduções corresponderam a 95% da concentração inicial, no caso de 2,4-D, 88% no caso do MCPA e 94% no caso de Picloram. Tal fato foi atribuído à regeneração da estrutura lamelar da hidrotalcita, acompanhada da adsorção simultânea dos herbicidas em sua forma aniônica no interior e fora das camadas regeneradas.

As curvas cinéticas mostraram um aumento da concentração do ânion orgânico na solução após o processo de regeneração da estrutura lamelar ($t > 6$ h), sendo o equilíbrio

alcançado após 72 h. Simultaneamente à remoção dos herbicidas, foi observado um aumento do pH da solução. Este aumento pode ser atribuído ao fato de, no processo de regeneração do HDL calcinado, a estrutura em camadas ter sido regenerada por hidrólise, com intercalação de ânions hidroxila no espaço interlamelar. A incorporação concomitante dos ânions orgânicos poderia ocorrer através de uma troca aniônica com os ânions hidroxila interlamelares, cujo equilíbrio levaria um tempo elevado para ser alcançado.

A incorporação dos ânions dos herbicidas no espaço interlamelar foi confirmada a partir dos espaçamentos basais determinados pelos difratogramas de raios X. No caso das amostras contendo baixos teores de herbicida adsorvido, observaram-se apenas os espaçamentos basais característicos da intercalação de ânions carbonato e/ou hidroxila. A medida que a quantidade de ânions aumentava, novos picos basais foram identificados indicando a formação de novas fases lamelares. Os valores de espaçamento basal encontrados foram 18,5 Å para o 2,4-D, 17,1 Å para o MCPA, e 15,6 Å para o Picloram e se mostraram consistentes com a intercalação dos ânions na forma de uma dupla camada orgânica na região interlamelar conforme encontrados nas pesquisas de LAKRAIMI, M. et al., 2000 e INACIO, J. et al, 2001.

As isotermas de sorção para 2,4-D, MCPA e Picloram foram determinadas em dois diferentes valores de pH da solução (7 e 9), não tendo sido observadas diferenças significativas entre as mesmas. A avaliação do formato das isotermas, permitiu classificá-las como do Tipo L de acordo com a classificação de GILES, C. H. et al (1960). Os dados de equilíbrio foram ajustados pelo modelo de Langmuir, tendo sido observada a seguinte sequência para capacidade máxima de adsorção dos três herbicidas em sua forma aniônica: 2,4-D ($4,73 \text{ mmol g}^{-1}$) \approx MCPA ($4,55 \text{ mmol g}^{-1}$) $>$ Picloram ($3,22 \text{ mmol g}^{-1}$). A comparação destes valores com o valor teórico de capacidade máxima de intercalação do óxido misto estudado ($1,52 \text{ mmol g}^{-1}$) levou os autores a concluir que dois processos estariam envolvidos na remoção dos herbicidas: a intercalação dos ânions orgânicos no espaço interlamelar e a adsorção superficial, o que tornaria o HDL calcinado um sorvente mais eficiente do que o seu precursor não calcinado, como demonstrado por diferentes outros autores.

O hidróxido duplo lamelar Cu-Fe-NO₃-HDL foi estudado por NEJATI, K. et al. (2013) na remoção do 2,4-D de amostras aquosas. O adsorvente foi preparado por coprecipitação em pH 8,5 na razão de Cu/Fe de 2:1 e não foi calcinado. Os experimentos de remoção do pesticida foram conduzidos de forma a avaliar os efeitos das seguintes variáveis de processo: pH, tempo de contato e temperatura.

Para experimentos com o pH da solução contendo 2,4-D variando entre 2 e 10, mantidas constantes as demais condições experimentais (25 °C, concentração de 2,4-D igual a 1,5 mmol L⁻¹ e tempo de contato de 240 min), a faixa ótima para remoção do herbicida situou-se entre 3 e 5, alcançando valores próximos a 80 %. Para valores de pH superiores a 5 ocorreria uma competição entre os íons OH⁻ e as espécies aniônicas do 2,4-D pelos sítios de adsorção. Com o aumento do pH, a superfície do HDL tornar-se-ia gradativamente mais negativa resultando num efeito de repulsão sobre os ânions 2,4-D, diminuindo a quantidade de 2,4-D adsorvido. No caso de pHs inferiores a 3, a estrutura lamelar do HDL seria gradativamente destruída, acarretando a diminuição da remoção do 2,4-D.

A cinética de adsorção do 2,4-D foi estudada entre 0 e 240 min, a 25°C, em pH = 4, empregando-se uma concentração de 2,4-D igual a 1,5 mmol L⁻¹ e uma concentração do adsorvente de 0,05 g L⁻¹. Foi observado que a adsorção do 2,4-D foi rápida, alcançando um valor de 744,26 mg g⁻¹ (cerca de 45 %) nos primeiros 10 min. O equilíbrio de adsorção foi alcançado após 50 min e correspondeu à remoção de 69 % do 2,4-D presente. Diferentes modelos cinéticos foram testados, porém o de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais.

O processo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e as isotermas construídas confirmaram que a adsorção de 2,4-D por Cu-Fe-O₃-HDL estava de acordo com as equações de Langmuir e Freundlich. As isotermas de adsorção foram obtidas em três temperaturas (25 °C, 35 °C e 60 °C). A capacidade máxima de remoção do 2,4-D, obtida pela isoterma de Langmuir, diminuiu com o aumento da temperatura, refletindo o fato do processo ser exotérmico.

A partir dos valores do parâmetro K_L da isoterma de Langmuir nas temperaturas estudadas foram calculados os valores ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 associados ao processo. O valor negativo de ΔG^0 confirma ser a adsorção espontânea e mostra a afinidade entre o HDL e o herbicida. A entalpia negativa confirma a exotermicidade da adsorção, sugerindo ainda que se trata de adsorção física envolvendo forças de atração fracas. O valor positivo de ΔS^0 sugere o aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução durante o processo.

Por fim, os resultados de DRX indicaram que não houve a intercalação do 2,4-D entre as camadas de HDL, ocorrendo então a adsorção superficial. A caracterização do Cu-Fe-NO₃-HDL antes e após a adsorção do 2,4-D por DRX não mostrou alteração importante no espaçamento basal, confirmando que a remoção do 2,4-D se deu por adsorção.

Calisto, J. S. et al.(2019) tiveram como motivação a diminuição dos riscos do contaminante 2,4-D ao meio ambiente, principalmente em meios aquosos. Por esta razão, estudaram como utilizar o HDL de Co e Al contendo o Cl⁻ como ânion interlamelar, comumente empregado como eletrodo em supercapacitores, para ser adsorvente e remover este contaminante em águas contaminadas. Desta forma, sintetizou os HDLs por coprecipitação em pH constante igual a 8. Os pesquisadores investigaram nos materiais a estrutura, a área específica B.E.T e concluíram que o material apresentou características de hidrotalcita possuindo mesoporosidade e área específica adequada.

Sabe-se que a adsorção é favorecida pela densidade de carga positiva do adsorvente, que no caso é catiônico, somada à carga negativa do adsorvato, no caso 2,4-D. Então, determinou-se o potencial de carga zero das hidrotalcitas na faixa de pH de 2 a 12. Verificou-se que em pH igual a 5,99 são apresentadas cargas eletroneutras, abaixo deste valor os sítios são protonados e a superfície apresenta cargas positivas.

Testou-se a adsorção verificando-se que ela ocorreu nos primeiros minutos de contato e o equilíbrio foi alcançado após 60 minutos. A adsorção do pesticida 2,4-D em [Co-Al-Cl]HDL foi descrita pela isoterma de Freundlich, predominando a adsorção física. Caracterizou-se o material após contato com o herbicida e constatou-se que na análise de DRX houve um aumento da distância interlamelar no plano d_{003} indicando uma intercalação de 2,4-D na estrutura interlamelar do material.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes utilizados

Segue a lista dos reagentes utilizados para os procedimentos nesta dissertação:

- Hidróxido de sódio (NaOH) micropérolas P.A, fornecido pela Vetec Química Fina LTDA.
- Carbonato de sódio (Na₂CO₃) anidro P.A, fornecido pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA.
- Nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) P.A, fornecido pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA.
- Nitrato de magnésio hexahidratado (Mg(NO₃)₂.6H₂O) P.A, fornecido pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA.
- Ácido clorídrico concentrado (HCl) 37% m/m, fornecido pela Quimis, Brasil.
- Ácido nítrico concentrado (HNO₃) 65% m/m, fornecido pela Quimis, Brasil
- Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) ≥ 95% cristalino, fornecido pela Sigma-Aldrich Brasil.

2.2 Síntese das amostras de hidrotalcita

Para a síntese das amostras, empregou-se o método de coprecipitação. Foram sintetizadas três amostras usando as razões molares Mg/Al iguais a 4, 3 e 2 e mantendo-se o pH da mistura de síntese constante em 11. Outras três amostras foram sintetizadas, variando o pH da mistura de síntese em 7, 9 e 11, mantendo-se constante o valor da razão molar Mg/Al em 3. As amostras foram codificadas como HT-x ou HT-y, onde 'x' e 'y' representam, respectivamente o pH e a razão Mg/Al da síntese.

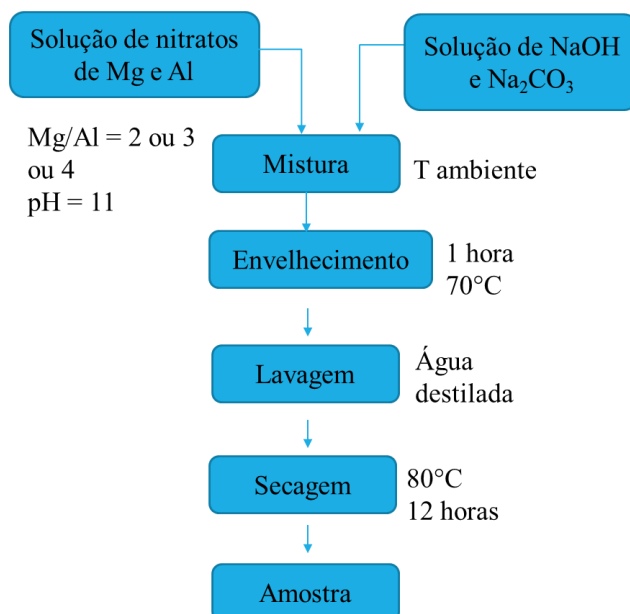
Posteriormente, foram preparadas duas soluções: uma contendo Mg(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O nas razões molares de Mg/Al citadas anteriormente e uma solução básica

contendo concentrações iguais a $0,91 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 e a $1,86 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH . No Apêndice A constam as quantidades dos reagentes utilizados.

Para a síntese foi utilizado um equipamento DosaTec 2 PH 1200 Top Provitec, dotado de eletrodo de pH, para monitorar o valor do mesmo durante a síntese. Além disso, esse sistema tem associadas duas bombas peristálticas para a adição por gotejamento da solução contendo os nitratos metálicos e da solução alcalina.

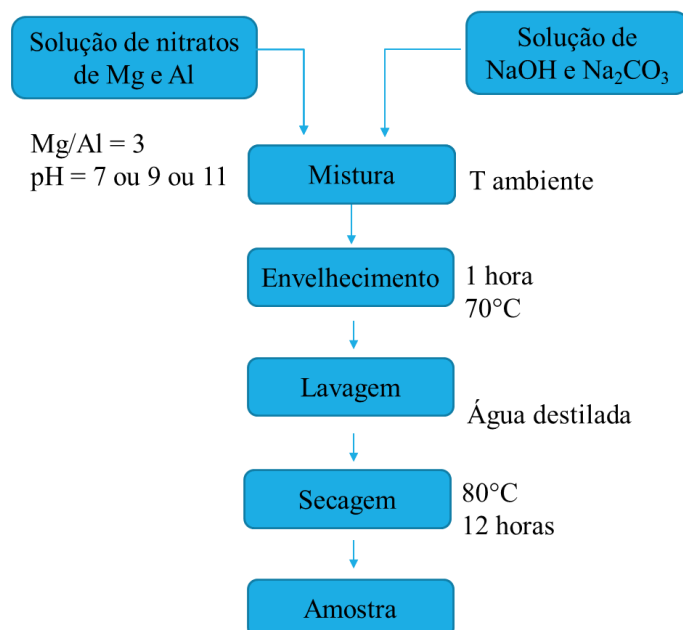
No procedimento de síntese, cada solução foi gotejada separadamente por meio de bombas dosadoras em um béquer contendo inicialmente 200 mL de água destilada, à temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ sob intensa agitação. O pH foi inicialmente configurado no controlador de pH acoplado ao equipamento e medido através de um eletrodo que se encontrava na solução em que o sólido era formado. O produto foi envelhecido durante 1 h à mesma temperatura da mistura ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) sob intensa agitação. Em seguida, foi lavado com 800 mL de água deionizada e secado por 12 h em estufa a 80°C . Nas Figuras a seguir se encontram os fluxogramas das principais etapas de síntese das amostras.

Figura 9 - Fluxogramas das principais etapas de síntese variando a razão molar da síntese



Fonte: A autora, 2022.

Figura 10 - Fluxogramas das principais etapas de síntese variando o pH da mistura de síntese



Fonte: A autora, 2022.

2.3 Hidrotalcita comercial Pural Mg63 Sasol

Utilizou-se como referência para o processo de adsorção do 2,4-D, uma hidrotalcita comercial com composição em massa igual 63% de Mg e 27% de Al comercializada sob o nome PURAL MG63 (CAS # 11097-59-9). Ela é fabricada por processo sol-gel à base de alcóxido de metal misto, que permite produtos feitos com alta pureza e um teor de ânions controlados. Em contraste aos métodos alternativos como coprecipitação, a razão Al/Mg pode ser ajustada com precisão em uma ampla faixa e os ânions indesejados são completamente evitados.

A fórmula química é igual a $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot nH_2O$, o espaçamento basal igual a 0,77 nm e a capacidade de troca aniônica foi relatada como sendo de aproximadamente 3,4 meq/g (Sasol Germany GmbH, 2007 Pural MG 63 HT informação do produto).

Tabela 4 - Propriedades físicas do Pural Mg63

	Valor	Unidade
Área específica	16	m ² g ⁻¹
Distância interplanar d ₍₀₀₃₎	800	nm

Fonte: PURAL MG Series Technical Data Sheet.

Disponível em:

<<https://www.knowde.com/stores/sasol/documents/213806>>. Acesso em 10 set 2022

2.4 Tratamento térmico das hidrotalcitas precursoras

Para a obtenção dos óxidos mistos de Mg e Al, os HDLs sintetizados e o HDL comercial (PuralMg63) foram submetidos a tratamento térmico sob atmosfera estática a 450°C durante 240 minutos, em mufla a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Os óxidos mistos obtidos por tratamento térmico possuíam a mesma coloração branca dos precursores. Os materiais após serem calcinados foram codificados com os mesmos nomes anteriores acrescidos ao final de “cal”.

2.5 Caracterização físico-química dos materiais estudados

2.5.1 Composição química das hidrotalcitas

Para a determinação da composição química (razão Mg/Al) das hidrotalcitas sintetizadas, utilizou-se a técnica de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) em um espectrômetro Thermo Scientific, modelo ICAP 6000 Series. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Para a dissolução das amostras, pesou-se 50 mg da amostra, que foram transferidos para o frasco de teflon do digestor de microondas. Adicionou-se 3 mL ácido nítrico (HNO₃) concentrado e, em seguida, 1 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. O frasco foi fechado e inserido no suporte do digestor de

micro-ondas Provecto Analítica, modelo DGT 100 Plus, para completa dissolução química, aplicando-se as seguintes potências em cada passo de programação do instrumento:

- 1º passo: 400 W por 3 minutos,
- 2º passo: 0 W por 2 minutos,
- 3º passo: 700 W por 5 minutos e
- 4º passo: 0 W por 3 minutos.

A solução resultante foi avolumada até aproximadamente 20 mL com água purificada em tubos Falcon de 50 mL para a leitura do sinal de emissão. Com a tocha em configuração radial, foram utilizadas as linhas em 396,152 nm para o Al e 280,270 nm para o Mg. O padrão interno foi o Sc.

2.5.2 Decomposição térmica (TG/DTG) das hidrotalcitas

A estabilidade térmica das hidrotalcitas foi avaliada através de termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), obtidas em um equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, Universal V4.7A TA Instruments. O experimento foi realizado em cadinho de alumina contendo entre 10 a 20 mg da amostra de hidrotalcita, sob atmosfera de ar seco com uma vazão de 30 mL min⁻¹, em uma faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente até 1000 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.5.3 Difratometria de raios X das hidrotalcitas e óxidos mistos

A difratometria de raios X permite identificar as fases cristalinas e estruturas das hidrotalcitas e dos óxidos mistos sintetizados. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex II, tensão 30 kV, corrente 15 mA, radiação de CuK α . Sendo que:

Para as hidrotalcitas, os dados foram obtidos com ângulos de incidência na faixa de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com intervalos de 0,05°. No caso dos óxidos mistos, os dados coletados se encontravam com ângulos de incidência na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ com intervalos de 0,05°.

Em ambos os casos, a identificação das fases presentes foi realizada com o auxílio do software X'pert Highscore, da PANanalytical versão 2,1, empregando-se os arquivos de dados do Inorganic Crystal Structure Database ICSD. O software compara as posições e intensidades dos picos obtidos presentes no difratograma em relação àqueles presentes na estrutura conhecida, cujos difratogramas foram armazenados em seu banco de dados.

2.5.4 Análise textural das hidrotalcitas

A caracterização textural das hidrotalcitas foi realizada por fisissorção de N₂ a -196°C no equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da MICROMERITICS. Como resultado desta análise foi possível obter a área específica B.E.T. bem como área, volume e distribuição de mesoporos pelo método B.J.H. O pré-tratamento da amostra consistiu em um procedimento padrão, no qual aproximadamente 200 mg de amostra foram aquecidos sob vácuo, a 200 °C, por 12 h.

2.5.5 Espectroscopia por reflectância total atenuada no infravermelho por transformada de Fourier das hidrotalcitas e óxidos mistos

A técnica de espectroscopia por reflectância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foi utilizada para avaliar as estruturas presentes no adsorvente. Os espectros foram obtidos na região de número de onda entre 4000 - 500 cm⁻¹, a partir da média de 60 aquisições e com resolução de 4 cm⁻¹ utilizando o equipamentos Perkin Elmer modelo Frontier.

2.5.6 Microscopia eletrônica de varredura das hidrotalcitas e óxidos mistos

Em ambos os casos, as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras de foram previamente dispersadas sobre uma fita adesiva de carbono fixada em *stubs* de latão ou de alumínio. O equipamento usado foi o Microscópio de alta resolução MEV-FEG modelo JSM-7100F da JEOL.

