

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

ANAMÁLIA FERREIRA DA SILVA

**ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM HDL-MgFe PRODUZIDOS
POR DIFERENTES ROTAS SINTÉTICAS: ANÁLISE DA CAPACIDADE DE
ADSORÇÃO**

Maceió

2022

ANAMÁLIA FERREIRA DA SILVA

**ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM HDL-MgFe PRODUZIDOS
POR DIFERENTES ROTAS SINTÉTICAS: ANÁLISE DA CAPACIDADE DE
ADSORÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Ciências com ênfase em materiais.

Orientador: Lucas Meili

Coorientador: José Leandro da Silva Duarte

Maceió

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e Silva, Anamália Ferreira da.
Estudo das modificações em HDL-MgFe e produzidos por diferentes rotas sintéticas : análise da capacidade de adsorção / Anamália Ferreira da Silva. – 2022.
148 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.
Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 117-145.
Apêndices: f. 146-148.

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Contaminantes aquáticos. 3. Remoção. I.
Título.

CDU: 66.067.8.081.3

À Maria Aparecida, minha mãe, uma sabia
mulher; e ao meu pai, João, homem íntegro; por
tornarem possível a minha educação formal.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais João Ferreira e Maria Aparecida, por todo apoio, amor e exemplo. Ao meu esposo, Rodrigo Fernandes, meu parceiro de vida, por todo amor e paciência. Ao meu irmão, Erivaldo Ferreira, pelo incentivo e admiração. Aos meus sogros Rute Fernandes e Severino Melo, assim como a Margarida Fernandes, pelo carinho e suporte.

Aos meus orientadores, por fornecerem suporte necessário para meu crescimento acadêmico, Prof. Dr. Lucas Meili, pelo apoio incondicional e pela oportunidade ímpar de desenvolver pesquisa em uma Universidade Pública, e ao Prof. Dr. José Duarte, por todos os ensinamentos e considerações. As professoras, Dr^a. Cleuda Freire e Dr^a. Cássia Melo, pelas orientações valiosas no meu estágio docência.

Aos queridos amigos de turma, em especial à Juliana Paulino, Georgia Nayane, Danilo Henrique e Alson David, pelas ricas conversas. Estendo também meus agradecimentos aos amigos de vida, Araceli Fazzio e Amanda Oliveira, por todo carinho fraterno, mesmo com a distância espacial.

Aos colegas do Laboratório de Processos (LaPro), Rafaela, Danieli, Diogo, Leonardo, Luciane, Alessandra, Mateus, Douglas, Tálita, Brunna, Melk, Flávio, Társila, Pollyanna, Grazielle e Ícaro, pela partilha e ensinamentos.

Aos professores, técnicos e alunos responsáveis pelo Laboratório de Processos (LaPro), Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA), Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), Laboratórios de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMAT), Laboratório de eletroquímica aplicada (LEAp) e ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), que contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa, em nome das alunas Valcilane e Julyane, aos técnicos, Ana Rúbia, Felipe e Kleber, dos professores, Camila Dornelas, Carmen Zanta, Simoni Meneghetti, Osimar Silva e João Soletti, e ao funcionário Marcos, por toda gentileza e apoio.

Aos membros da banca examinadora, pelas caríssimas sugestões e contribuições para este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa (Fapeal) pelo financiamento.

“Cada dia é um novo dia. É melhor ter sorte, mas eu prefiro fazer as coisas sempre bem. Então, se a sorte me sorrir estou preparado.”

ERNEST HEMINGWAY

RESUMO

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são comumente aplicados como adsorventes para remover contaminantes em matrizes aquosas. Contudo, os métodos químicos de sintetizar os HDLs podem promover variações em sua estrutura. Este trabalho, investigou como a área superficial, espaçamento basal e cristalinidade, parâmetros importantes para a dinâmica de adsorção, são modificados pelo uso de diferentes rotas sintéticas para produzir HDL-MgFe. Assim, os pós de HDLs sintetizados por coprecipitação a pH variável (CV) e a pH constante (CC), síntese hidrotérmica (HC), hidrotérmica por gotejamento (HCG), coprecipitação seguido de hidrotérmica (CCH), vibração ultrassônica (UHC) e radiação micro-ondas (MHC) foram analisados por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), adsorção-dessorção de N₂, Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero (PCZ). A capacidade de adsorção foi quantificada pelos resultados de remoção dos seguintes adsorvatos: Nitrato, Rifampicina e 17- α -metiltestosterona. O efeito do pH, dose do adsorvente, cinética e equilíbrio de adsorção foram investigadas com base nos melhores resultados da caracterização e Análise do Ciclo de Vida (ACV), posteriormente a termodinâmica do processo foi analisada. O tratamento hidrotérmico aumentou a cristalinidade e o espaçamento basal. A área de superfície variou de 49,5 a 84,0 m².g⁻¹, as isotermas classificaram os materiais em mesoporos. Todos os materiais sintetizados demonstraram baixa seletividade para a molécula de 17- α -metiltestosterona, no entanto, a afinidade para o Nitrato e a Rifampicina aumentou significativamente nos métodos de CC (69,77, 67,78%), UHC (76,63, 82,71%) e MHC (74,57, 82,50%), respectivamente. A ACV simplificada mostrou que a amostra CC apresentou menor impacto ambiental para acidificação, mudança climática, eutrofização e toxicidade humana. O modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor explicou a cinética de adsorção para os métodos CC, HC e UHC. O Modelo de Langmuir ajustou-se melhor a curvas de adsorção para CC, HC e UHC. Os dados termodinâmicos indicam processo exotérmico e espontâneo para CC e HC e, em UHC, como endotérmico. Os espectros de FTIR, antes e depois da adsorção, sugeriram que o nitrato foi adsorvido por interações eletrostática em ambos os métodos, bem como por interações de troca aniônica dos grupos hidroxilas em HC e UHC. Dessa forma, os materiais produzidos demonstram aplicabilidade como adsorventes para remoção de poluentes em matriz aquosa, possibilitando o direcionamento para captura de compostos específicos a depender da rota sintética escolhida.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares, Caracterização; Remoção; Contaminantes aquáticos.