2.6 Testes de remoção do 2,4-D

Os testes de remoção do 2,4-D foram efetuados em um sistema em batelada. Inicialmente, foram obtidas curvas padrão no UV para o comprimento de onda referente ao 2,4-D igual a 283 nm. As concentrações de padrão para a obtenção da curva foram todas medidas em mmol L^{-1} e foram iguais a 0, 1, 2, 3 e 4. Os valores de concentração de padrões foram escolhidos para situarem-se dentro na faixa de sensibilidade do equipamento.

O volume de solução foi devido ao ajuste para o erlenmeyer utilizado nos testes. As massas e volumes empregados nos testes estavam de acordo com PAVLOVIC, I. et al, 2005. Sendo assim, utilizou-se 30 mg de amostra do adsorvente suspensos em 20 mL de solução. A concentração de 2,4-D escolhida por estar na faixa de sensibilidade foi igual a 2 mmol L^{-1} . O sistema permaneceu sob agitação em 170 rpm no Shaker TECNAL TE-420 a temperatura ambiente em 30 e 120 minutos.

Em seguida, para a separação das partículas, as soluções foram centrifugadas pela centrífuga Excelsa II, modelo 206 BL, sob agitação de 3600 rpm, durante 9 min. Em seguida foram filtradas pelo filtro de seringa PTFE hidrofílico 13 mm x $0,45 \mu\text{m}$ ANALÍTICA®. Por fim, determinou-se a concentração do herbicida remanescente por espectrometria de absorção molecular no UV-VIS, em espectrofotômetro Agilent modelo Cary 60 UV-Vis, medindo a absorbância em 283 nm. As concentrações das amostras foram determinadas a partir de curvas de calibração preparadas a partir de padrões com concentrações iguais a: 0, 1, 2, 3 e 4 mmol L^{-1} . O percentual de 2,4-D removido foi calculado pela fórmula a seguir,

$$\% \text{ remoção } 2,4 - D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde: C_0 = concentração inicial da solução de 2,4-D e

C_t = concentração da amostra removida após um tempo t

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das hidrotalcitas

3.1.1 Composição química

3.1.1.1 Efeito do pH da mistura de síntese

A Tabela 5 compara os valores de razão molar Mg/Al teóricos e os obtidos pela análise por ICP-OES, para as amostras sintetizadas por coprecipitação, com razão molar Mg/Al igual a 3, e variando-se o pH da mistura de síntese em 7, 9 e 11. Observa-se que, no caso da amostra sintetizada com pH da mistura igual a 7, a incorporação do Mg foi inferior à esperada, enquanto para as demais amostras, o aumento do pH da mistura de síntese favoreceu a incorporação do Mg, que foi tanto maior quanto foi aumentado o valor do pH.

Tabela 5 - Composição química em das amostras HT-7, HT-9 e HT-11 obtida por ICP-OES

Amostra	Mg/Al	
	Teórico	Experimental
HT-7	3/1	2,8/1
HT-9	3/1	3/0,4
HT-11	3/1	3/0,1

Fonte: A autora, 2022.

3.1.1.2 Efeito da variação da razão molar Mg/Al

A Tabela 6 compara os valores de razão Mg/Al, obtidos pela análise ICP-OES, para as amostras sintetizadas por coprecipitação em pH da mistura constante e igual a 11 variando-se

a razão molar Mg/Al em 2, 3 e 4. Para todas as amostras, a incorporação do magnésio foi superior à prevista teoricamente, o que pode ser relacionado ao pH da mistura empregado na síntese (CANTRELL, D. G. et al, 2005).

Tabela 6 - Composição química em das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1 obtida por ICP-OES

Amostra	pH	Mg/Al	
		Teórico	Experimental
HT-4/1	11	4/1	4/0,1
HT-3/1	11	3/1	3/0,2
HT-2/1	11	2/1	2,5/1

Fonte: A autora, 2022.

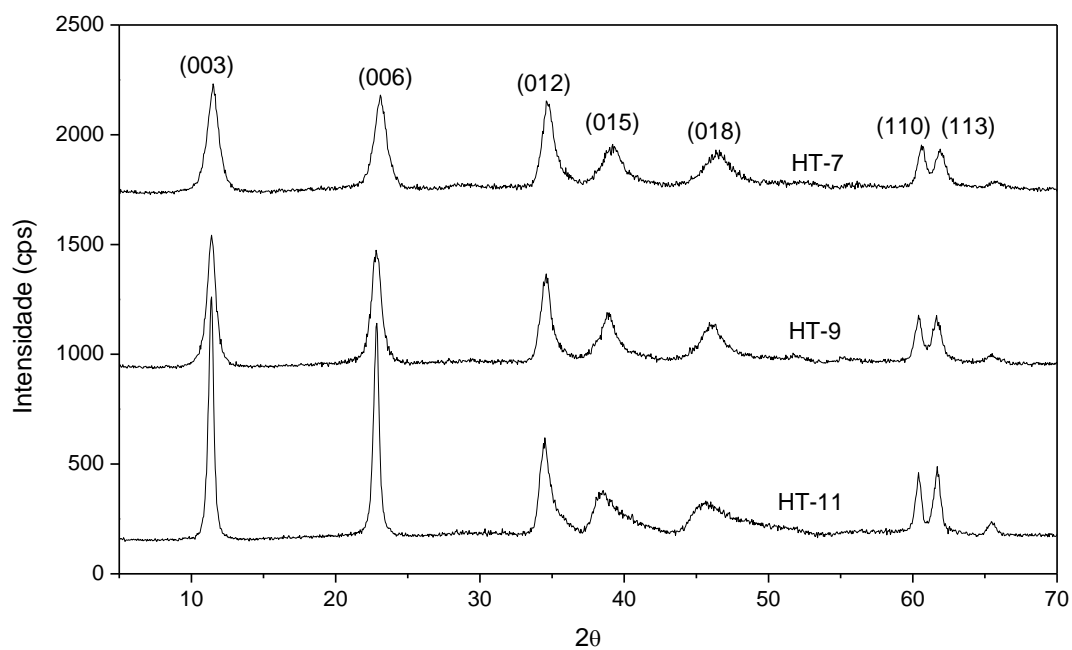
3.1.2 Difração de raios X (DRX)

3.1.2.1 Efeito do pH da mistura de síntese

Na Figura 11 são encontrados os difratogramas os quais apresentam os picos relativos à fase hidrotalcita em todas as amostras sintetizadas variando-se o pH da mistura de síntese e mantendo-se constante a razão molar Mg/Al em 3/1. Observa-se que as amostras apresentam picos correspondentes nos planos cristalográficos (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) característicos de hidrotalcita (JCPDS nº 01-089-5434). Não houve formação de fases contaminantes e a estrutura foi de um sistema cristalino romboédrico.

Observa-se que quanto maior o valor do pH da mistura de síntese, mais intensos e estreitos foram os picos obtidos, indicando um aumento da cristalinidade da amostra com o aumento do pH (WANG, Q. et al., 2012).

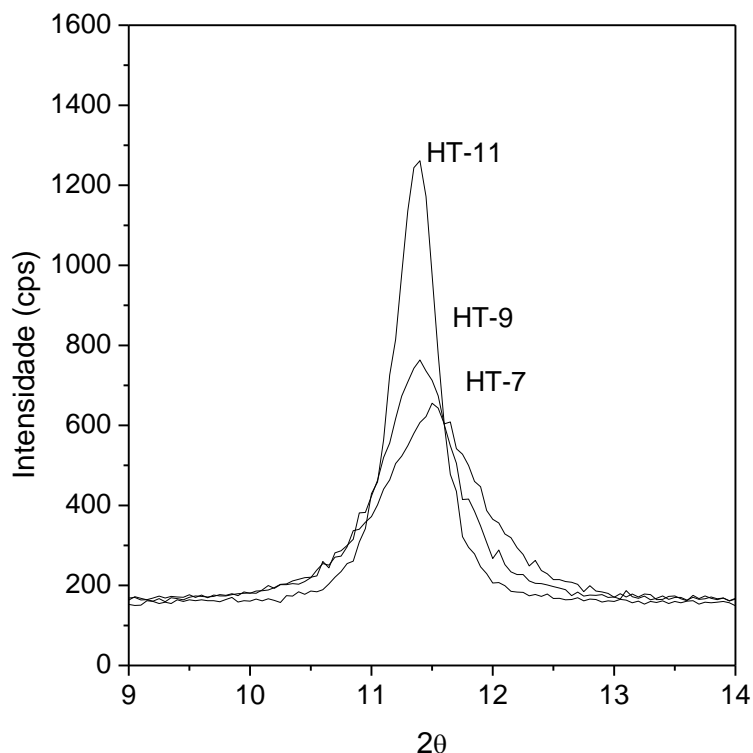
Figura 11 - Difratoformas de raios X: HT-7, HT-9 e HT-11



Fonte: A autora, 2022.

Analisando-se somente o plano cristalográfico (003), verificou-se um deslocamento dos picos correspondentes para ângulos de difração menores com o aumento do pH da mistura de síntese, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12 -Difratogramas de raios X com destaque para o plano (003) das amostras HT-7, HT-9 e HT-11



Fonte: A autora, 2022.

Após a identificação dos planos de difração correspondentes à hidrotalcita mostrados na Figura 11, foi realizado o cálculo dos parâmetros a e c , sem refinamento, conforme são apresentados na Tabela 7. Sendo os parâmetros a e c correspondentes à cela romboédrica, o tamanho do cristalito e o espaçamento basal.

De forma que o parâmetro a pode ser determinado a partir da posição do plano cristalino (110) e o parâmetro c a partir da posição do plano cristalográfico (003). Utilizando a lei de Bragg (VIEIRA, A., 2009).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

Onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda de raios X em Å;

θ = Ângulo de difração de Bragg

Considerando-se nos cálculos: $n = 1$, λ (radiação $\text{CuK}\alpha$) = 1,5406 Å e θ o valor obtido experimentalmente, calculou-se $d_{(003)}$ e $d_{(110)}$ para obter $c = 3d_{(003)}$ e $a = 2d_{(110)}$.

Os tamanhos de cristalito das amostras foram determinados pela equação de Scherrer, utilizando-se o pico relativo ao plano (003). A equação de Scherrer é (VIEIRA, A., 2009):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Onde: λ = comprimento de onda de raios X em Å;

θ = Ângulo de difração de Bragg em rad;

k = constante de Scherrer;

β = FWHM (Full Width at Half Maximum) ou largura a meio pico (rad)

Considerando-se nos cálculos: λ (radiação $\text{CuK}\alpha$) = 1,5406 Å e θ o valor obtido experimentalmente, $k = 0,9$ (simetria octaédrica) e FWHM obtido experimentalmente.

De acordo com o PAUSCH, I. et al. (1986), o parâmetro a depende da natureza dos cátions que formam as lamelas. Sabendo que o raio iônico do Al^{3+} é um pouco menor que o do cátion Mg^{2+} , o valor de a irá ser modificado com a relação aos diferentes valores das razões entre os cátions na síntese, diminuindo de 0,314 nm (valor referente a brucita pura) para 0,3043 nm (valor referente as relações $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ próximas a 0,30). Porém, o valor de a foi mantido praticamente constante em pH próximo de 10, conforme tendência observada por WANG, Q. et al., 2012 que sintetizaram hidrotalcitas de Mg/Al em valores de pH na faixa de 6,5 a 14.

Os autores observaram que quando o pH foi inferior a 8, a formação das hidrotalcitas não foi favorecida e os produtos finais foram provavelmente a boemita amorfa ($\gamma\text{-AlOOH}$). Com o aumento do pH de 8 para 14, o grau cristalino dos HTs sintetizados aumentou gradativamente.

Além disso, nesta dissertação, à medida em que aumentou o pH da mistura de síntese a presença de íons como carbonato e hidróxidos no espaço interlamelar também aumentou, o Mg que se refletiu no aumento do parâmetro de rede c , o qual está relacionado à quantidade de ânions interlamelares na estrutura (WANG, Q. et al., 2012).

Segundo a literatura, o espaçamento basal em torno de 7,6 Å considera que a interlamela aniônica é baseada em íons carbonato (CAVANI, F. et al, 1991). Além disso, os

valores do espaçamento basal de todas as amostras foram próximos a 7,6 Å, sendo ligeiramente maior na HT-11.

O deslocamento dos picos correspondentes ao plano cristalográfico (003), observado pela Figura 12, pode ser relacionado com o espaçamento basal. Isto porque ele considera a interlamela aniônica e conforme o parâmetro c foi diferente entre as amostras indicando maior teor de Al entre as amostras. Logo, o espaçamento basal está relacionado com a natureza dos ânions interlamelares.

Aumentando-se os valores de pH da mistura de síntese, não foi observada uma tendência de aumento no tamanho do cristalito, mas sim um valor máximo em pH 11. Isto porque este comportamento incomum pode estar relacionado com a quantidade de NaOH, o qual foi necessário para atingir o pH desejado na mistura, conforme se encontra no Apêndice A. O crescimento do cristalito diminuiu com a diminuição da quantidade do NaOH em solução (PANDA H. S. et al., 2011).

Tabela 7 - Características estruturais das amostras sintetizadas em diferentes pH da mistura.

Amostra	a (Å)	c (Å)	Tamanho dos cristalitos (nm)	Espaçamento basal d₍₀₀₃₎ (nm)
HT-7	0,305	2,307	8,2	7,69
HT-9	0,306	2,328	7,5	7,76
HT-11	0,306	2,333	17,7	7,78

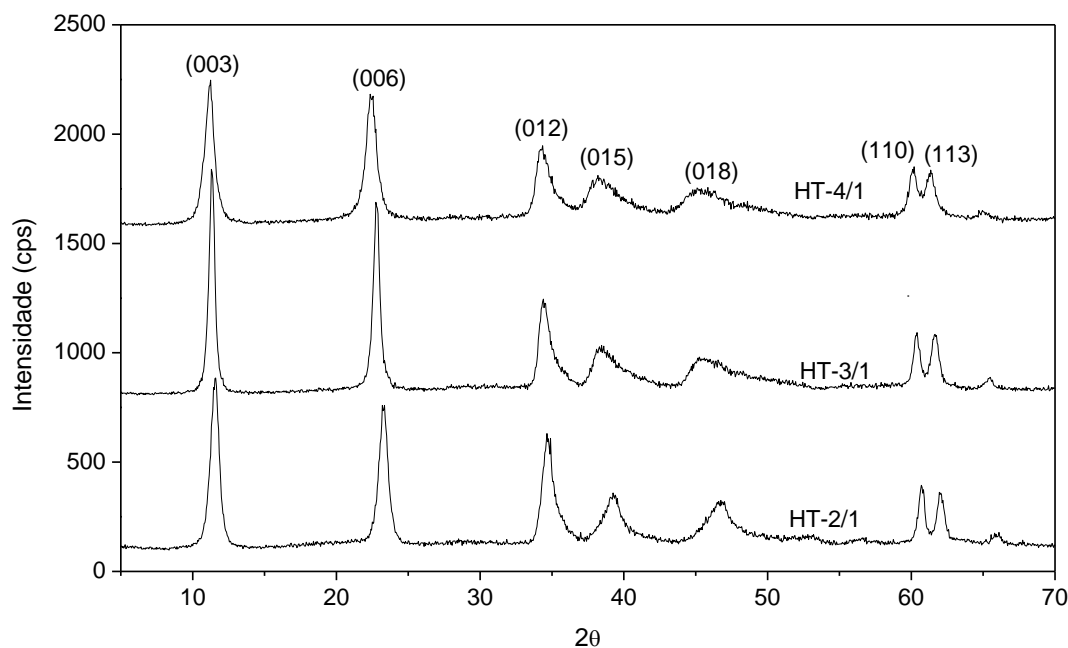
Fonte: A autora, 2022.

3.1.2.2 Variação da composição química da mistura

Na Figura 13 são encontrados os difratogramas que apresentam os picos relativos à fase hidrotalcita obtidos em todas as amostras mantendo-se o pH em 11 e variando as razões molares de síntese de Mg/Al nos valores iguais a 4, 3 e 2. Observou-se que as amostras apresentaram picos correspondentes nos planos atômicos (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) e característicos de hidrotalcita (JCPDS n° 01-089-5434). Não houve formação de fases contaminantes e a simetria apresentada foi romboédrica.

Pode-se observar que a amostra HT-3/1 apresentou maior cristalinidade por ter os picos mais intensos e estreitos. Já os picos nas amostras HT-2/1 e HT-4/1 mostraram-se menos intensos (WIYANTOKO, B. et al, 2015).

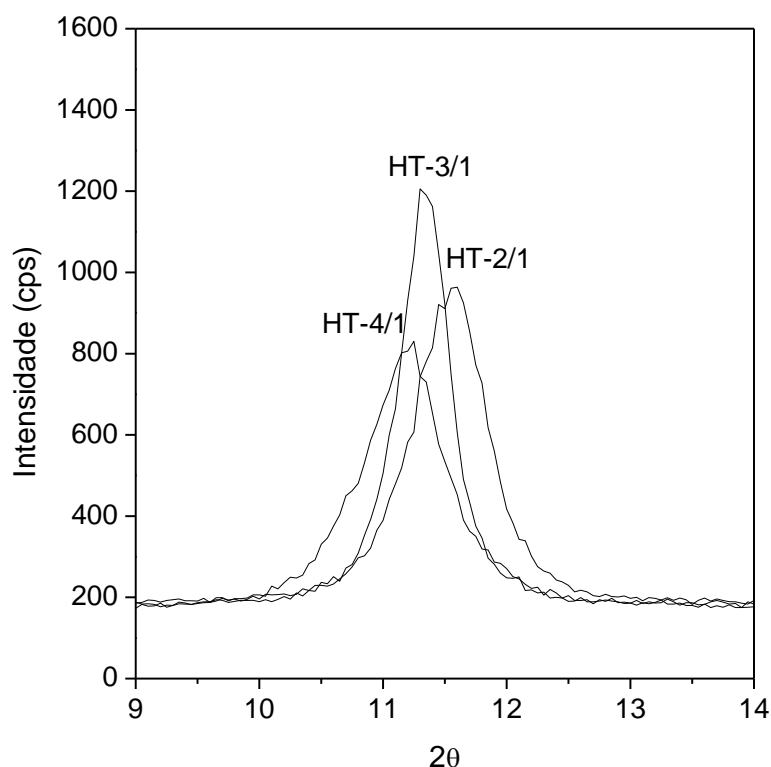
Figura 13 - Difratoogramas de raios X: HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1



Fonte: A autora, 2022.

Na Figura 14, são apresentados em destaque os picos do plano cristalográfico (003) para a três amostras. Pode se observar claramente que há diferenças entre as amostras em relação a intensidade deste pico. A amostra HT-4/1 mostrou o pico menos intenso e mais largo, já a amostra HT-3/1 mostrou o pico mais intenso e mais fino. Além disso, pode se observar que os picos não são coincidentes. Existe uma defasagem na posição 2θ dos picos. A amostra HT-4/1 apresentou o pico (003) em ângulo 2θ menor, seguido pela amostra HT-3/1 e HT-2/1.

Figura 14 - Difratomogramas de raios X em relação ao plano (003) de: HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1



Fonte: A autora, 2022.

Conforme a variação de pH, após a identificação dos planos de difração correspondentes à hidrotalcita mostrados na Figura 13, foi realizado o cálculo dos parâmetros a e c da estrutura conforme apresentado no item 3.1.2.1 e podem ser visualizados na Tabela 8. Sendo a e c , correspondentes à cela romboédrica, o tamanho do cristalito e o espaçamento basal.

Por fim, calculou-se os tamanhos de cristalitos das amostras pela equação de Scherrer, utilizando-se o pico relativo ao plano (003). Considerou-se nos cálculos: λ (radiação $\text{CuK}\alpha$) = 1,5406 Å, θ igual ao valor obtido pelos valores experimentais, $k = 0,9$ (simetria octaédrica) e FWHM obtido a partir dos dados experimentais (VIEIRA, A., 2009).

Observou-se que o parâmetro a relacionado a natureza dos cátions os quais formam as lamelas diminui à medida em que são aumentadas as razões Mg/Al. Isto porque, segundo PAUSCH, I. et al. (1986), o raio iônico de Al^{3+} é um pouco menor que o do Mg^{2+} . Então, conforme maior teor de Al na razão Mg/Al ocorre a diminuição de a . (PÉREZ, C. N. et al., 2004.)

A mesma tendência foi observada para o parâmetro c , visto que seu aumento associado com o aumento da razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ é consistente com a diminuição da força de atração

coulombiana entre os ânions interlamelares carregados negativamente e as camadas semelhantes a brucita carregadas positivamente e à medida que a proporção de íons trivalentes nas últimas diminui (ZHAO, Y. et al., 2002).

Aumentando-se os valores da razão Mg/Al da mistura de síntese, não foi observada uma tendência de aumento no tamanho do cristalito a medida em que se aumenta o teor de Al, mas sim um valor máximo em HT-3/1 que se encontra na Tabela 8. Conforme a análise de diferentes pH, este comportamento incomum pode estar relacionado com a quantidade de NaOH, o qual foi necessário ser atingido o pH na mistura, o qual foi inicialmente configurado no equipamento para a realização da síntese. O crescimento do cristalito diminuiu com a diminuição da quantidade do NaOH em solução (PANDA H. S. et al., 2011).

O aumento do teor de Al nas amostras favoreceu a diminuição nos valores do espaçamento basal, $d_{(003)}$. Isto pode ser relacionado com a medida do raio do cátion Al ser ligeiramente inferior ao Mg (IYI, N. et al, 2007)

Tabela 8 - Características estruturais das amostras sintetizadas variando a composição química da mistura

Amostra	a (Å)	c (Å)	Tamanho do cristalito (nm)	Espaçamento basal $d_{(003)}$ (nm)
HT-4/1	0,307	2,373	9,5	7,91
HT-3/1	0,306	2,339	15,8	7,80
HT-2/1	0,305	2,297	11,1	7,66

Fonte: A autora, 2022.

3.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

3.1.3.1 Efeito do pH da mistura de síntese

Os espectros no infravermelho das amostras sintetizadas são mostrados na Figura 15. Nesta análise é possível identificar a presença dos ânions interlamelares, as ligações formadas

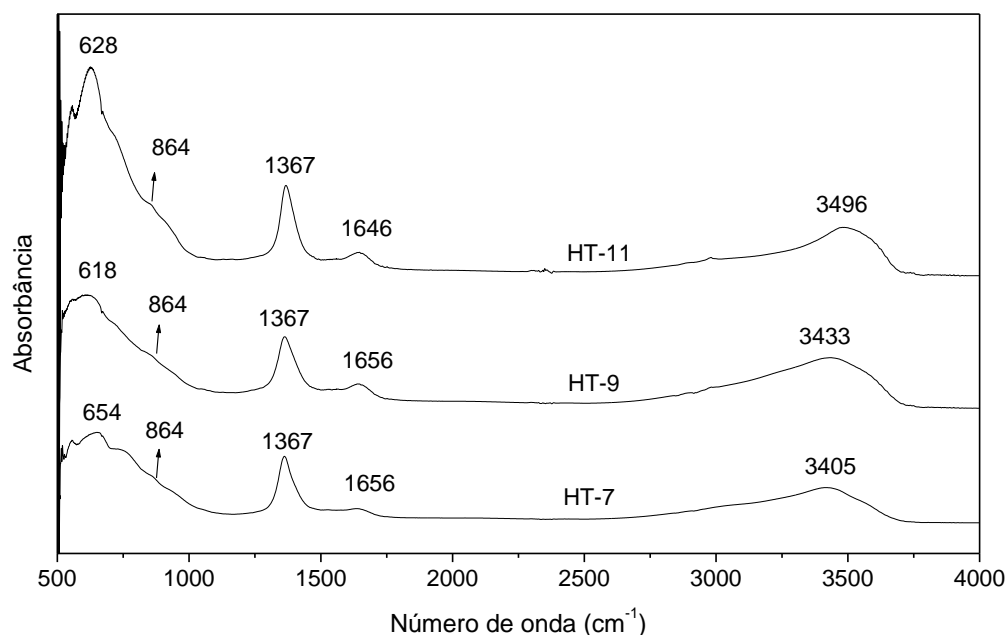
por eles e suas orientações. (CAVANI, F. et al, 1991). A Figura 15 apresenta as bandas características em função do comprimento de onda das amostras sintetizadas em diferentes valores de pH.

Foram visualizadas bandas em 628 cm^{-1} , 618 cm^{-1} e 654 cm^{-1} . Porém, na amostra HT-11 ela intensidade das bandas foi mais acentuada. As bandas em aproximadamente 600 cm^{-1} , encontradas nas amostras podem ser atribuídas as vibrações Al-O e Mg-O, e a diferença na amostra apontada pode indicar que o ânion CO_3^{2-} influenciou sua posição (López, 1997).

Além disso, a absorção mais aguda em 1367 cm^{-1} está relacionada à presença de carbonato livre no espaço interlamelar é mais intensa para a amostra HT-11 a qual é mais cristalina. Em amostras menos cristalinas, elas se apresenta mais assimétrica (SHARMA, S. K. et al, 2007). As bandas identificadas em todas as amostras em 864 cm^{-1} se encontram na faixa igual a $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ que também corresponde as vibrações de ânions livres de carbonato (CAVANI, F. et al, 1991).

Por fim, a banda larga na região entre ($3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$) pode ser relacionada às vibrações de estiramento O – H presentes tanto nos grupos hidroxila (OH) das camadas do tipo brucita quanto à presença de moléculas de H_2O no espaço interlamelar. Estas bandas, foram mais intensas na amostra HT-11 indicando forte presença de O-H nesta amostra. As bandas menos intensas em torno de 1640 cm^{-1} foram associadas à deformação angular dos grupos OH e não apresentaram diferenças significativas entre as amostras (PAVLOVIC, I. et al., 2005).

Figura 15 - Espectro de FTIR-ATR das amostras HT-7, HT-9 e HT-11



Fonte: A autora, 2022.

3.1.3.2 Variação da composição química da mistura

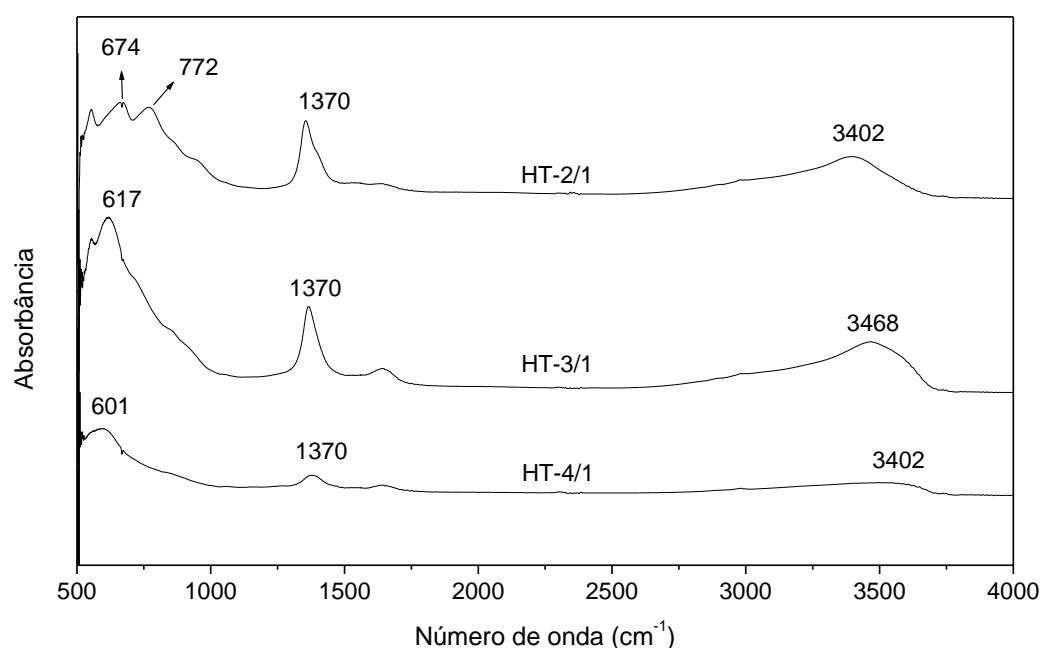
Os espectros no infravermelho das amostras sintetizadas por diferentes razões molares de Mg/Al são mostrados na Figura 16. A partir desta análise foi possível identificar a presença dos ânions interlamelares, as ligações formadas por eles e suas orientações (CAVANI, F. et al, 1991).

Os espectros de infravermelhos são mostrados na Figura 16. Visualizou-se bandas na região de 200-1000 cm^{-1} iguais a 601 cm^{-1} , 617 cm^{-1} , 674 cm^{-1} e 772 cm^{-1} . Nesta região as bandas podem ser relacionadas às ligações entre oxigênio e metal, ou seja, Al-O e Mg-O. De forma que os ânions interlamelares levemente influenciaram as posições de pico das vibrações Al-O e Mg-O (CAVANI, F. et al, 1991).

A banda em 1370 cm^{-1} característica da presença de carbonatos livres no espaço entre as lamelas, foi encontrada em todas as amostras, porém com características diferentes entre elas. Comparando-se as amostras entre si, em HT-3/1 se apresentou mais intensa e aguda e em HT 4/1 menos intensa e aguda. Tal fato pode ser relacionado com a cristalinidade, a qual foi maior para HT-3/1 e menor para HT-4/1 (SHARMA, S. K. et al, 2007).

Outras bandas foram encontradas as bandas na região compreendida entre 3200- 3600 cm^{-1} sendo máximas em 3402 cm^{-1} para as amostras HT-4/1 e HT-2/1 e em 3468 cm^{-1} para HT-3/1. Podem ser associadas estas bandas as vibrações de estiramento O – H presentes tanto nos grupos hidroxila (OH) das camadas do tipo brucita quanto à presença de moléculas de H_2O no espaço interlamelar. Sendo que, no caso da amostra HT-3/1 cujo valor máximo foi observado na região compreendida em 3400-3500 cm^{-1} significou a forte presença de O-H nesta amostra (NEJATI, K. et al, 2013).

Figura 16 - Espectro de infravermelho das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1



Fonte: A autora, 2022.

3.1.4 Análise textural

3.1.4.1 Efeito do pH da mistura de síntese

A Tabela 9 mostra o resultado das áreas específicas para as amostras sintetizadas em diferentes pH. Além dos volumes de mesoporos das amostras. Os resultados mostram que a

variação de pH na síntese não teve efeito significativo sobre a área específica das amostras, que se situou em torno de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as três amostras. Porém, o volume de mesoporos apresentou diferenças sendo maior em HT-11.

Tabela 9 - Caracterização textural das amostras HT-7, HT-9 e HT-11

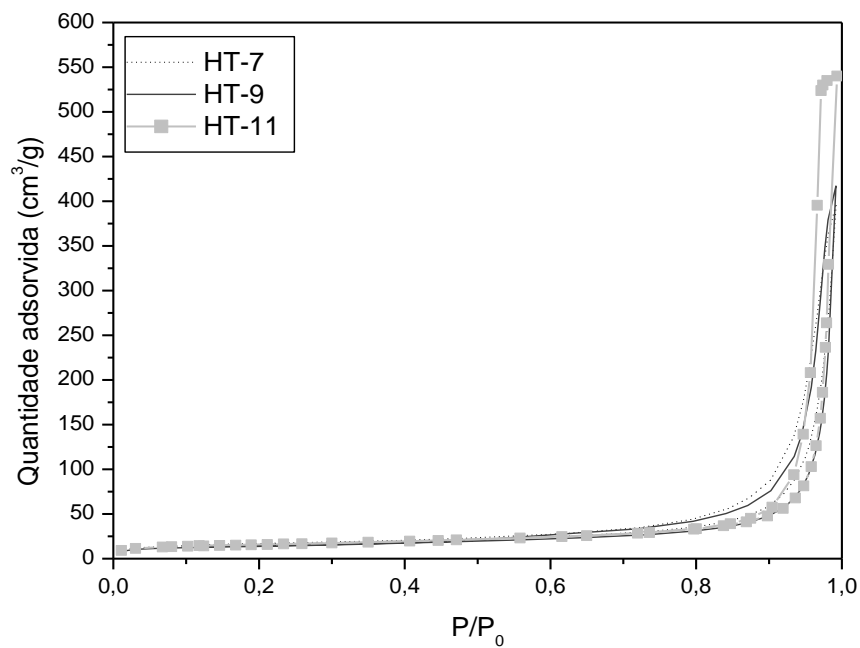
Amostra	Área específica ^(a) ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^(b)
HT-7	57	0,431
HT-9	48	0,357
HT-11	55	0,504

Legenda: (a) BET (b) método BJH (17-600Å)-ramo adsorção

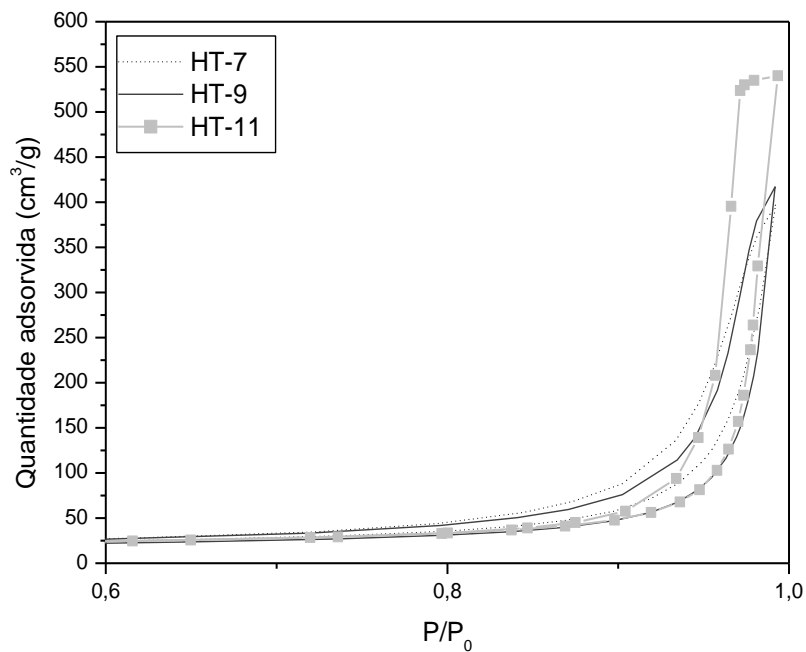
Fonte: A autora, 2022.

As isotermas de adsorção-dessorção das amostras são mostradas individualmente nas Figuras 17 e mais ampliadas na Figura 18. Observa-se que para as três amostras as isotermas são do Tipo II (Thommes, 2015), características de sólidos não porosos ou macroporosos. A ausência de um joelho nítido nas isotermas pode ser indicação da sobreposição da monocamada por multicamadas de adsorbato, que parecem aumentar de forma ilimitada quando $p/p_0 \rightarrow 1$ (THOMMES, 2015).

De acordo com a Figuras 17 e 18 se nota a presença nas três isotermas de um ciclo de histerese do tipo H3. Este tipo de ciclo de histerese pode ser originado por agregados não rígidos de partículas em forma de placas (como é o caso de certas argilas, como as hidrotalcitas), mas também pela presença de macroporos que não são completamente preenchidos pelo adsorbato condensado (THOMMES, 2015).

Figura 17 - Isotermas de fisissorção de N₂ das amostras: a) HT-7; b) HT-9 e c) HT-11

Fonte: A autora, 2022.

Figura 18 - Ampliação da Isoterma de fisissorção de N₂ das amostras HT-7, HT-9 e HT-11

Fonte: A autora, 2022.

3.1.4.2 Variação da composição química da mistura

Os resultados das áreas específicas são mostrados na Tabela 10 para as amostras sintetizadas em diferentes razões molares de Mg/Al. As amostras HT-3/1 e HT-2/1 apresentaram o mesmo valor e foram diferentes da amostra HT-4/1. No entanto, o volume de mesoporos foi distinto entre as amostras possuindo maior em HT-3/1.

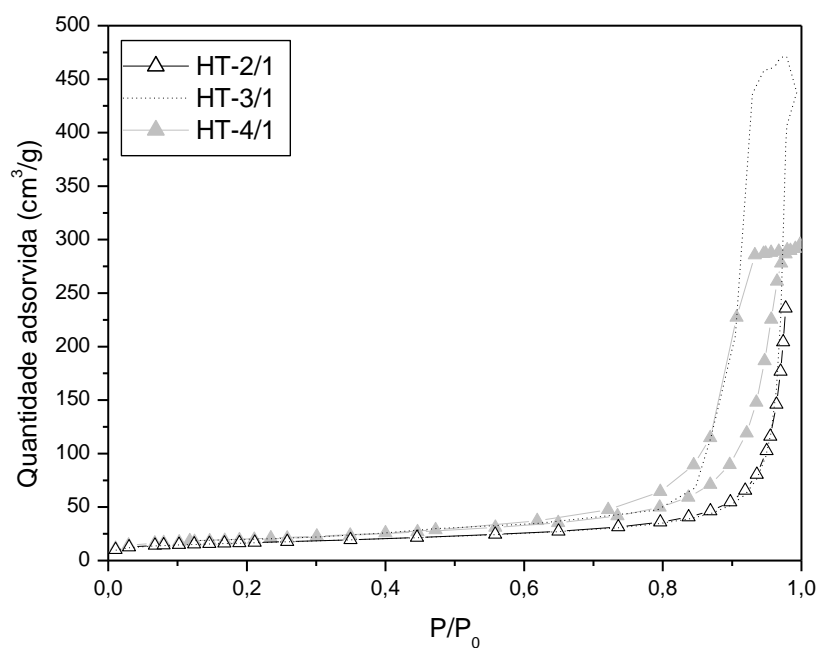
Tabela 10 - Caracterização textural das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1

Amostra	Área específica ^(a) (m² g⁻¹)	Volume de mesoporos (cm³ g⁻¹) ^(b)
HT-4/1	68	0,450
HT-3/1	58	0,673
HT-2/1	58	0,358

Legenda: (a) BET (b) método BJH (17-600Å)-ramo adsorção

Fonte: A autora, 2022.