ABSTRACT

Double Lamellar Hydroxides (LDHs) are commonly applied as adsorbents to remove contaminants in aqueous matrices. However, chemical methods for synthesizing LDHs can promote variations in their structure. This work investigated how the surface area, basal spacing and crystallinity, important parameters for the adsorption dynamics, are modified using different synthetic routes to produce LDH-MgFe. Thus, the synthesis by coprecipitation at variable pH (CV) and at constant pH (CC), hydrothermal synthesis (HC), drip hydrothermal (HCG), coprecipitation followed by hydrothermal (CCH), ultrasonic vibration (UHC) and microwave radiation (MHC) were analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption, Zeta Potential, Point of Zero Charge (PZC). The adsorption capacity was quantitatively measured by the results of removal of the following adsorbates: Nitrate, Rifampicin and 17- α -methyltestosterone. The effect of pH, adsorbent dose, kinetics, and adsorption equilibrium were investigated based on the best results of characterization and Life Cycle Analysis (LCA), later the thermodynamics of the process was analyzed. Thus, the physical structure and typical bands of LDHs were formed in all methods. Hydrothermal treatment increased crystallinity and basal spacing. The surface area varied from 49.5 to 84.0 m²g⁻¹, the isotherms classified the materials in mesopores. 17- α -methyltestosterone showed low selectivity, however, the affinity for Nitrate and Rifampicin increased significantly in CC (69.77, 67.78%), UHC (76.63, 82.71%) and MHC (74.57, 82.50%), respectively. The simplified LCA showed that the use of the CC method presented the lowest environmental impacts for acidification, climate change, eutrophication, and human toxicity. The pseudo-second order model was the one that best explained the adsorption kinetics for the CC, HC and UHC methods. The Langmuir model best fitted the adsorption curves for CC, HC and UHC. The thermodynamic data indicate exothermic and spontaneous process for CC and HC and, in UHC, as endothermic reaction. The spectra IR, before and after adsorption, suggested that the nitrate was adsorbed by electrostatic interactions in both methods, as well as by anion exchange interactions of the hydroxyl groups in HC and UHC. Therefore, the materials produced demonstrate applicability as adsorbents for the removal of pollutants in an aqueous matrix, allowing the targeting of specific compounds to be captured, depending on the synthetic route chosen.

Keywords: Lamellar double hydroxides, Characterization; Removal; Aquatic contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações relacionadas aos HDLs	22
Figura 2. Modelo da estrutura dos HDLs $[M^{+2}_{1-x} M^{+3}_x (OH)_2 [An-]_{x/n} zH_2O]$	24
Figura 3. Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs	25
Figura 4. Diagrama esquemático do processo de nucleação e crescimento mostrando as cinco etapas e a dependência da energia livre de Gibbs (G) no tamanho de cristal	29
Figura 5. Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto	30
Figura 6. Modelo de um reator de alta pressão.....	38
Figura 7. Processo de nucleação, crescimento e o colapso de bolhas durante a cavitação acústica	40
Figura 8. Imagens de MEV da montagem ordenada em camadas de nanopartículas de monetita com o efeito de radiação ultrassônica: (a) nanopartículas montadas de maneira desordenada sem ultrassom (b) empilhamento ordenado de nanofolhas sob radiação ultrassom	41
Figura 9. Ilustração do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao perfil de aquecimento convencional (condução/convecção).....	42
Figura 10. Condução iônica e polarização dipolar sob condições de micro-ondas.....	43
Figura 11. Estrutura molecular do Rifampicina	45
Figura 12. Estrutura molecular do 17α – metiltestosterona.....	46
Figura 13. Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo biológico do nitrogênio	47
Figura 14. Estrutura molecular do nitrato	47
Figura 15. Modelo dinâmico para o sistema de adsorção líquido-sólido	50
Figura 16. Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida	57
Figura 17. Fluxograma metodológico	59
Figura 18. Esquematização da entrada e saída do processo	66
Figura 19. Fluxograma do processo para a síntese dos HDLs-MgFe.....	67
Figura 20. Difratoograma de Raios X dos HDL-MgFe sintetizados.....	74
Figura 21. Espectros de FT-IR dos HDLs sintetizados; (a) CV, (b) CC, (c) HC, (d) HCG, (e) CCH, (f) UHC e (g) MHC.....	77
Figura 22. Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros dos HDLs MgFe-Cl, (a) CV, (b) CC, (c) HC, (d) HCG, (e) CCH, (f) UHC e (g) MHC	79