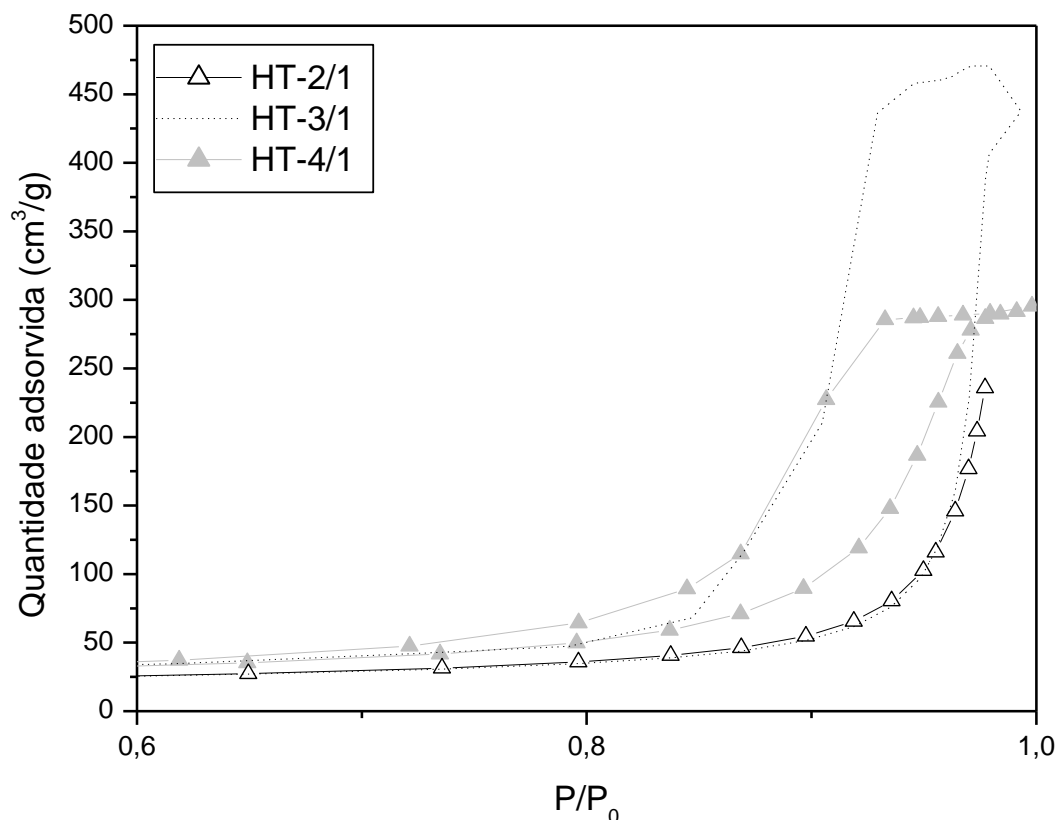
As isotermas de adsorção-dessorção das amostras são mostradas individualmente na Figura 19 e mais detalhada na Figura 20. Não pode ser computada nestas figuras a isoterma correspondente a curva de dessorção em HT-2/1 devido a falhas no equipamento. No entanto, é possível observar que para as três amostras as isotermas são do Tipo II (Thommes, 2015), características de sólidos não porosos ou macroporosos. Observou-se, como na análise variando o pH, a ausência de um joelho nítido nas isotermas podendo indicar a sobreposição da monocamada por multicamadas de adsorbato, que parecem aumentar de forma ilimitada quando $p/p_0 \rightarrow 1$ (THOMMES, 2015).

Figura 19 - Isotermas de fisissorção de N₂ das amostras: (a) HT-2/1; (b) HT-3/1 e (c) HT-4/1

Fonte: A autora, 2022.

Visualiza-se nas Figura 19 e 20 a presença nas isotermas de um ciclo de histerese do tipo H3. Este tipo de ciclo de histerese pode ser originado por agregados não rígidos de partículas em forma de placas (como é o caso de certas argilas, como as hidrotalcitas), bem como a presença de macroporos que não são completamente preenchidos pelo adsorbato condensado (THOMMES, 2015)

Figura 20 - Ampliação das isoterma de fisissorção de N₂ das amostras HT-2/1, HT-3/1 e HT-4/1



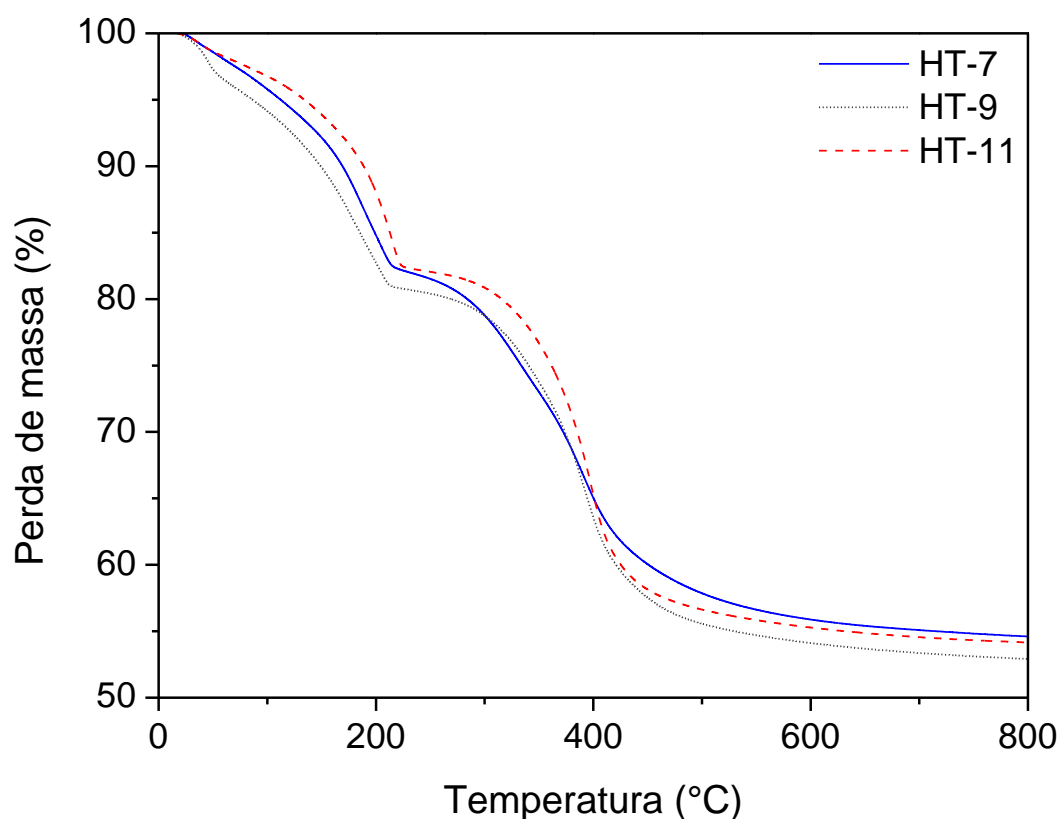
Fonte: A autora, 2022.

3.1.5 Análise termogravimétrica (ATG)

3.1.5.1 Efeito do pH da mistura de síntese

A Figura 21 mostra os resultados da análise termogravimétrica ATG das amostras sintetizadas em diferentes pH, nos quais foi possível verificar duas perdas de massa. Sendo a primeira endotérmica e devida a eliminação das moléculas de água em aproximadamente 200°C e a segunda, ocorre em temperaturas maiores, aproximadamente 400°C é atribuída às perdas dos grupos hidroxila das camadas da brucita e dos ânions carbonato interlamelares (CAVANI, F. et al, 1991).

Figura 21 - Resultado das análises termogravimétricas das amostras HT-7, HT-9 e HT-11

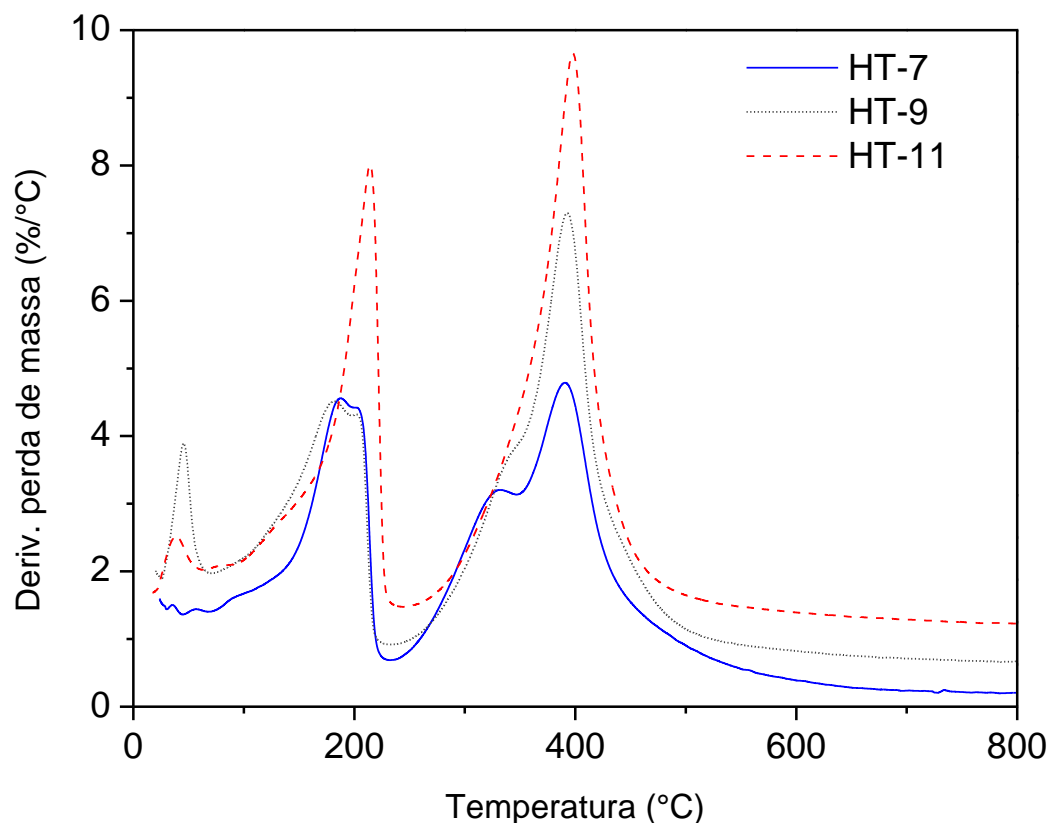


Fonte: A autora, 2022.

Observa-se na Figura 22 que as duas etapas de perdas de massa foram bem definidas na amostra HT-11 apresentando picos mais intensos nas temperaturas de aproximadamente 200°C e 400 °C quando comparadas com as outras amostras. Além disso, é importante ressaltar que, conforme mencionado nas análises de DRX, a amostra HT-11 teve maior cristalinidade. Podendo ser relacionado de acordo com o diâmetro dos cristalitos. Assim, a maior cristalinidade causa melhor ordenamento dos ânions interlamelares, facilitando as perdas de massa e possuindo picos mais intensos e bem definidos.

Em relação a segunda etapa de decomposição das amostras HT-7 e HT-9 houve a presença de “ombro” em menor temperatura. Este fato pode ser devido a desidroxilação se sobrepondo principalmente ao processo de descarbonatação entre 200 a 400°C (ZHANG, 2010).

Figura 22 - Resultados das perdas de massa (%) em diferentes pH de síntese



Fonte: A autora, 2022.

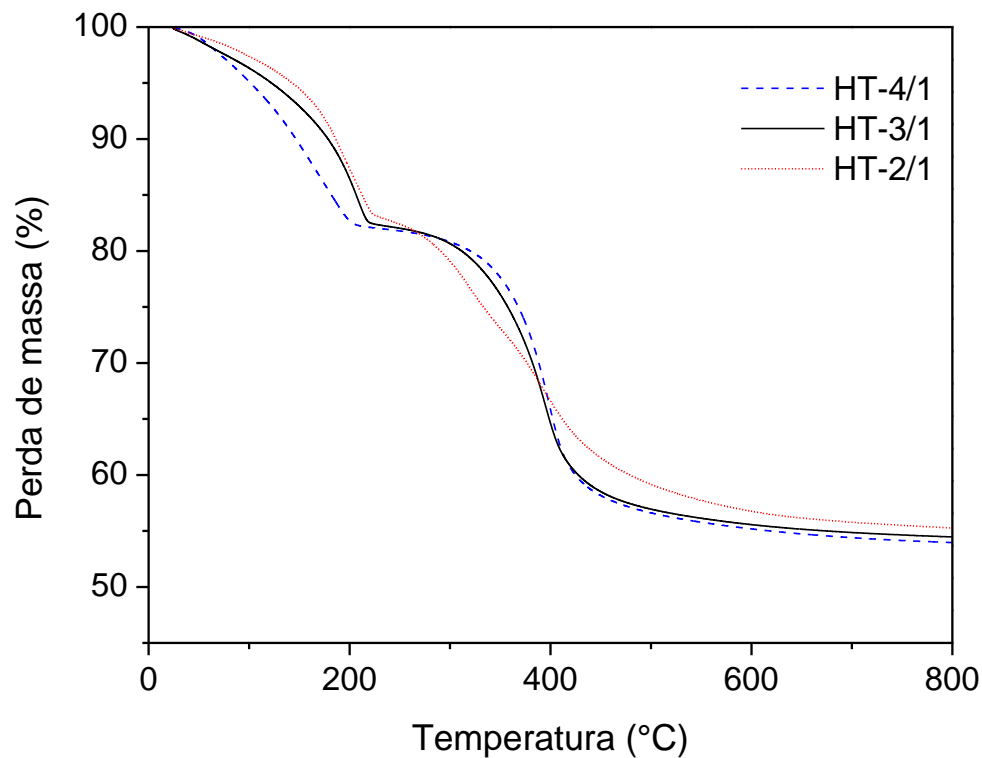
3.1.5.2 Variação da composição química da mistura de síntese

As curvas ATG das amostras se apresentam na Figura 23. Elas possuem características comuns entre si, com dois principais estágios de perda de massa. Sendo o primeiro, endotérmico até cerca de 250°C, pode ser atribuído a perdas de água da superfície e parte da região interlamelar, e o segundo de parte das hidroxilas e do carbonato até cerca de 400°C no qual é observado um patamar. Acima desta temperatura, são característicos da formação de óxidos mistos e materiais amorfos (CHAGAS, L. H. et al, 2012). Além disso, a perda de água foi de aproximadamente 50% de sua massa até 450°C.

É importante ressaltar que as composições químicas diferentes influenciam nas curvas de cada amostra. Isto porque a região de decomposição varia com a natureza dos ânions

interlamelares e suas proporções bem como a cristalinidade do material (CARDOSO, L. P. et al, 2006)

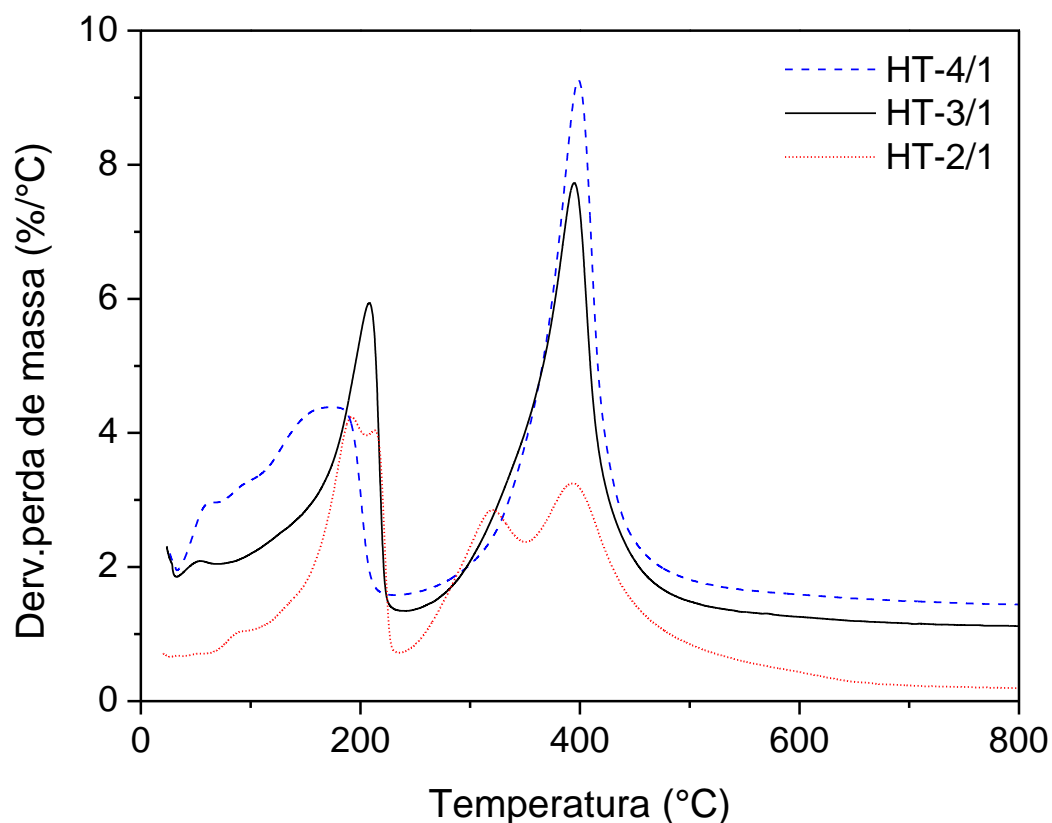
Figura 23 - Resultado das análises termogravimétricas das amostras HT-4/1, HT-3/1 e HT-2/1



Fonte: A autora, 2022.

A Figura 24, mostra o resultado da primeira derivada das curvas da Figura 23. Nesta Figura, os declives observados na Figura 23 aparecem como picos indicando as temperaturas das principais perdas de peso. Entretanto, estas etapas de decomposição nem sempre ocorrem de forma independente. As etapas de decomposição das hidroxilas e do ânion intercalado normalmente se sobrepõem apresentando “ombros” apesar de que a curva diferencial permite uma identificação precisa das diferentes etapas (CARDOSO, L. P. et al, 2006).

Figura 24 - Resultados das perdas de massa (%) em diferentes razões molares de síntese



Fonte: A autora, 2022.