Figura 23. Imagens de MEV dos HDLs/MgFe-Cl produzidos pelos sete métodos de síntese a um aumento de 200 vezes (à esquerda) e 700 vezes (à direita) (a, b) CV (c, d) CC (e, f) (HC) (g, h) UHG (i, j) CCH (k, l) UHC (m, n) MHC	83
Figura 24. Valores médios de remoção (%) de nitrato, rifampicina e 17- α -metiltestosterona para os respectivos métodos.....	87
Figura 25. Relação entre o método de síntese em relação do percentual de remoção do nitrato e da Rifampicina em função da área superficial (a); valor de d003 (b)	89
Figura 26 Resultado máximo de cada categoria de AICV para a) toxicidade humana, b) eutrofização, c) acidificação e d) mudança climática para CC, CV, HC, HCG, UHC e MHC	91
Figura 27. Ponto de carga zero (PCZ) dos materiais CC, HC e UHC.....	93
Figura 28. Efeito do pH da solução na adsorção de Nitrato em CC, HC e UHC ($C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, temperatura 25 °C, dosagem de adsorvente = 10 g. L ⁻¹).....	95
Figura 29. Efeito da dose adsorvente dos adsorventes obtidos pelos métodos CC, HC e UHC	97
Figura 30. Cinética de adsorção do NO ₃ ⁻ em solução aquosa (50 mg. L ⁻¹) sobre os adsorventes CC, HC e UHC. Modelos não-lineares de pseudo primeira ordem e segunda ordem	100
Figura 31. Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de NO ₃ ⁻ para CC-HDL em três diferentes temperaturas: 30°C, 40°C e 50°C.....	105
Figura 32. Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de NO ₃ ⁻ para HC-HDL em 3 diferentes temperaturas: 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c).....	107
Figura 33. Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de NO ₃ ⁻ para UHC-HDL em 3 diferentes temperaturas: 30°C, 40°C e 50°C.....	109
Figura 34 Resultados de caracterização espectros FTIR de CC (a), HC (c) e UHC(e); DRX de CC (b), HC (d) e UHC(f)	111
Figura 35. Principais etapas de formação do HDL/MgFe-Cl: (a) após lavagem, (b) após secagem e (c) após moagem.....	146

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes aplicações de compostos lamelares híbridos de acordo com a natureza da ânions intercalares	26
Tabela 2. Influência das condições de precipitação sobre a pureza dos precipitados	35
Tabela 3. Vantagens e desvantagens do método de coprecipitação	37
Tabela 4. Concentrações médias de nitrato encontradas em águas subterrâneas em diversos países	68
Tabela 5. Consumo de energia nas em cada etapa de síntese e nos processos de adsorção com os adsorventes CV, CC, HC, HCG, CCH, UHC e MHC	69
Tabela 6. Processo de síntese e dados de inventário de hdl-mgfe para remoção de 450 mg de nitrato da água contaminada.....	70
Tabela 7. Valores obtidos pela difratometria de raios x, espaçamento basal $d_{(003)}$ (Å) nos índices (d_{hkl}), ângulos de bragg 2θ , parâmetros de rede (a e c) para os HDLs de MgFe estudados	73
Tabela 8. Composição de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^{-} e Na^{+} contidos nos materiais de MgFgCl	76
Tabela 9. Área de superfície bet, volume e diâmetro dos poros dos hdls a partir de estudos de fisissorção de n_2	78
Tabela 10. Valores dos potenciais Zeta para as diferentes amostras de HDLs sob diferentes métodos de síntese.....	82
Tabela 11. Valores médios de remoção (%) de nitrato, rifampicina e 17- α -metiltestoterona para os respectivos métodos.....	86
Tabela 12. Avaliação do impacto do ciclo de vida dos adsorventes CV, CC, HC, HCG, CCH, UHC e MHC.....	90
Tabela 13. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem para adsorção de nitrato pelos diferentes adsorventes	99
Tabela 14. Parâmetros cinéticos para adsorção de poluentes em HDLs	102
Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção para CC	104
Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção para HC.....	106
Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção para UHC	108
Tabela 18. Efeito da temperatura e parâmetros termodinâmicos da adsorção de nitrato em CC, HC e UHC	110
Tabela 19. Valores dos rendimentos dos HDLs MgFe-Cl sintetizados.....	146

Tabela 20. Análise de variância anova de fator único, comparando os métodos de síntese para remoção do nitrato rifampicina e o hormônio	147
Tabela 21. Teste de tukey para os diferentes métodos de síntese na remoção da rifampicina	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	Critério de Informação de Akaike
ARE	Erro Médio Relativo
Am	Ânion de Compensação
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Modelo de adsorção de Barrett, Joyner e Halenda
CC	Coprecipitação a pH constante
CCH	Coprecipitação a pH constante seguido de hidrotérmico convencional
CV	Coprecipitação a pH variável
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
HDLs	Hidróxidos Duplo Lamelares
HC	Hidrotérmico convencional
HCG	Hidrotérmico convencional por gotejamento
HDL-MgFeCl	Hidróxido Duplo Lamelar de Magnésio e Ferro, com Cloreto intercalado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LaPro	Laboratório de Processos
LEAP	Laboratório de Eletroquímica Aplicada
M ²⁺	Cátion Metálico Bivalente
M ³⁺	Cátion Metálico Trivalente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHC	Micro-onda seguido de hidrotérmico convencional
NA	Não se aplica
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
rpm	Rotação por minuto
TecNano	Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UHC	Ultrassom seguido de hidrotérmico convencional

LISTA DE SÍMBOLOS

a_R	Constante da isoterma de Redlich-Peterson	$(L \cdot mg^{-1})^\beta$
β	Expoente do modelo de Redlich-Peterson	(adimensional)
Å	Ângston	Å
Θ	Teta	Θ
C_0	Concentração inicial	$(mg \cdot L^{-1})$
C_e	Concentração de equilíbrio	$(mg \cdot L^{-1})$
C_f	Concentração final	$(mg \cdot L^{-1})$
d	Espaçamento basal	(Å)
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem	(min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudo segunda ordem	$(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$
K_F	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Freundlich	$(mg \cdot L^{-1})(L \cdot g^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir	$(L \cdot mg^{-1})$
K_R	Constante de Redlich-Peterson	$(mg \cdot L^{-1})$
K_S	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Sips	$(L \cdot mg^{-1})$
M	Massa	(g)
n	Número de parâmetros	(adimensional)
n_F	Constante do modelo de Freundlich	(adimensional)
n_s	Constante do modelo de Sips	(adimensional)
P	Pressão	(N/m^2)
q_e	Capacidade adsortiva do adsorvente	$(mg \cdot g^{-1})$
q_{mL}	Capacidade adsortiva máxima do modelo de Langmuir	$(mg \cdot g^{-1})$
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção	$(mg \cdot g^{-1})$
q_{mS}	Capacidade adsortiva máxima do modelo de Sips	$(mmol \cdot g^{-1})$
R	Constante universal dos gases	$(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
R^2	Coefficiente de correlação	(adimensional)
S_{BET}	Área de superfície específica	$(m^2 \cdot g^{-1})$
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	(K)

V	Volume da solução	(L)
ΔG°	Variação da energia livre de Gibb's	(kJ·mol ⁻¹)
ΔH°	Variação da entalpia	(kJ·mol ⁻¹)
ΔS°	Variação da entropia	(kJ·mol ⁻¹)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3 REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 Hidróxido Duplo Lamelar	22
3.2 Mecanismos de formação dos coloides	27
3.3 Métodos de síntese propostos	32
3.3.1 Síntese por coprecipitação	33
3.3.2 Síntese hidrotérmica	37
3.3.3 Síntese por ultrassom	40
3.3.4 Síntese por micro-ondas	41
3.4 Poluentes orgânicos persistentes	44
3.4.1 Rifampicina	45
3.4.2 17-alfa-metiltestosterona	46
3.5 Fontes e contaminação por nitrato	47
3.6 Técnicas para remoção de contaminantes residuais	48
3.7 Estudo cinético	51
3.7.1 Cinética de adsorção	52
3.7.2 Modelo de pseudo primeira ordem	52
3.7.3 Modelo de pseudo segunda ordem	52
3.8 Isotherma de adsorção	53
3.9 Termodinâmica de adsorção	54
3.10 Análise de erros	55
3.11 Avaliação do Ciclo de Vida	56
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	59
4.1 Materiais	60
4.2 Preparo dos Hidróxidos Duplos Lamelares MgFe por diferentes métodos de síntese	60
4.2.1 Coprecipitação a pH Variável (CV)	60
4.2.2 Coprecipitação a pH Constante (CC)	60
4.2.3 Hidrotérmico Convencional (HC)	61
4.2.4 Hidrotérmico convencional por gotejamento (HCG)	61
4.2.5 Coprecipitação seguido de hidrotérmico (CCH)	61
4.2.6 Ultrassom seguido de hidrotérmico (UHC)	62
4.2.7 Micro-ondas seguido de hidrotérmico (MHC)	62

4.3 Caracterização dos materiais	62
4.3.1 Difração de Raios-X (XRD)	62
4.3.2 Energia Dispersiva de raios-X (EDX)	63
4.3.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	64
4.3.4 Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)	64
4.3.5 Potencial Zeta.....	64
4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.4 Preparo dos adsorvatos	65
4.5 Ensaio de adsorção	65
4.6 Avaliação do Impacto do Ciclo De Vida	66
4.6.1 Objetivo e escopo do estudo	68
4.6.2 Inventário do ciclo de vida	69
4.7 Ponto de carga zero	70
4.8 Estudo do efeito do pH inicial da solução	71
4.9 Efeito da dose do adsorvente	71
4.10 Cinética de adsorção	72
4.11 Isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 Difração de Raios X (DRX)	73
5.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	75
5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	77
5.4 Propriedades estruturais	78
5.5 Potencial Zeta	81
5.6 Microscopia eletrônica de varredura	83
5.7 Ensaio de adsorção	86
5.8 Estudo da influência dos métodos de síntese dos HDLs na eficiência de adsorção	88
5.9 Análise do ciclo de vida dos adsorventes	90
5.10 Ponto de carga zero	92
5.11 Estudo da influência dos parâmetros envolvidos no processo de adsorção	94
5.11.3 Estudo cinético	99
5.11.4 Isoterma de adsorção	102
5.11.5 Termodinâmica de adsorção	110
4.12 Mecanismo de adsorção do nitrato em CC, HC e UHC	111
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	115
6.1 Conclusões	115
6.2 Perspectivas futuras.....	116

REFERÊNCIAS	117
APÊNDICES	146

1 INTRODUÇÃO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são compostos formados pelo empilhamento de partículas a partir da substituição isomorfa dos cátions bivalentes, como por exemplo, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , por outros trivalentes, Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} (BUKHTIYAROVA, 2019), que são compensadas por ânions hidratados, formando uma estrutura propícia para diversas aplicações. A citar os sensores (MA et al. 2018), retardantes de chama (GAO et al., 2020), catalisadores (PODILA et al., 2020), imobilizadores de proteínas e enzimas (LI et al., 2012), nanocarregadores (YAZDANI et al., 2019) e trocadores iônicos (LV et al., 2014), inclusive como materiais adsorventes (GOLBAN et al., 2019; (KANG et al., 2020; PUZYRNAYA et al., 2020).

Os HDLs, por sua vez, podem ser sintetizados por diversos métodos, no entanto, por ser de fácil execução, o método de coprecipitação é frequentemente mais usado (WANG et al., 2018). Sumariamente, nessa rota sintética, os cátions metálicos contendo os ânions intercalares, com o auxílio de uma base, podem ser precipitados de forma lenta ou simultânea (MAHJOUBI et al., 2017; SZABADOS, et al., 2019). Como a estabilidade para cada sistema é diferente, a precipitação simultânea diminui a produção de hidróxidos metálicos indesejáveis, além de formar estruturas características dos HDLs (ALLOU et al., 2017). Entretanto, ambos os métodos resultam em partículas de diferentes tamanhos (SUN et al., 2015). Como alternativa possível, a síntese hidrotérmica torna-se eficaz para controlar o tamanho das partículas, pela influência da temperatura hidrotérmica, obtendo assim um material com estrutura cristalina ordenada (HE et al., 2005). Além disso, para aperfeiçoar o processo de síntese e a tendência de ordenação, a vibração ultrassônica e radiação micro-ondas podem ser inseridas no processo (WANG et al., 2018).