3.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

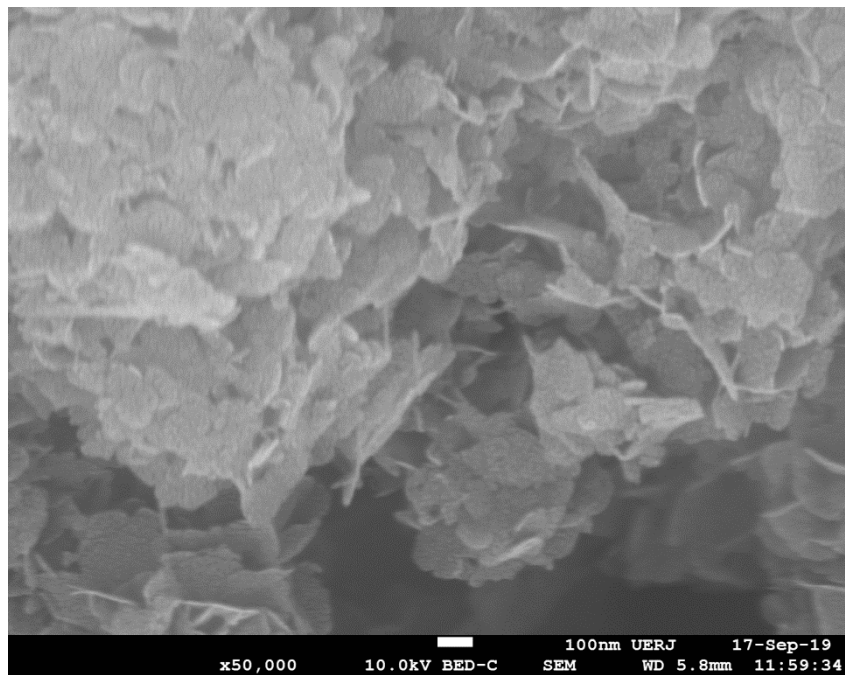
3.1.6.1 Efeito do pH da mistura de síntese

As Figuras relacionadas às imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas na mesma magnificação (50.000 vezes). Verificou-se que a morfologia das amostras é composta por folhas largas com formato irregular.

As partículas das amostras HT-7 e HT-9 (Figuras 25 e 26, respectivamente) apresentam morfologia semelhante, sendo formadas por partículas em forma de folhas, típicas da estrutura lamelar das hidrotalcitas. Nota-se no aglomerado das partículas, espaços que

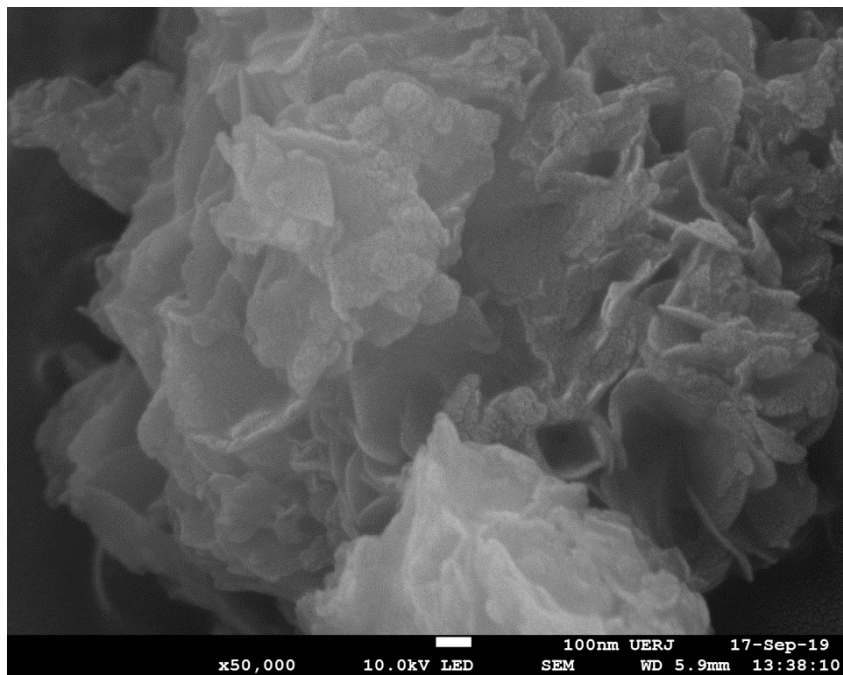
podem ser preenchidos, o que estaria de acordo com as isotermas de fisissorção de N₂ discutidas na análise textural. O tamanho das partículas encontradas nos aglomerados foi maior em HT-7 do que HT-9.

Figura 25 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-7



Fonte: A autora, 2022.

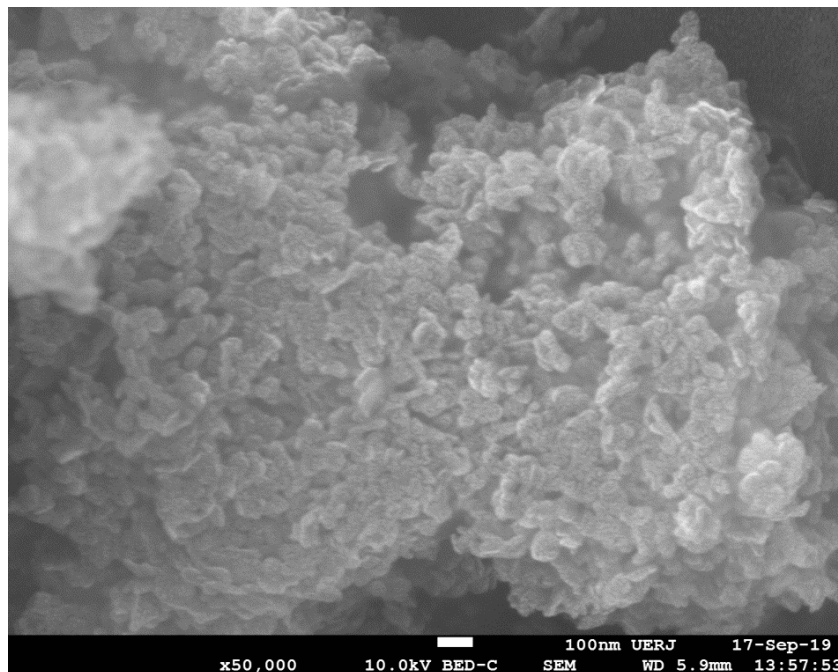
Figura 26 - -Micrografia obtida no MEV da amostra HT-9



Fonte: A autora, 2022.

No caso da amostra HT-11 na Figura 27 foi possível verificar a presença de aglomerados de partículas menores com formato mais regular e hexagonal demonstrando a formação de material de alta cristalinidade, conforme análise DRX (WANG, Q. et al., 2012). Contudo, em algumas regiões é ainda possível encontrar as partículas sendo aglomeradas de maneira desordenada. Ademais, nota-se que existem espaços entre as partículas lamelares, justificando o formato da isoterma de adsorção.

Figura 27 - -Micrografia obtida no MEV da amostra HT-11

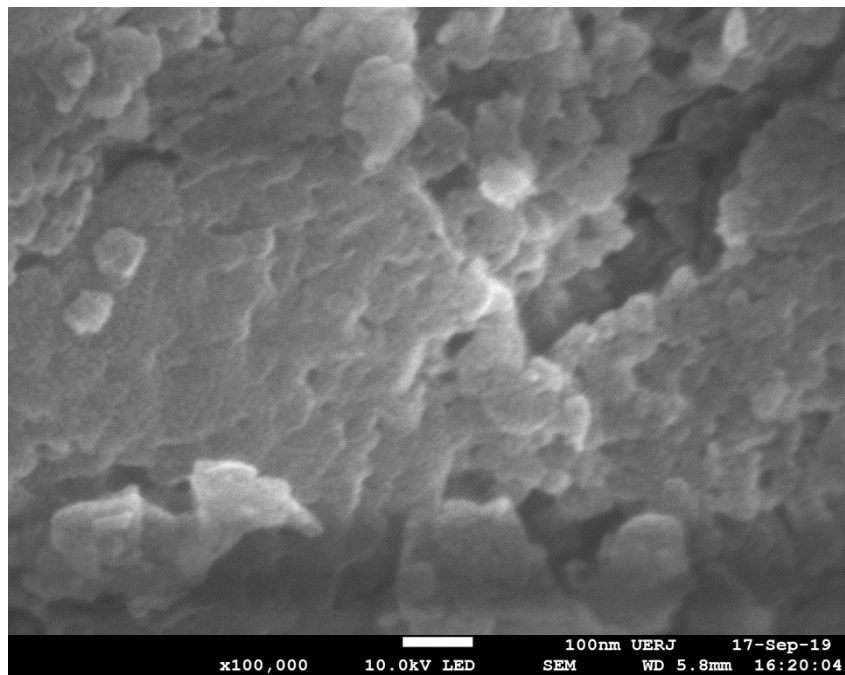


Fonte: A autora, 2022.

3.1.6.2 Variação da composição química da mistura

As Figuras 28 a 30, apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas com a mesma magnificação (100 nm) das três amostras sintetizadas variando a razão de Mg/Al na síntese. Na amostra HT-4/1 foi possível observar a morfologia em formato lamelar ou placas sobrepostas, típicas de hidrotalcita (ZENG, H. et al., 2010). Também não foi observada a existência de muitos espaços entre as lamelas.

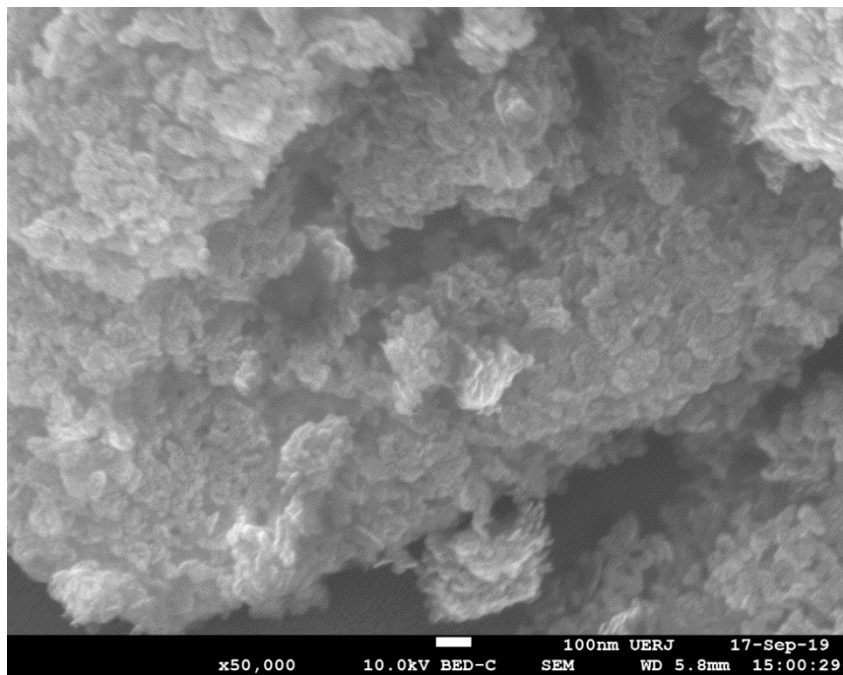
Figura 28 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-4/1



Fonte: A autora, 2022.

Em segundo lugar, para a amostra HT-3/1 (Figura 29) foi encontrado partículas com formatos granulares, mais aglomeradas e apresentando espaços entre elas. Os tamanhos das partículas parecem ser menores que na amostra HT-4/1. Além disso, em algumas regiões pode-se observar que a aglomeração das partículas de hidrotalcita mostra-se de forma mais desordenada. Os espaços entre as lamelas justificam os resultados encontrados na análise textural.

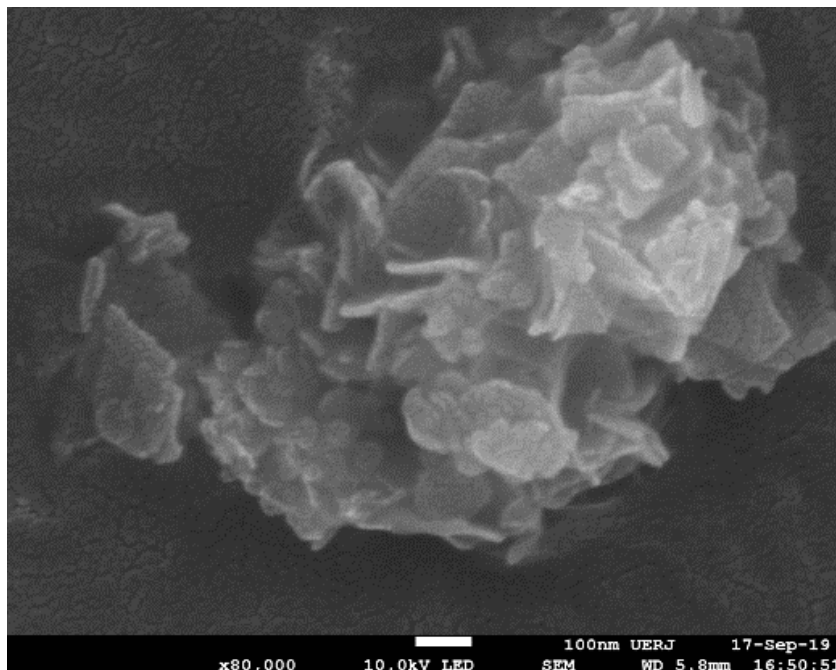
Figura 29 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-3/1



Fonte: A autora, 2022.

Por fim, em relação a micrografia da amostra HT-2/1, foi constatado um aglomerado de partículas de aparência mais achatada, hexagonal, e aglomeradas em forma de “rosa de areia” conforme pode ser visto na Figura 30. Estas partículas parecem ter uma morfologia semelhante às lamelas que caracterizam a hidrotalcita (ZENG, H. et al., 2010).

Figura 30 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-2/1



Fonte: A autora, 2022.

Assim, a partir dos resultados das micrografias foi encontrado que as amostras HT-3/1 e HT-2/1, que tem um maior teor de Al, apresentaram partículas com morfologia lamelar ou formato de folhas bem definido, características dos HDL's do tipo hidrotalcita. Além disso, ficou claro que com a diminuição da razão, a morfologia lamelar ficou mais definida e aumentaram-se os tamanhos das partículas.

3.2 Caracterização dos óxidos mistos

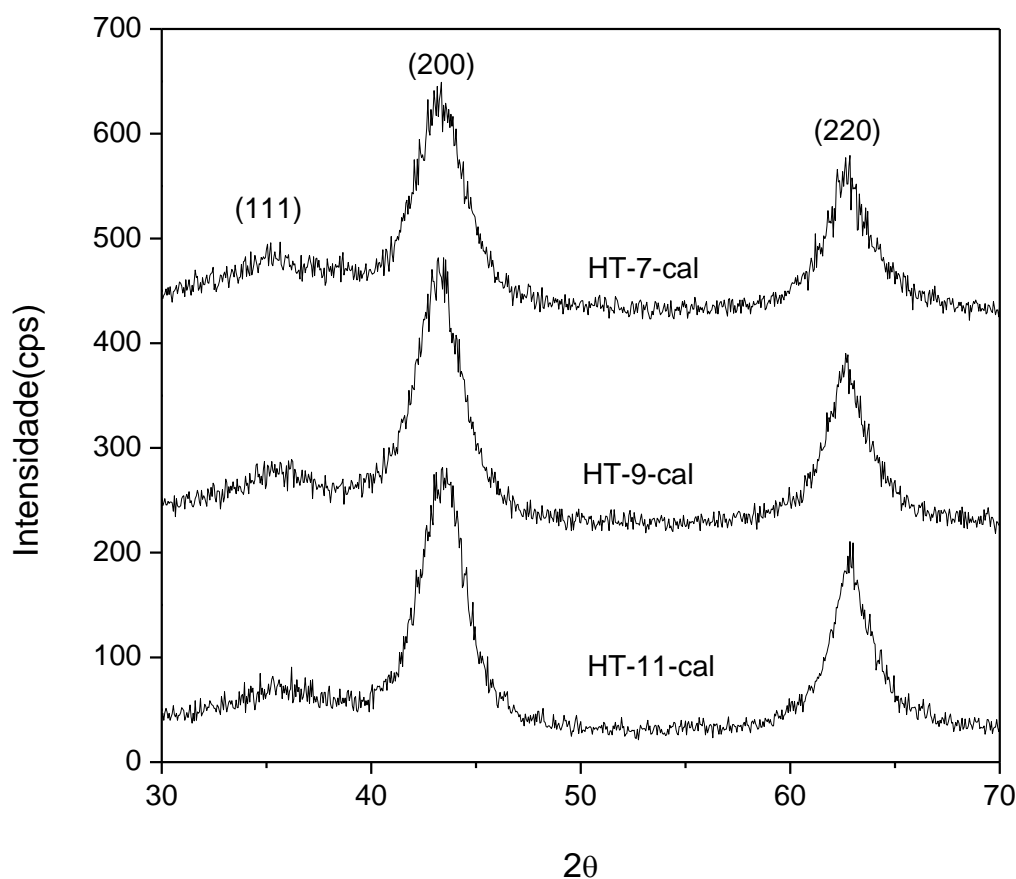
3.2.1 Difração de raios X (DRX)

3.2.1.1 - Variação de pH

A calcinação a 450°C dos HDL variando o pH resultou na transformação estrutural de HDLs em óxidos metálicos mistos. Utilizando Software X'Pert HighScore Software, os padrões de XRD foram analisados e comparados com dados cristalográficos.

De acordo com a Figura 31, os picos de difração agudos indexados aos planos (111), (200) e (220) podem ser atribuídos a fase periclásica MgO (JCPDS 45-0946) (DIDENKO, O. Z. et al., 2008), foram próximos dos valores das amostras.

Figura 31 - Difractogramas dos óxidos mistos HT-7-cal, HT-9-cal e HT-11-cal



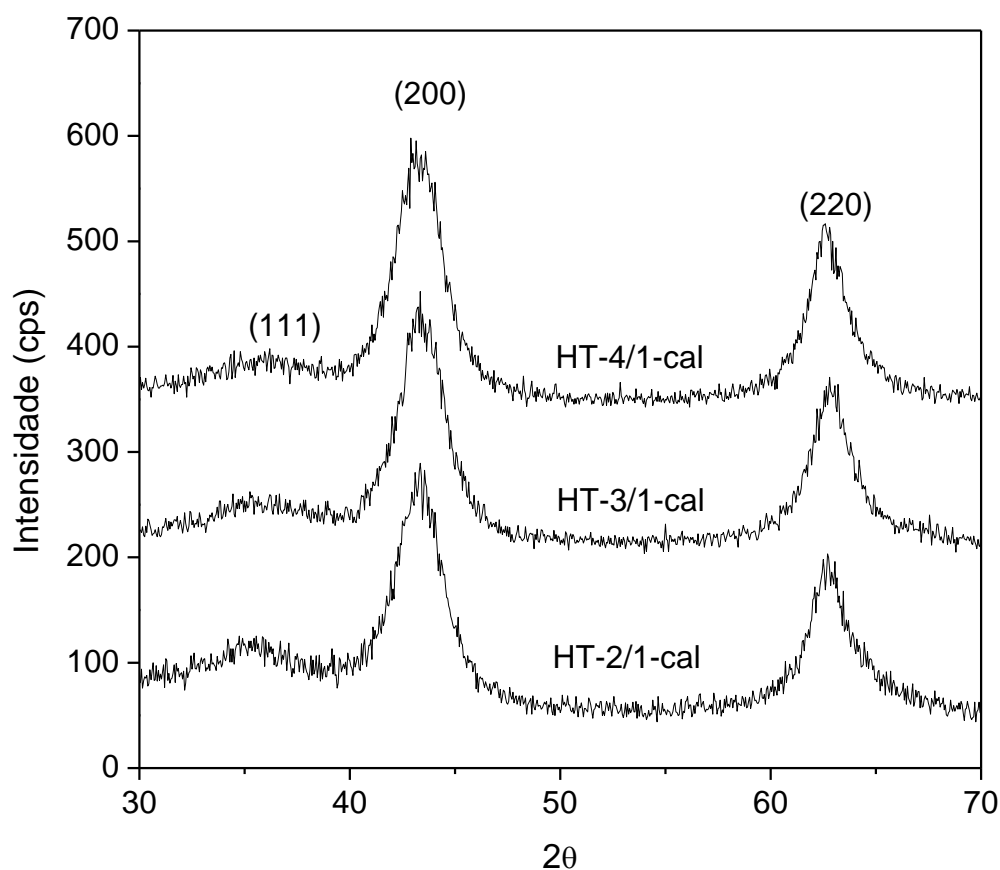
Fonte: A autora, 2022.