O panorama sanitário atual apresenta dados altamente preocupantes a respeito da qualidade dos corpos hídricos. Em países com menor cobertura de saneamento, milhares de pessoas não têm acesso a água de boa qualidade, por outro lado, em países desenvolvidos, em que os serviços de abastecimento e tratamento de efluentes são relativamente mais adequados, o estresse hídrico é provocado pela elevada demanda por água e o aumento de poluentes gerados pelas indústrias farmacêuticas, de máquinas e equipamentos, químicas e petrolíferas (WHO, 2020).

Assim, a presença de contaminantes em ecossistemas de águas doces, em menor ou maior concentração, representa uma grave ameaça à saúde humana e a biodiversidade. Tais fatores culminam na necessidade de desenvolver tecnologias focadas em processos eficazes e confiáveis

na eliminação dessas moléculas dos ambientes aquáticos, devendo preocupar-se em atender o rigoroso padrão de qualidade da água dos países desenvolvidos, e estender este parâmetro para produção de materiais e tratamento acessíveis aos países mais pobres (MADHURA et al., 2018).

A adsorção, operação de transferência de massa, se enquadra em uma alternativa de remoção desses contaminantes, por oferecer melhores condições de operação em sistemas de tratamento, não gerar subprodutos e dispor ao ambiente efluentes tratados de alta qualidade (YANG et al., 2016). Nesse contexto, HDLs são excelentes materiais utilizados na remoção de contaminantes em solução aquosa (OUASSIF et al., 2019). Com resultados bem sucedidos, de baixo custo, alto desempenho e compatível com meio ambiente (BERNARDO, MOREIRA e RIBEIRO, 2017; CHUNG et al., 2020; ABO EL-REESH et al., 2020) (KANG et al., 2020; PUZYRNAYA et al., 2020)

Contudo, a literatura possui uma vacância a respeito da investigação das propriedades físico-químicas (como cristalinidade, área superficial, espaçamento basal e pureza de fase), para entender a estrutura dos sólidos pela variação dos métodos de síntese, este trabalho avalia como as diferentes rotas de sínteses influenciam na configuração do HDL magnésio e ferro com ânion de cloreto intercalamelar, na eficiência de remoção de solução aquosa dos seguintes contaminantes: nitrato, que por vezes, é responsável pela contaminação das águas subterrâneas (SIDIROPOULOS et al., 2019); a rifampicina, uma droga semissintética antituberculosa com prazo de tratamento de 6-9 meses (HERINQUE et al., 2020) e o hormônio 17- α -metiltestosterona, usado para suprimir a deficiência de testosterona e tratar sintomas de andropausa em homens (MARSH et al., 2019; ROBY, 2019), e na piscicultura, pela reversão de sexo de peixes (SUSENO et al., 2019).

Entendendo o baixo custo e impacto de produção Mg e a abundância do Fe na Terra (FIGUEIREDO et al., 2018), que pode ser explorado a partir de rejeitos, a exemplo dos resíduos de lavagem de bauxita (PERERA-SOLIS et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2022). E, por meio de uma abordagem sistêmica, considerando também o desenvolvimento sustentável ((FERREIRA e ALVES, 2007), a Análise do Ciclo de Vida (ACV) simplificada foi empregada para avaliar os impactos ambientais de cada método de obtenção do HDL/MgFe-Cl.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar diferentes rotas de síntese para Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), na configuração MgFe-Cl, para entender as mudanças estruturais e morfológicas provadas e sua influência na capacidade adsorptiva dos materiais produzidos.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os HDLs [MgFe-Cl] pelos métodos de coprecipitação a pH variável, coprecipitação a pH constante, hidrotérmica convencional, hidrotérmico por gotejamento, coprecipitação seguido de Hidrotérmico, Ultrassom seguido de Hidrotérmico e Microondas seguido de hidrotérmico;
- Caracterizar os HDLs sintetizados quanto à estrutura cristalina e à morfologia por meio das metodologias de Difração de raios x (DRX), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, adsorção e dessorção de nitrogênio, energia dispersiva de raio-X, potencial Zeta, microscopia eletrônica de varredura e pH de carga zero antes da adsorção;
- Realizar testes preliminares de adsorção dos seguintes poluentes, como nitrato, da rifampicina e 17- α -Metiltestoterona, nos materiais adsorventes produzidos;
- Avaliar os impactos ambientais dos métodos via Análise do Ciclo de Vida;
- Avaliar os principais parâmetros que influenciam o processo de adsorção dos adsorbatos, como a massa de adsorvente, a temperatura, o pH do meio e a força iônica da matriz;
- Estudar a cinética de adsorção;
- Realizar estudo de equilíbrio a partir de modelos não lineares;
- Inferir sobre os mecanismos de adsorção.

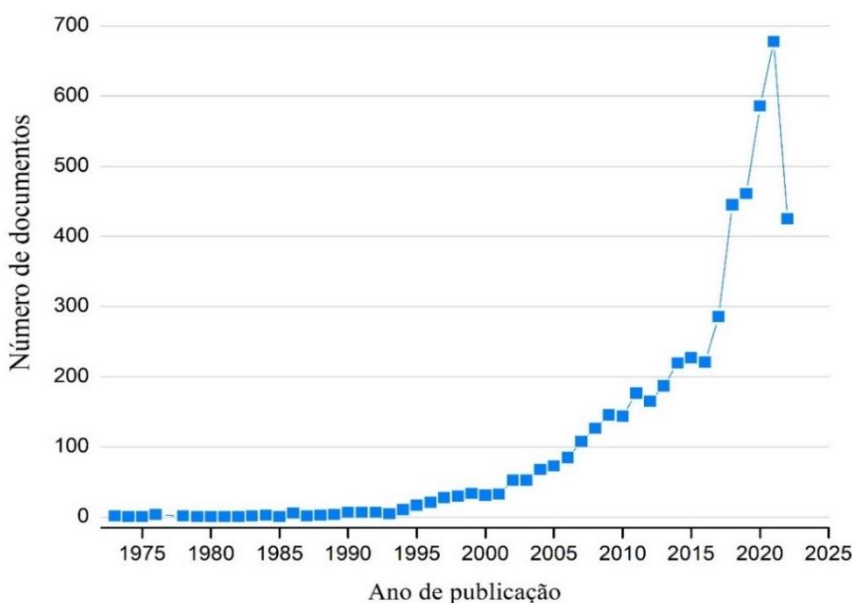
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Hidróxido Duplo Lamelar