Não foram observadas diferenças entre os difratogramas das amostras sintetizadas por diferentes pH, que foram submetidas ao processo de calcinação. Visto que, segundo a análise térmica, tiveram a eliminação da interlamela.

3.2.2.1 - Variação de composição

Conforme o último estudo de difração de raios X envolvendo amostras calcinadas, no caso da calcinação a 450°C das amostras HT-7-cal, HT-9-cal e HT-11-cal também tiveram como resultado óxidos metálicos mistos de Mg e Al. Por meio do Software X'Pert HighScore Software, os padrões de XRD foram analisados e comparados com dados cristalográficos. De acordo com a Figura 32, os picos de difração finos e de acordo com a literatura as reflexões de Bragg $2\theta = 36^\circ$, 43° e 63° indexados aos planos (111), (200) e (220) são correspondentes a fase periclásica MgO (JCPDS 45-0946) que foram próximos dos valores das amostras.

Figura 32 - Difratoformas dos óxidos mistos HT-4/1-cal, HT-3/1-cal e HT-2/1-cal.



Fonte: A autora, 2022.

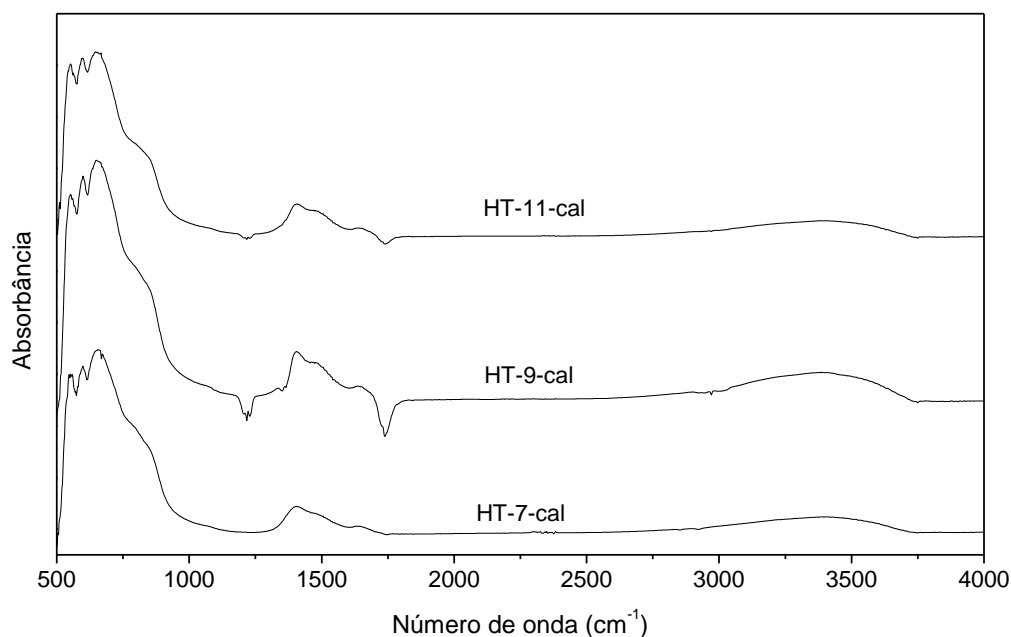
Como no estudo das amostras sintetizadas por diferentes pH que foram calcinadas, também não foram observadas diferenças entre os difratogramas das amostras sintetizadas por diferentes razões molares, que foram submetidas ao processo de calcinação. Devido ao fato de que de acordo com o estudo da análise térmica, tiveram a eliminação da interlamela.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho

3.2.2.1 - Variação de pH

Os espectros de infravermelhos são mostrados na Figura 33 e as bandas foram comparadas com as da Figura 15. Foi encontrada menor intensidade na banda larga referente a ligação -OH na camada de brucita em torno de $3460-3480\text{ cm}^{-1}$; já a vibração da deformação angular das moléculas de H_2O também apresentou menor intensidade em 1646 cm^{-1} ; e as vibrações Al-O e Mg-O apresentaram bandas mais definidas em $584-655\text{ cm}^{-1}$. Ressaltando que, bandas de absorção de ânions entre camadas são encontradas entre 1200 e 1700 cm^{-1} (CAVANI, F. et al, 1991).

Figura 32 - Espectro de FTIR-ATR das amostras HT-7-cal, HT-9-cal e HT-11-cal



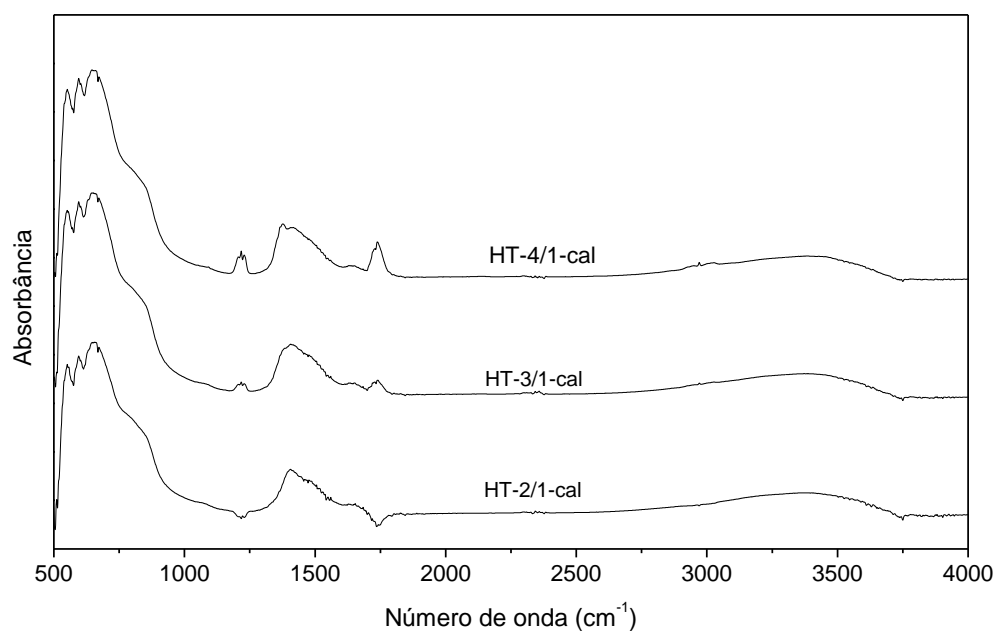
Fonte: A autora, 2022.

3.2.2.1 Variação de composição

Os espectros de infravermelhos podem ser conferidos na Figura 34. Comparando com as amostras não calcinadas relativas a Figura 16, houve a diminuição das intensidades de algumas bandas e melhores definições de outras, conforme o item 3.2.2.1.

Novamente, apresentaram melhor definição as bandas relativas a região de ligação do metal com o Oxigênio. No entanto, não foram detectadas nos espectros as bandas referentes ao modo de estiramento assimétrico de carbonato em 1370 cm⁻¹ e sim um alargamento da banda nesse número de onda. Contudo, em todos os óxidos, outras bandas foram mantidas, porém em menores intensidades em relação as amostras não calcinadas como a banda larga observada entre 3200-3600 cm⁻¹, a qual é relativa ao -OH na camada semelhante à brucita (NEJATI, K. et al, 2013).

Figura 33 - Espectro de infravermelho das amostras HT-4/1-cal, HT-3/1-cal e HT-2/1-cal



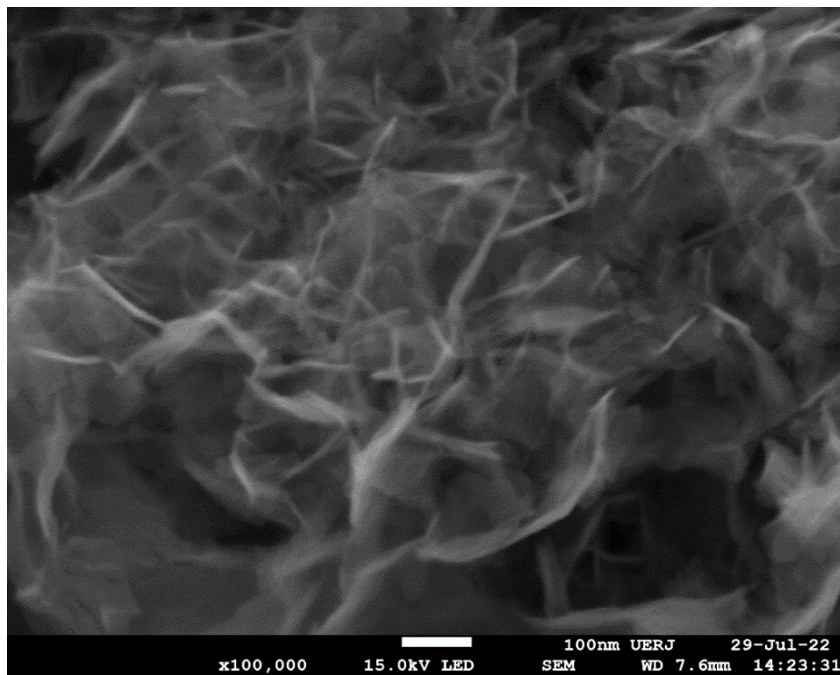
Fonte: A autora, 2022.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

3.2.3.1 - Variação de pH

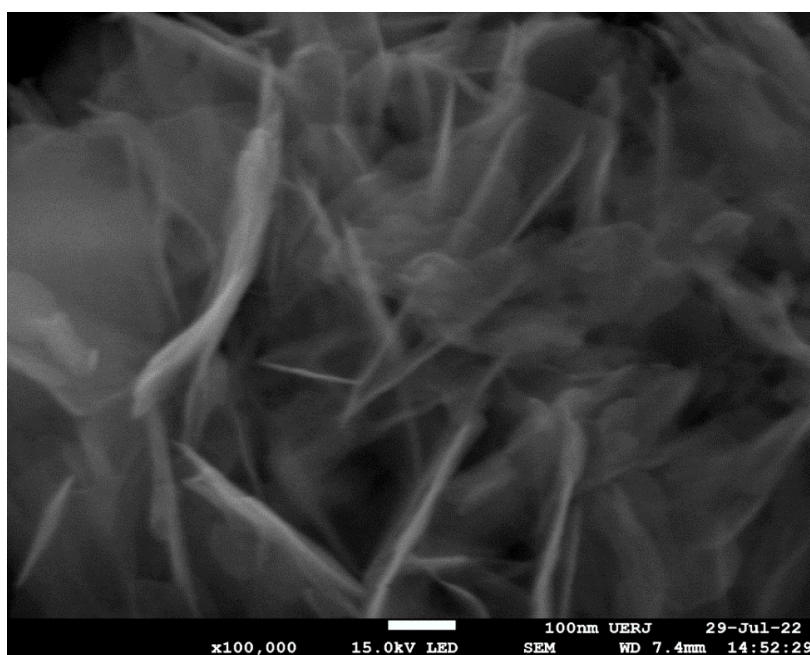
As Figuras 35 até a Figura 37 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas na mesma magnificação (100.000 vezes). Verificou-se que a morfologia das amostras é composta por folhas largas com formato irregular nas amostras HDL-7-cal e HDL-9-cal. Ademais, nota-se que existem espaços entre as partículas lamelares justificando a propriedade dos óxidos mistos de apresentarem maiores áreas específicas e poderem acomodar mais adsorbatos entre seus espaços. (VACCARI, A., 1998). Estes espaços foram mais visíveis na amostra HT-9-cal.

Figura 34 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-7-cal



Fonte: A autora, 2022.

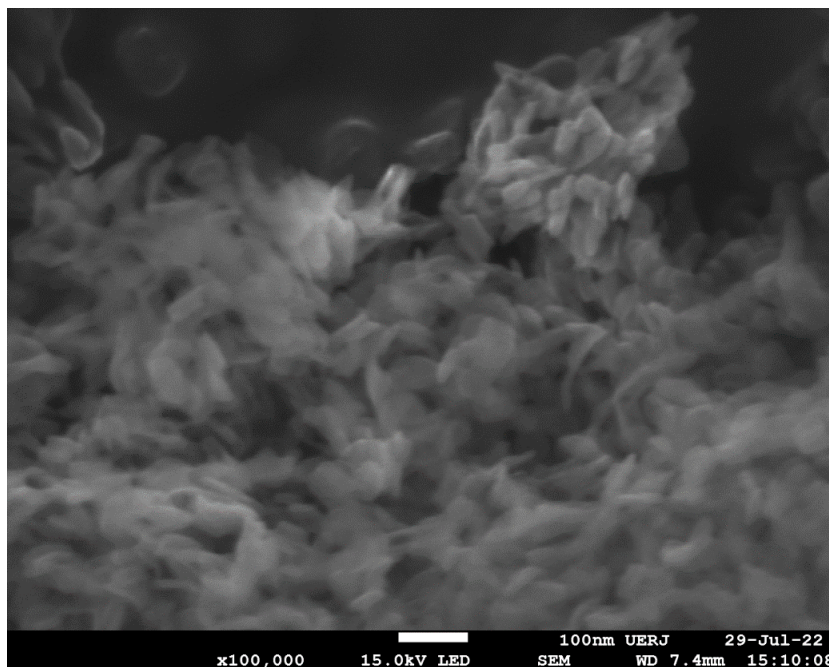
Figura 35 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-9-cal



Fonte: A autora, 2022.

No caso da amostra HT-11-cal, é possível verificar a presença de aglomerados de partículas menores com formato mais regular e hexagonal, demonstrando que a morfologia deste material em comparação a ele sem estar calcinado não foi modificada.

Figura 36 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-11-cal

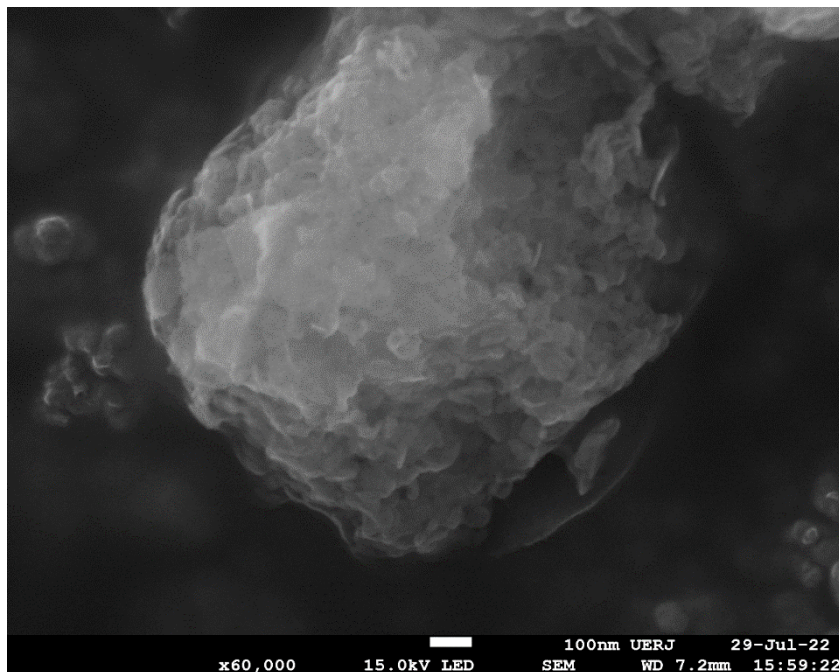


Fonte: A autora, 2022.

3.2.2.1 - Variação de composição

As Figuras 38 até a Figura 40 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas na mesma magnificação (60.000 vezes). Verificou-se que em relação a morfologia após a calcinação da amostra HT-4/1 continuou a apresentar uma estrutura lamelar, porém com partículas menores e hexagonais

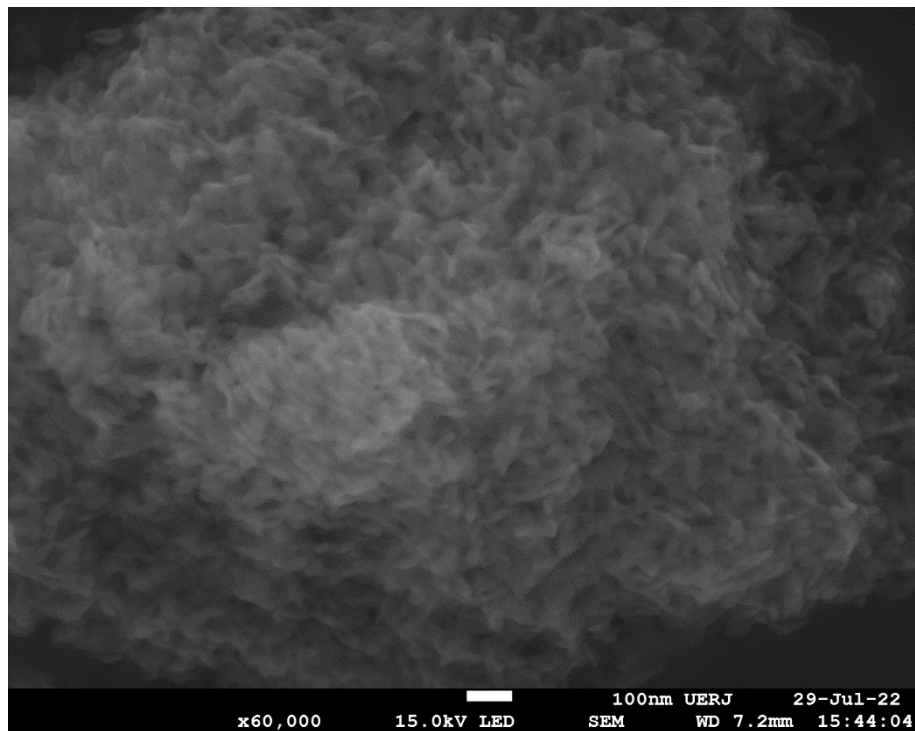
Figura 37 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-4/1-cal



Fonte: A autora, 2022.