Semelhante a um talco, os pós de HDLs formados pelos cátions de magnésio e alumínio e o carbonato intercalado, receberam a denominação de Hidrotalcita por possuir característica esbranquiçada. Encontrado em abundância na natureza, este mineral foi catalogado por mineralogistas em 1842, e, por sua vez, o primeiro registro de sua síntese, feita por Feitknecht, foi publicado no ano de 1933 (CAVANI et al., 1991).

Posterior a esse periódico, Feitknecht e outros parceiros, como Fischer e Gerber, deram continuidade ao estudo da morfologia e aplicação dos HDLs (OCCELLI; ROBSON, 1992). No que se refere ao depósito de patente, a primeira descrição do processo de preparação da hidrotalcita foi registrada em 1970, pela empresa Kyowa Chemical Industry Co, para produção de um antiácido a base de $Mg-Al-CO_3^-$ (KUMURA et al., 1970). Diante disso, um vasto campo de aplicabilidade e estudo das propriedades dos HDLs foram desenvolvidas, Figura 1.

Figura 1- Número de publicações relacionadas aos HDLs



Fonte: Scopus® (2022).

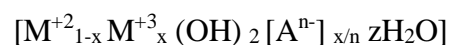
Atualmente, existem, aproximadamente, 5.201 artigos científicos e cerca de 14.845 patentes depositadas, que tratam dos diversos tipos de síntese e aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares. A Figura 1 demonstra bem o crescimento das pesquisas de HDL no período de 1973 a 2022, nela é possível perceber a evolução anual das publicações desses compostos, segundo dados coletados pela plataforma Scopus, na busca por “lamellar double hydroxides”.

Os Hidróxidos Duplo lamelares, composto cristalino formado por camadas intermediárias, por sua vez, são materiais versáteis e multifuncionais, de baixo custo e que apresentam alta eficiência de remoção, que os qualificam para bom material adsorvente, além de possuírem características de troca iônica por meio da flexibilidade entre as camadas intermediárias (CENTI; PERATHONER, 2008). São exemplos de compostos lamelares, minerais de argila, hidróxidos metálicos em camadas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs), hidratos de silicato de cálcio, óxidos metálicos em camadas, fosfatos de metal e calcogenetos metálicos em camadas (FERNANDES; BARADARI; SANCHEZ, 2014).

Abordado neste trabalho, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), conhecidos como argilas aniônicas, são formados por lamelas, carregadas positivamente, empilhadas por ligação não covalente (JIA et al, 2019), ou seja, os átomos intercalares interagem através de forças eletrostáticas mais fracas ordenadas por espécies intercalares, os ânions hidratados que compensam as cargas positivas (SCHOONHEYDT et al.,1999).

Quanto à sequência do empilhamento das lamelas formadas por compostos inorgânicos, podemos obter duas simetrias diferentes, as células unitárias romboédrica ou hexagonal (TRONTO et al, 2004).

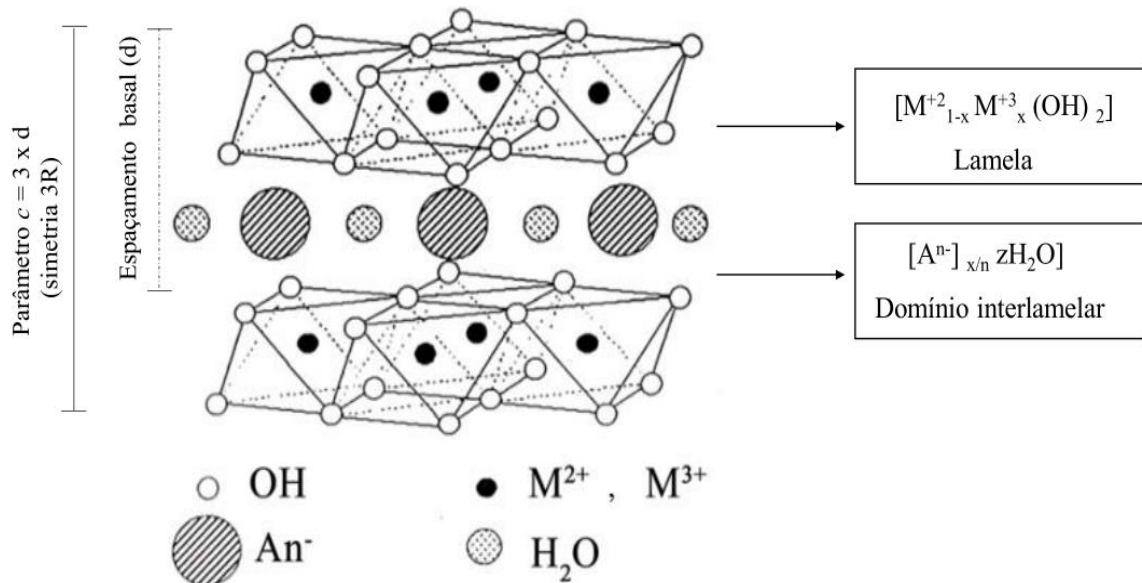
Dessa forma, a representação da fórmula geral é dada por:



Em que A^{n-} é o ânion que equilibra as cargas interlamelares, M^{II} e M^{III} são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, que ocupam os interstícios das lamelas octaédricas por íons de hidróxido $M(OH)_6$, z é o número de moléculas de água de hidratação, e x é a razão entre $M^{+3}/(M^{+3} + M^{+2})$, variando de 0,20 a 0,33 (PINNAVAIA, 1992; KHAN e O’HARE, 2002; LINS et al., 2019; MEILI et al., 2019).

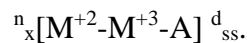
A Figura 2 apresenta as estruturas lamelares dos hidróxidos duplos lamelares, o conhecimento de sua estrutura cristalina é crucial para projetar devidamente materiais à base de minerais de argila.

Figura 2 - Modelo da estrutura dos HDLs $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$



Fonte: adaptado de Wang et al. (2018).

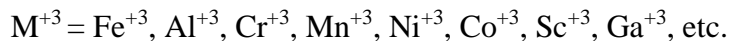
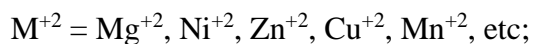
No entanto Roy et al. (1992) propuseram uma forma simplificada, e ao mesmo tempo, completa, similar a fórmula geral, mas que inclui informações sobre a composição e estrutura.



Onde n é o número de moléculas de água de hidratação na fórmula molecular, x é a razão entre os cátions, "ss" é o tipo de simetria (3R, 2H ou 1H) e "d" é o espaçamento basal (distância entre duas camadas inorgânicas adjacentes) em angstroms.

O sistema romboédrico pertence ao grupo espacial $R\bar{3}m$, o parâmetro "c" da célula hexagonal é igual a três vezes o espaçamento basal. No sistema hexagonal, o parâmetro "c" é igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial $P6_3mmc$. Quando a razão entre os cátions M^{+2}/M^{+3} for igual a um, esse sistema é representado por um sistema ortorrômbico (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

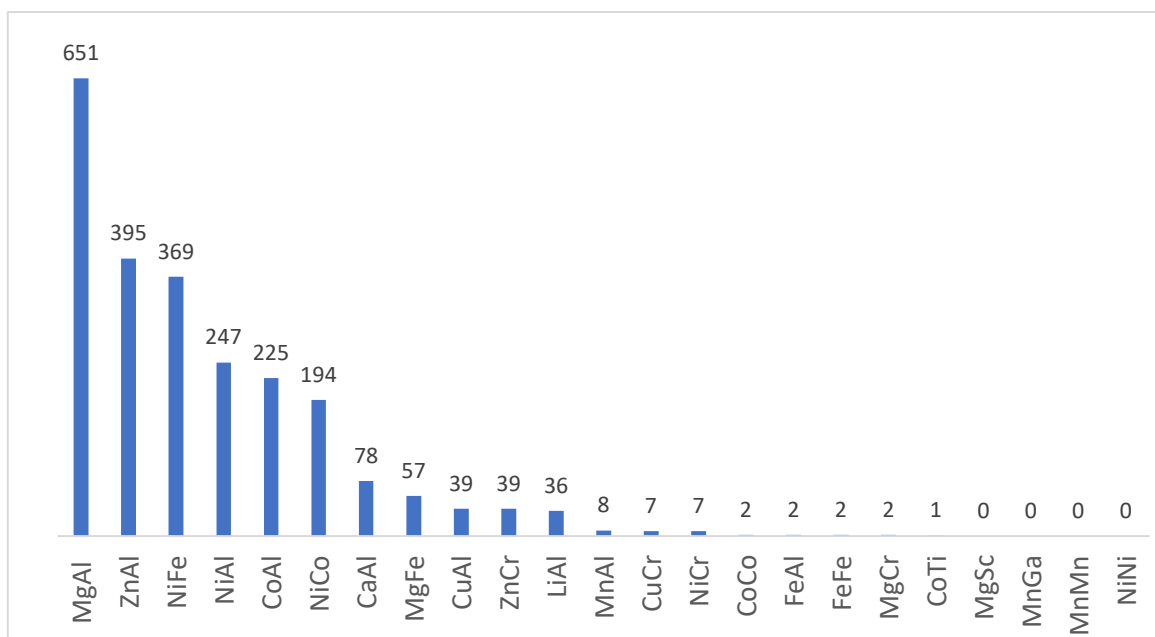
Crepaldi e Valim (1998) descreveram a composição dessas estruturas, conforme as variedades de cátions bivalentes e trivalentes, como por exemplo:



De fato, a composição química dos HDLs é um fator de síntese muito explorado pela literatura, isso porque, por meio variação dos cátions metálicos (BAO et., 2019), da proporção entre eles (MIYAZAKI et al., 2013) e a substituição dos ânions intercalares (SOTILES; WYPYCH, 2019), podem ser gerados uma multiplicidade de HDLs. Dessa forma, as possíveis combinações de cátions divalentes e trivalentes são: MgAl, MgFe, MgCr, MgSc, NiAl, NiFe, NiCr, NiCo, NiNi, ZnAl, ZnCr, CuAl, CuCr, CoAl, CoCo, CoTi, MnAl, MnMn, MnGa, FeAl, FeFe, CaAl, LiAl (CREPALDI e VALIM, 1998).

Na Figura 3 encontram-se a quantidade de artigos publicados para as respectivas combinações, segundo dados coletados pela plataforma Scopus, na busca por cada combinação acompanhada por “LDH”.

Figura 3 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs



Fonte: WEB OF SCIENCE®.

Como esperado, percebe-se que há um maior número de pesquisas para a combinação MgAl, visto que, a hidrotalcita que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio foi o primeiro tipo de hidróxido duplo em camadas a ser sintetizado.