Em relação a amostra HT-3/1-cal (Figura 39) novamente foi encontrada uma morfologia similar a antes de ser submetida a calcinação com partículas granulares, mais aglomeradas e com espaços entre elas. Os tamanhos das partículas foram menores que na amostra HT-4/1-cal. Além disso, em algumas regiões pode-se observar que a aglomeração das partículas de hidrotalcita se apresentando de maneira mais desordenada.

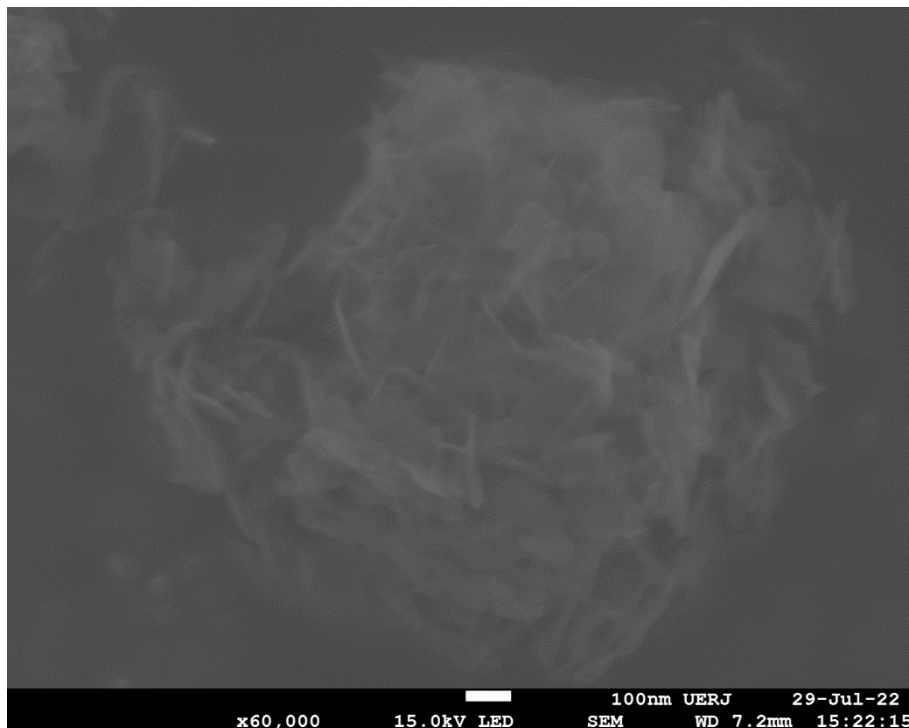
Figura 38 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-3/1-cal



Fonte: A autora, 2022.

No caso da amostra HT-2/1-cal, foi possível verificar que a presença de aglomerados de partículas menores com formato mais regular e hexagonal e mais homoganeamente distribuída que antes de ser calcinado demonstrando que a morfologia deste material em comparação a ele sem estar calcinado foi modificada.

Figura 39 - Micrografia obtida no MEV da amostra HT-2/1-cal



Fonte: A autora, 2022.

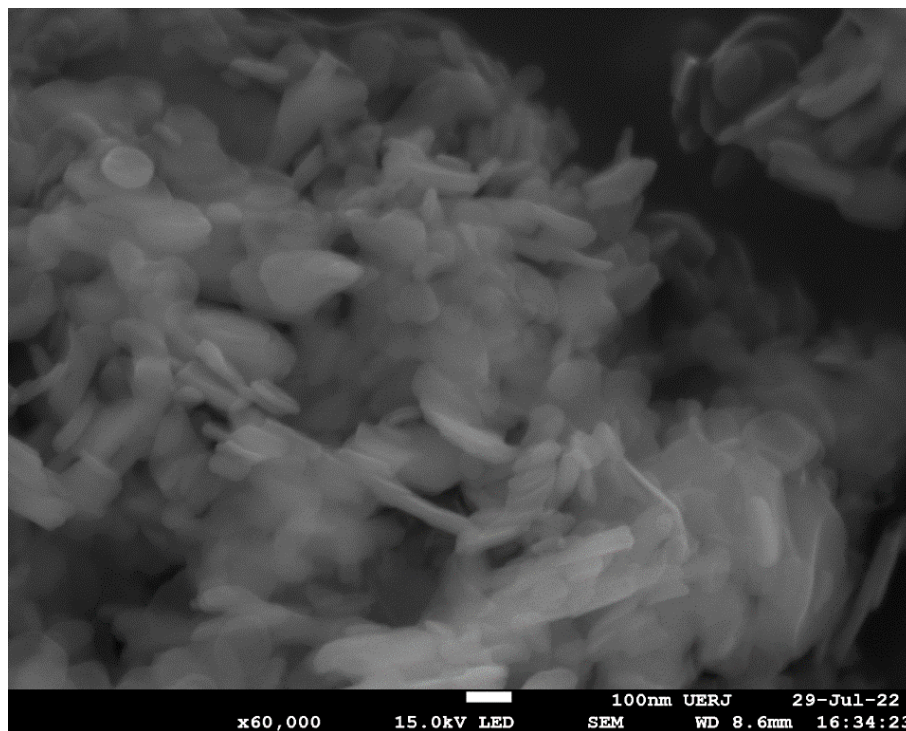
Assim, a partir dos resultados das micrografias foi encontrado que o processo de calcinação não alterou a morfologia dos materiais.

3.3.3 Óxido misto oriundo de hidrotalcita comercial

3.3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 41 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida na mesma magnificação (60.000 vezes). da amostra Pural Mg63 e ela foi utilizada para fins comparativos com os demais óxidos. Verificou-se que a morfologia após a calcinação da amostra Pural Mg63 foi similar a amostra HT-3/1-cal apresentando estrutura lamelar com partículas em formato hexagonal, típica de brucita de hidrotalcita, aglomeradas.

Figura 40 - Micrografia obtida no MEV da amostra PuralMg63-cal



Fonte: A autora, 2022.

3.3 Testes de remoção do 2,4-D

Os testes foram efetuados com quantidades de aproximadamente 20mg de agrotóxico em 30 mL de água. Considerou-se o pH da água deionizada do laboratório para todas as soluções diluídas.

Inicialmente, definiu-se o valor de 283 nm para o comprimento de onda do 2,4-D. Ele foi obtido pelo modo cíclico do próprio equipamento, cujo resultado encontra-se no Apêndice B. Este valor é correspondente ao encontrado por outros autores conforme citado por AMARANTE, O. P., Jr. et al., 2003.

Para construir as curvas padrões e determinar as concentrações das amostras, utilizou-se a lei de Lambert Beer (SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J., 2006) no comprimento de onda igual a 283 nm

$$Abs = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (5)$$

Onde:

Abs = absorvância um dado comprimento de onda.

ε = absorvidade molar

b = caminho óptico ou largura da cubeta que contém a solução

C = concentração do analito.

Assim, foram construídas curvas padrão com boa linearidade possuindo valor de r^2 em torno de 0,9500, conforme exemplo do Apêndice C utilizando a lei de Lambert Beer.

Então, para cada amostra, foram aferidas as absorvâncias e estimadas as concentrações respectivas ao aplicar o valor na curva padrão construída, conforme o Apêndice E. Após serem obtidas as medidas de concentração, calculou-se o percentual de remoção do agrotóxico em relação a concentração inicial igual a 2 mM, conforme pode ser observado nos Gráficos 1 e 2.

Foram comparados os resultados encontrados em relação a dois aspectos principais: morfologia e razão Mg/Al. Além disso, os resultados foram divididos nos dois grupos de estudo conforme a variação de: pH e razão molar.

Observou-se no Gráfico 1 que, no caso dos óxidos mistos que tiveram como precursores amostras sintetizadas com variação de pH, o maior percentual de adsorção foi alcançado em ordem crescente nas amostras: HT-9-cal < HT-7-cal < HT-11-cal,

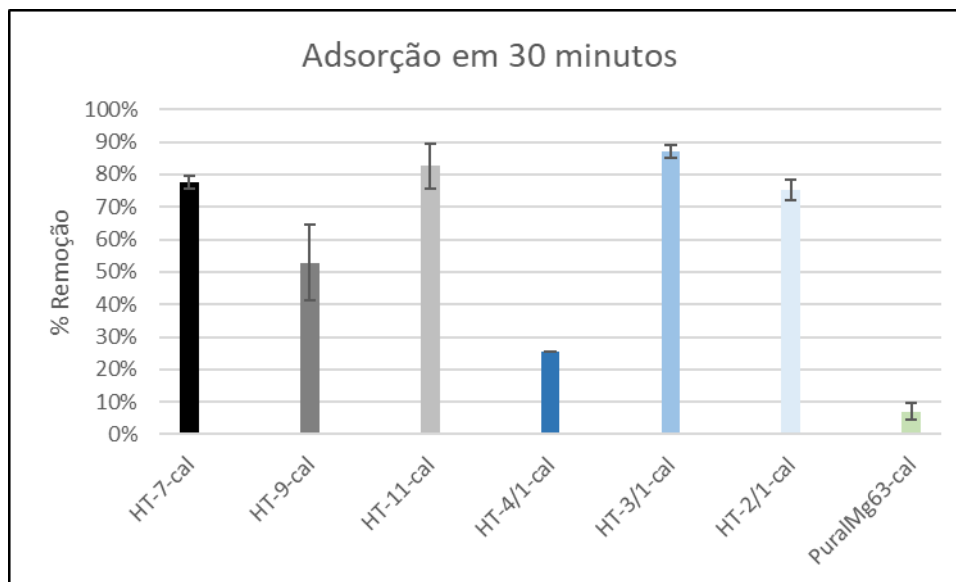
Existem autores, como Inácio 2001, que relacionam a capacidade adsortiva com a morfologia dos materiais. Assim, observando os resultados obtidos das amostras discutidos anteriormente, pode-se notar que a calcinação provocou modificações das estruturas dos materiais.

A capacidade de adsorção da amostra HT-11-cal pode ter sido por causa da quantidade maior de partículas regulares e aglomeradas. Entre as amostras HT-9-c e HT-7-c, a morfologia possui formatos de folhas com espaços entre elas, porém a amostra HT-7-cal tem mais aglomerados de partículas que na amostra HT-9-cal.

Pode-se relacionar as capacidades adsortivas com outros fatores além da morfologia. Conforme foi o caso dos óxidos mistos obtidos com hidrotalcitas precursoras dos estudos de variação de Mg/Al e que mostraram em ordem crescente do percentual de remoção: HT-4/1-cal < HT-3/1-cal < HT-2/1-cal. Neste caso, observou-se que a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição das razões molares de Mg/Al e isto pode estar relacionado com a maior densidade de carga das camadas do tipo brucita.

Para fins comparativos, empregou-se a amostra de hidrotalcita comercial que se mostrou com menor remoção dentre os dois grupos.

Gráfico 1 - Percentual de remoção 2,4-D em 30 min



Fonte: A autora, 2022.

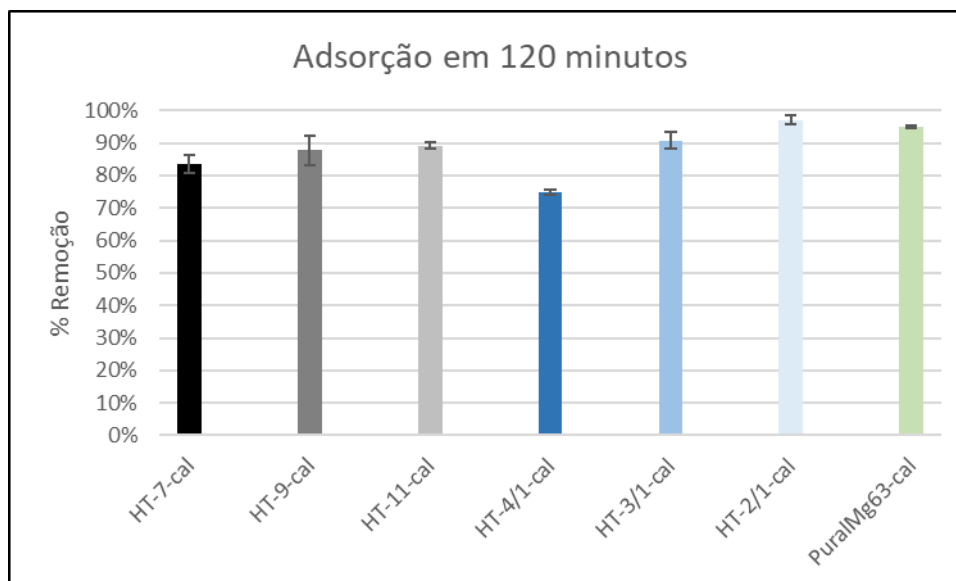
No entanto, após 120 minutos, algumas das ordens de remoção foram alteradas, como pode ser visualizado na Figura 39, sendo então iguais a:

- variação de pH: HT-7-cal < HT-9-cal < HT-11-cal
- variação de Mg/Al: HT-4/1-cal < HT-3/1-cal < HT-2/1-cal

A adsorção utilizando os óxidos mistos pode estar relacionada também à reconstrução da estrutura dos materiais, devido ao efeito memória. E após um determinado período de tempo, pode-se explicar também as diferenças das ordens observadas devido a reconstrução da estrutura do material. Os que se mantiveram nas ordens de capacidade de adsorção em relação ao tempo de 30 minutos, podem ser justificados pelos mesmos motivos anteriores.

No entanto, em 120 minutos de contato entre o adsorvente e o herbicida, a amostra de hidrotalcita comercial apresentou adsorção entre HT-3/1-cal e HT-2/1-cal, por causa de suas propriedades físico-químicas.

Gráfico 2 - Percentual de remoção 2,4-D em 120 min



Fonte: A autora, 2022.

CONCLUSÕES

Com o presente trabalho, pode-se concluir que foi verificada a mudança na estrutura das amostras sintetizadas por diferentes pH e razões de Mg/Al. Além disso, os resultados de DRX, mostraram que em todas as amostras foram obtidos picos de fase hidrotalcita e quando calcinados foram picos relativos a fase periclásio. No caso das hidrotalcitas, houve diferenças no espaçamento basal e no espaço interlamelar. Os picos dos óxidos mistos não apresentaram diferenças entre si.

A espectroscopia de infravermelho em todas as amostras de hidrotalcita confirmou a presença das bandas correspondentes à vibração dos íons carbonato ocupando o espaço interlamelar. Nos óxidos mistos, houve a diminuição da intensidade de algumas bandas e melhor definição em outras, indicando a mudança estrutural.

Por meio da análise textural, verificou-se que as hidrotalcitas calcinadas são mesoporosas com isotermas do tipo II. Pode-se relacionar os resultados de área específica e volumes de poros com os observados na análise DRX.

As análises termogravimétricas mostraram que duas perdas de massas endotérmicas nas mesmas faixas de temperatura para todas as amostras e as perdas dos ânions interlamelares e as perdas por desidroxilação e descarbonatação ocorrendo em diferentes temperaturas. Pode-se associar a cristalinidade apresentada pela análise DRX com os resultados das análises termogravimétricas.

A micrografia eletrônica de varredura das hidrotalcitas mostrou morfologia composta por folhas largas com formatos irregulares ou placas sobrepostas, típicas deste tipo de material. Além disso, observou-se que as partículas ou aglomerados de partícula apresentaram tamanhos diferentes. Os que possuíram estruturas com partículas menores e mais aglomeradas foram os de maior capacidade de remoção do agrotóxico.

Em relação aos provenientes da variação da composição química, eles não apresentaram alterações morfológicas significativas em relação aos seus precursores. No entanto, O aumento no teor de alumínio favoreceu a capacidade de remoção do 2,4-D que pode estar relacionado à maior densidade de carga das camadas do tipo brucita dos precursores.

Dessa forma, foi possível sintetizar HDLs com diferentes valores de pH e razões molares e obter seus óxidos mistos. Além de poder remover o agrotóxico em meio aquoso,

tendo em vista que a revisão bibliográfica forneceu as metodologias mais adequadas para fornecer os resultados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar outras técnicas de caracterização das propriedades básicas dos óxidos mistos, visando a melhor compreensão dos resultados obtidos pela adsorção.
- Investigar o efeito do tempo da adsorção, de modo a obter mais informações sobre a cinética da adsorção.
- Construir as isotermas características dos experimentos de adsorção visando obter o tipo de modelo característico da adsorção.
- Caracterizar as hidrotalcitas obtidas por outros métodos de síntese já realizados com sucesso pelo grupo e utilizá-las em experimentos de adsorção de 2,4-D.

REFERÊNCIAS

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2, 4-Diclorofenoxiacético (2, 4-D). *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 223-229, Jan-Ago 2003.

AMARANTE, O. P., Jr et al. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D). *Química Nova*, v. 26, p. 223-229, Mar 2003.

ANDRADE, R. C. S et al. *Remoção de Cr (VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. 1997. 157f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

BELLOTTO, Maurizio et al. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 20, p. 8527-8534, Mai 1996.

BORSOI, A. et al. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. *Acta Iguazu*, v. 3, n. 1, p. 86-100, jan 2000.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. *Esclarecimentos sobre registro de defensivos agrícolas*. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/esclarecimentos-sobre-registros-de-defensivos-agricolas>>. Acesso em: 03 jan 2020.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Seção 1, p. 11459.

BRASIL. Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000. Altera a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, 07 jul. 2000. Seção 1, p. 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. PORTARIA GM/MS Nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 226-270.

- BRAVO-SUAREZ, J. J. et al. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 601-614, Ago 2004
- 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, Dez 2019.
- CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, n. 2, p. 183-190, Jun 2005.
- CARDOSO, L. P. et al. Study of acids herbicides removal by calcined Mg—Al—CO₃—LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, n. 5-6, p. 987-993, Mai-Jun 2006.
- CARVALHO et al. Ecotoxicologia: conceitos, abrangência e importância agrônômica. *Revista Monografias Ambientais*, v. 2, n. 2, p. 176-192, Mar 2011.
- CARVALHO, L. B. *Plantas Daninhas*. Santa Catarina: Editado pelo autor, 2013.
- CAVANI, F. et al. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, v. 11, n. 2, p. 173-301, Dez 1991.
- CHAGAS, L. H. et al. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. *Química Nova*, v. 35, p. 1112-1117, Jul 2012.
- CHAPARADZA, A. et al. Removal of 2,4-D-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, n. 92-97, Nov 2011.
- CREPALDI, E. L. et al. “Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações”, *Química Nova*, v.21, n.3, p. 300-311, Jun 1998.
- DE SOUZA, A. V. A.; SILVA, J. F. C. Biodiesel Synthesis Evaluated by Using Real-Time ATR-FTIR. *Organic Process Research & Development*, v. 17, p. 127–132, Jan 2013.
- DIDENKO, O. Z. et al. Synthesis of nanosized ZnO/MgO solid and its catalytic activity for CO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 29, n. 11, p. 1079-1083, Nov 2008.
- GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, Jan 1960.
- INACIO, J. et al. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, v. 18, n. 5-6, p. 255-264, Mai 2001
- INCA. *Agrotóxico*. Disponível em <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>>. Acesso em: 10 jan. 2020.
- JULES C.A. et al. The Thermal Decomposition of Mg ± Al Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure, *Chemistry Europe*, n. 24, p. 8, Dez 2002.

KLOPROGGE, J. T. et al. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 11, p. 4047-4057, Nov 2004.

LAKRAIMI, M. et al. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, n. 4, p. 1007-1011, Fev 2000.

LEGROURI, A. et al. Removal of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides. *Water research*, v. 39, n. 15, p. 3441-3448, Set 2005.

MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay minerals*, v. 28, n. 1, p. 50-56, Fev 1980.

NEJATI, K. et al. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.*, n. 280, p. 67-73, Set 2013.

NUNES, S. P. *O desenvolvimento da agricultura brasileira e mundial e a ideia de desenvolvimento rural*. Disponível em: <www.deser.org.br>. Acesso em: 20 fev. 2021.

OLIVEIRA, M. F. D; BRIGHENTI A. M. Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR R.S; CONSTANTIN J, INQUE, M.H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. p. 263-30.

ONU. *Pesticidas matam 200 mil pessoas por intoxicação aguda todo ano, alertam especialistas*. Disponível em <<https://nacoesunidas.org/pesticidas-matam-200-mil-pessoas-por-intoxicacao-aguda-todo-ano-alertam-especialistas/>>. Acesso em: 20 fev. 2020.

PANDA H. S. et al. Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides, *Bulletin of Materials Science*, v. 34, n. 7, p. 1599-1604, Dez 2011.

PASCHOAL, A. D. *Pragas, Praguicidas e a Crise Ambiental: problemas e soluções*. Rio de Janeiro: FGV, 1979.

Pausch, I. et al. Syntheses of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Minerals*, v.34, n.5, p. 507-510, Out 1986.

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, Set 2005.

PEREIRA, P. M. *Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita e sua aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja*. 2016. 71 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

PÉREZ, C. N. et al. Hydrotalcites as precursors for Mg, Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. *Applied Catalysis A: General*, v. 272, n. 1-2, p. 229-240, Set 2004.

PÉREZ, C. N. et al. *Hidrotalcitas: Preparação, Caracterização E Atividade Catalítica Na Condensação Citral/acetona*. 2001. 191f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

POLATO, C. M. S. *Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita na Remoção Catalítica de SO_x*. 2005. 203f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis*, v. 101, n. 2, p. 352-359, Out 1986.

REIS, M. J. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas*. 2009. 94f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, Riberão Preto, 2009.

ROSS, G. J. et al. Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 52, n. 7-8, p. 1036-1047, Jul-Ago 1967.

SHARMA, S. K. et al. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 46, n. 14, p. 4856-4865, Jun 2007.

SILVA, L. P. R. *Híbridos de hidróxidos duplos lamelares e herbicidas: intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos*. 2014. 122f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8ª Edição norte-americana, São Paulo: Thomson, 2006.

SPADOTTO, C. A. et al. Sorção do herbicida 2,4-d em solos brasileiros. *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 103-110, Jan-Dez 2003.

TAYEB, W. et al. Hepatotoxicity induced by sub-acute exposure of rats to 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid based herbicide "Désormone lourde". *Journal of hazardous materials*, v. 180, n. 1-3, p. 225-233, Ago 2010.

THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. *Agent Orange*. Disponível em <<https://www.britannica.com/science/Agent-Orange>>. Acesso em: 02 jan. 2019.

ULIBARRI, M. A. et al. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Applied Clay Science*, v. 10, n. 1-2, p. 131-145, Ago 1995.

VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis today*, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, Mai 1998.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, v. 14, n. 4, p. 161-198, Abr 1999.

Vargas, L., Roman, E. S. 2008. *Manual de Manejo e Controle de Plantas Daninhas*. 1. ed. Passo Fundo, Brasil: Embrapa Trigo, 2008.

VATS, S. Herbicides: history, classification and genetic manipulation of plants for herbicide resistance. In: LICHTFOUSE, E. *Sustainable Agriculture Reviews*. Berlin: Springer, 2015. v. 15, p. 153-192

VAZZOLER, F.S.A. *Preparação e caracterização de argilas organofílicas e sua aplicação na adsorção de atrazina em água*. 2017. 82f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

VELU, S. et al. Alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*, v. 119, n. 2, p. 241-252, Nov 1994.

VIDAL, R. A. et al. *Herbicidologia*. Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Edição dos Autores, 2001.

VIEIRA, A. de C. *Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares*. 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

VIEIRA, E. M. et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Química Nova*, v. 22, n. 3, p. 305-308, Jun 1999.

IYI, Nobuo et al. Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase. *Applied clay science*, v. 35, n. 3-4, p. 218-227, Fev 2007.

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, Abr 2011.

WANG, Q. et al. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Applied Clay Science*, v. 55, p. 18-26, Jan 2012.

WHO. *Pesticides*. Disponível em < <https://www.who.int/topics/pesticides/en/> >. Acesso em: 02 jan. 2020.

WIYANTOKO, B. et al. Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. *Procedia Chemistry*, v. 17, p. 21-26, Dez 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. *Sound management of pesticides and diagnosis and treatment of pesticide poisoning: a resource tool*. [S.l.]: World Health Organization, 2006.

YOU, Y. et al. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, v. 21, n. 5-6, p. 217-226, Ago 2002.

ZENG, H. et al. Synthesis of propylene glycol monomethyl ether over Mg/Al hydrotalcite catalyst. *Catalysis letters*, v. 137, n. 1, p. 94-103, Abr 2010

ZHAO, Y. et al. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 10, p. 4286-4291, Set 2002.

APÊNDICE A – Quantidades dos reagentes em relação a síntese

- Quantidades teóricas dos reagentes utilizados para a síntese:

AMOSTRA	pH	Soluções das bases							Volume (mL)
		NaOH (g)	[NaOH] mol	[NaOH] mol/L	Na ₂ CO ₃ (g)	[Na ₂ CO ₃] mol	[Na ₂ CO ₃] mol/L	[NaOH + Na ₂ CO ₃] mol/L	
HT-7	7	7,42	0,1855	1,855	9,60	0,0906	0,9057	2,7607	100
HT-9	9	7,42	0,1855	1,855	9,60	0,0906	0,9057	2,7607	100
HT-11	11	7,42	0,1855	1,855	9,60	0,0906	0,9057	2,7607	100
HT-3/1	11	7,42	0,1855	1,855	9,60	0,0906	0,9057	2,7607	100
HT-4/1	11	7,42	0,1855	1,855	9,60	0,0906	0,9057	2,7607	100
HT-2/1	11	7,42	0,1855	1,855	9,60	0,0906	0,9057	2,7607	100

Fonte: A autora, 2022.

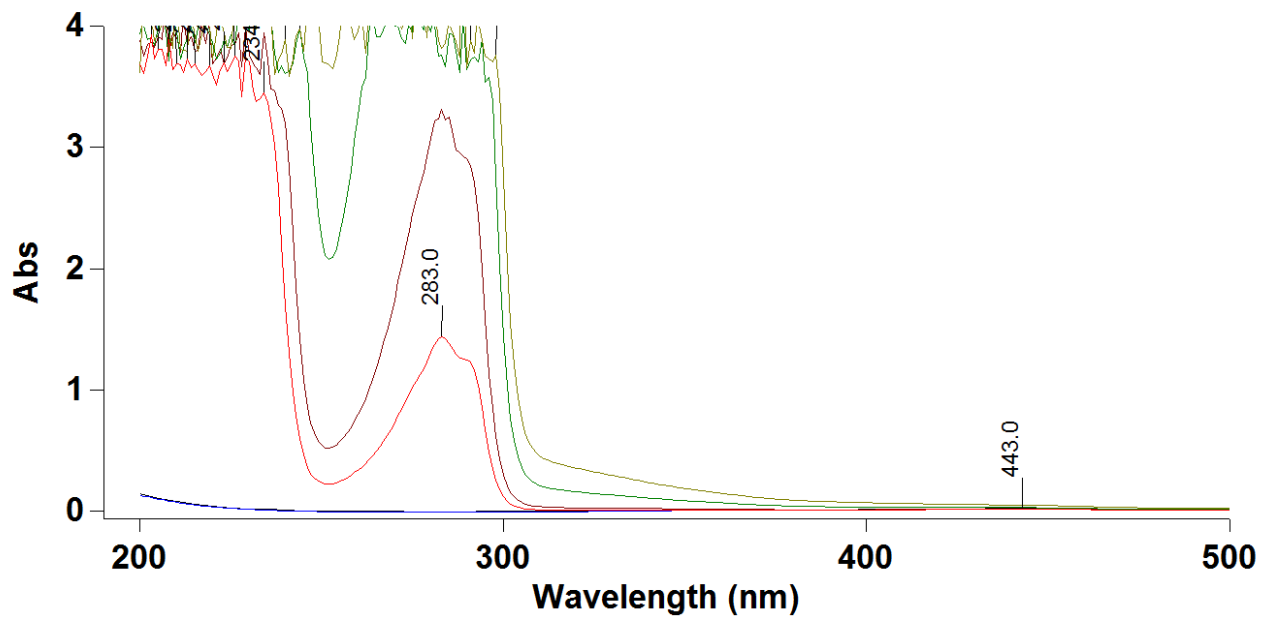
AMOSTRA	Mg/Al	Solução dos metais							Volume (mL)
		[Mg] mol	[Al] mol	N-Al (g)	N-Mg (g)	[Mg] mol/L	[Al] mol/L	[Mg+Al] mol/L	
HT-7	3	0,1125	0,0375	14,0674	28,8450	1,1250	0,3750	1,50	100
HT-9	3	0,1125	0,0375	14,0674	28,8450	1,1250	0,3750	1,50	100
HT-11	3	0,1125	0,0375	14,0674	28,8450	1,1250	0,3750	1,50	100
HT-3/1	3	0,1125	0,0375	14,0674	28,8450	1,1250	0,3750	1,50	100
HT-4/1	4	0,1200	0,0300	11,2539	30,7680	1,2000	0,3000	1,50	100
HT-2/1	2	0,1000	0,0500	18,7565	25,6400	1,0000	0,5000	1,50	100

Fonte: A autora, 2022.

- Quantidades das sobras dos reagentes nas sínteses:

AMOSTRA	EXCESSO DE SOLUÇÃO (mL):	
	BÁSICA:	METAIS
HT-7	0,7	-
HT-9	129	-
HT-11	17	-
HT-3/1	40	-
HT-4/1	35	-
HT-2/1	50	-

Fonte: A autora, 2022.

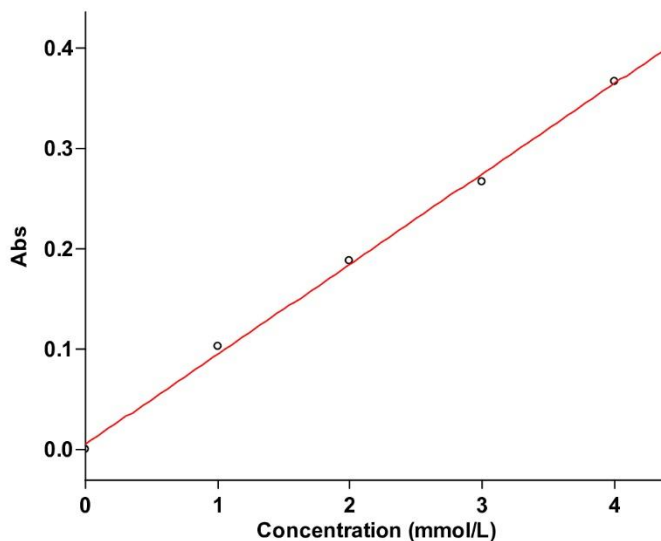
APÊNDICE B – Determinação do comprimento de onda utilizado na análise UV

Fonte: A autora, 2022.

APÊNDICE C – Exemplo de curva padrão obtida na análise UV

7/1/2022 2:35:39 PM

Page 1 of 3



Fonte: A autora, 2022.

Exemplo dos dados do relatório da análise UV:

Concentration Analysis Report

Report time	7/1/2022 9:54:55 AM
Method	
Batch name	C:\Users\CARY60\Desktop\Daiza\Análise Daiza - 01-07-22\Curva padrão +amostras em pH 5,BCN
Application	Concentration 5.0.0.999
Operator	

Instrument Settings

Instrument	Cary 60
Instrument version no.	2.00
Wavelength (nm)	283.0
Ordinate Mode	Abs
Ave Time (sec)	0.1000
Replicates	3
Standard/Sample averaging	OFF
Weight and volume corrections	OFF
Fit type	Linear
Min R ²	0.95000
Concentration units	mmol/L

Zero Report

Read	Abs (283.0 nm)
Zero	0.1037

7/1/2022 2:35:39 PM

Page 2 of 3

Calibration

Collection time 7/1/2022 9:55:02 AM

Standard	Concentration F mmol/L	Mean	SD	%RSD	Readings
Std 1					0.0001 0.0000 0.0001
Std 2	0.0	0.0001	0.00006	86.60253	0.1028 0.1028 0.1038
Std 3	1.0	0.1031	0.00058	0.55981	0.1877 0.1880 0.1880
Std 4	2.0	0.1879	0.00017	0.09218	0.2658 0.2659 0.2661
Std 5	3.0	0.2659	0.00015	0.05743	0.3667 0.3670 0.3670
	4.0	0.3669	0.00017	0.04721	

Calibration eqn
 Correlation Coefficient
 Calibration time 7/1/2022 10:00:44 AM

Abs = 0.08965*Conc +0.00549
 0.99773

Fonte: A autora, 2022.

APÊNDICE D - Dados utilizados e calculados para análise DRX

AMOSTRA	$2\theta_{(003)}$	$2\theta_{(006)}$	$\theta_{(003)}$ (rad)	$\theta_{(006)}$ (rad)	$w_{(003)}$	$w_{(006)}$	FWHM (003) (rad)	FWHM (006) (rad)
HT-7	11,50	23,10	0,1003	0,2016	0,8296	0,8686	0,0169	0,0177
HT-9	11,39	22,83	0,0994	0,1992	0,9076	0,9466	0,0185	0,0193
HT-11	11,36	22,82	0,0992	0,1991	0,3852	0,4058	0,0079	0,0083
HT-4/1	11,17	22,43	0,0975	0,1957	0,7153	0,7721	0,0146	0,0158
HT-3/1	11,34	22,79	0,0989	0,1989	0,4308	0,4776	0,0088	0,0098
HT-2/1	11,54	23,28	0,1007	0,2031	0,6167	0,6335	0,0126	0,0129

$D_{\text{cristalito}}$ (003) (Å)	$D_{\text{cristalito}}$ (006) (Å)	$D_{\text{cristalito}}$ (003) (nm)	$D_{\text{cristalito}}$ (006) (nm)	Média (nm)	$d_{(003)}$, nm	$d_{(006)}$, Å
82,3	79,8	8,2	8,0	8,1	7,69	3,85
75,2	73,2	7,5	7,3	7,4	7,76	3,89
177,1	170,7	17,7	17,1	17,4	7,78	3,89
95,4	89,7	9,5	9,0	9,3	7,91	3,96
158,4	145,0	15,8	14,5	15,2	7,80	3,90
110,7	109,4	11,1	10,9	11,0	7,66	3,82

c (Å)	$2\theta_{(110)}$	$\theta_{(110)}$ (rad)	$d_{(110)}$, Å	a (Å)	h (Å)
23,07	60,63	0,5291	1,53	3,05	2,89
23,28	60,41	0,5272	1,53	3,06	2,96
23,33	60,40	0,5271	1,53	3,06	2,98
23,73	60,14	0,5248	1,54	3,07	3,11
23,39	60,37	0,5268	1,53	3,06	3,00
22,97	60,72	0,5299	1,52	3,05	2,86

Fonte: A autora, 2022.

APÊNDICE E – Informações experimentais para a remoção do 2,4-D

Data: 01/07/22

Curva padrão: $Abs = 0,0865 * Conc + 0,00549$
 $R^2 = 0,99771$

Amostras de óxido misto e PuralMg63

Conc 2,4-D: 2 mM

Amostra	Massa (mg)	Tempo agitação	pH inicial	pH final	Leitura	Concentração final (mM)	%Remoção	média	desvio padrão
HT-7-cal	28,6	120 minutos	5	5	0,0304	0,3	86%		
HT-7-cal	28,5		5	5	0,0373	0,4	82%	84%	0,028203
HT-9-cal	30,0		5	7	0,0322	0,3	85%		
HT-9-cal	30,4		5	7	0,0211	0,2	91%	88%	0,045369
HT-11-cal	32,5		5	7	0,0230	0,2	90%		
HT-11-cal	28,9		5	7	0,0255	0,2	88%	89%	0,010218
HT-4/1-cal	29,4		5	7	0,0502	0,5	74%		
HT-4/1-cal	29,7		5	7	0,0480	0,5	75%	75%	0,008992
HT-3/1-cal	29,6		5	7	0,0248	0,2	89%		
HT-3/1-cal	31,9		5	7	0,0185	0,2	92%	91%	0,02575
HT-2/1-cal	29,8		5	5	0,0090	0,0	98%		
HT-2/1-cal	29,1		5	5	0,0121	0,1	96%	97%	0,012671
PuralMg63-cal	27,1		5	5	0,0147	0,1	95%		
PuralMg63-cal	28,1		5	5	0,0110	0,1	97%	96%	0,015123

Fonte: A autora, 2022.

Data: 07/07/22

Curva padrão: $Abs = 0,08891 * Conc + 0,00416$
 $R^2 = 0,99773$

Amostras de óxido misto e HT comercial

Conc 2,4-D: 2 mM

Amostra	Massa (g)	Tempo agitação	pH inicial	pH final	Leitura	Concentração final (mM)	%Remoção	média	desvio padrão
HT-7-cal	28,6	30 minutos	5	5	0,0414	0,4	79%	78%	0,019087
HT-7-cal	28,7		5	5	0,0462	0,5	76%		
HT-9-cal	27,6		5	5	0,1027	1,1	45%	53%	0,117308
HT-9-cal	27,6		5	5	0,0732	0,8	61%		
HT-11-cal	30,7		5	5	0,0438	0,4	78%	83%	0,068396
HT-11-cal	30,3		5	5	0,0266	0,3	87%		
HT-4/1-cal	29,5		5	5	0,1369	1,5	25%	25%	0,001591
HT-4/1-cal	27,5		5	5	0,1365	1,5	26%		
HT-3/1-cal	28,4		5	5	0,0245	0,2	89%	87%	0,021076
HT-3/1-cal	29,4		5	5	0,0298	0,3	86%		
HT-2/1-cal	27,6		5	5	0,0522	0,5	73%	75%	0,031812
HT-2/1-cal	27,8		5	5	0,0442	0,5	77%		
PuralMg63-cal	31,6		5	5	0,1683	1,8	8%	6%	0,025847
PuralMg63-cal	29,5		5	5	0,1748	1,9	4%		

Fonte: A autora, 2022.