Em relação com a razão entre os cátions, sabe-se que os valores dessa proporção podem variar entre 1 a 8 (ROY et al.,1992). Ao aumentar a razão entre os cátions metálicos, a densidade de carga da lamela sofre uma alteração, obviamente, podendo apresentar características favoráveis ao que se deseja aplicar (HIBINO, 2018).

Esse conjunto de modificações e diferentes características inferem aos HDLs flexibilidade, atribuído a troca iônica a capacidade para formar compostos híbridos (PALIN et al., 2019).

Diversos trabalhos utilizaram esse recurso para depositar espécies moleculares no espaço intercalar. A Tabela 1 apresenta a intercalação de alguns ânions de interesse para algumas combinações de cátions bi e trivalentes.

Tabela 1 - Diferentes aplicações de compostos lamelares híbridos de acordo com a natureza da ânions intercalares

Estrutura do HDL	Molécula intercalada	Propriedades	Aplicação	Referência
NiAl (NO ₃)	Benzoato	Seletividade	Adsorção de amoxicilina	(DWIASI, MUDASIR, ROTO, 2019)
MgAl (Cl ⁻)	Norbixina	Liberação	Atividade biológica	(PEROTTI et al., 2020)
MgAl (NO ₃)	MnO ₂	Atividade eletrocatalítica	Eletrocatalisadores	Asif et al. (2015)
ZnAl	Tirosina	Adsorção de grupos especiais,	Biológica	(ADLNASAB, SHAHDOUSTI, AHMAR, 2020)
ZnAl (NO ₃)	Benzofenona 9	absorvedor de ultravioleta (UV)	Biológica	(MOHSIN et al., 2014)
MgAl (NO ₃)	Cloranfenicol succinato	Liberação controlada	Farmacêutica	(Tammaro et al., 2007)
ZnAl (CO ₃)	Ortofosfato	Seletividade	Adsorção	(ROUAHNA et al., 2020)
CuAl (NO ₃)	Corante índigo carmina	Seletividade	Adsorção	(ALMOISHEER et al., 2019)

Fonte: A autora (2022).

Os possíveis ânions interlamelares podem ser classificados como:

- Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...);
- Ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$...);
- Polioxo-metalatos ($V_{10}O_6^{28-}$, $Mo_7O_6^{24-}$...);
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...).

E, a preferência pela incorporação aniônica no espaço interlamelar segue a sequência de $CO_3^{2-} > OH^- > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ (CREPALDI E VALIM, 1998). Dessa forma, quando o carbonato é incorporado na reação de precipitação, ele troca de lugar com os nitratos e cloretos, forçando-os para fora do espaço interlamelar do HDL.

3.2 Mecanismos de formação dos coloides

Um coloide é definido pela composição de ao menos duas fases de um sistema, o contínuo, composto por um dispersante, e descontínuo, por partículas dispersas, cujo tamanho deve compreender o valor entre 1nm a 1 μm (GOODWIN, 2004; MATIJEVIĆ, 1996).

Assim, entendendo que a precipitação de partículas nanométricas inorgânicas ocorre em um sistema contendo uma fase sólida (cátions metálicos de razão molares definidas) disperso em uma fase contínua líquida (água), justifica-se discorrer sobre um sistema coloidal, a fim de compreender as propriedades dos materiais cerâmicos que apresentam alto grau de dispersão, baixa aglomeração e sedimentação (SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

A partir da abordagem clássica do crescimento de cristais temos que sua formação se dá pela organização desse sistema a partir de duas fases: nucleação, onde a origem da rede cristalina é provocada por meio de processos termodinâmicos pela redução da energia livre de Gibbs (Equação 1); e crescimento, estado em que ocorre a mudança de fase e aumento de cristalitos (MURRAY et al.,2000).

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, ΔG é a mudança na energia livre durante o processo de nucleação, ΔG_v é o valor da energia livre devido à formação de novo volume, ΔG_s é a energia livre necessária para criar uma nova superfície.

Esta ideia precisa ser formulada por meio da validação da Regra de Estágios de Oswald. Em um breve resumo, o método clássico de descrição desenvolvido por Gibbs é basicamente mantido (equilíbrio de substâncias heterogêneas), contudo, esse entendimento é estendido à nova abordagem considerando que a energia interfacial específica dos aglomerados da nova fase, em geral, deve depender das propriedades dos aglomerados e da fase ambiental (SCHMELZER; ABYZOV, 2017).

Assim, a força motriz desse processo termodinâmico é a supersaturação de solvente, definido como a proporção adimensional S (Equação 2):

$$S = a/K_{SP} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde S é a supersaturação relativa, a representa a concentração e K_{SP} representa o equilíbrio produto de solubilidade.

Desta forma, a supersaturação é o principal fator para o processo de nucleação, partindo disso, redução de temperatura ou mudanças de pressão são condições que influenciam o produto da solubilidade, para que ocorra a nucleação. Além disso, aumentar ou diminuir o valor do pH ou alterar a quantidade de um dos componentes, podem ser fatores adicionais que afetam a solubilidade do sistema.

Diante disso, na nucleação homogênea, os núcleos são formados antes do início do crescimento das partículas e, sob a perspectiva da termodinâmica, a supersaturação, está relacionada à mudança no potencial químico ($\Delta\mu$) (Equação 3), conseqüentemente, a mudança de energia envolvida (BAHRIG; HICKEY; EYCHMÜLLER, 2014):

$$\Delta\mu = -kT \ln S \quad \text{Equação (3)}$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e S , a supersaturação.

No entanto, podemos reescrever a Equação 1 em função da interface livre específica (σ), da densidade do material sólido (ρ) como está apresentada na Equação 4. Este modelo de energia durante a nucleação configura-se na Figura 4, e a Equação 5 corresponde ao raio crítico r^* .

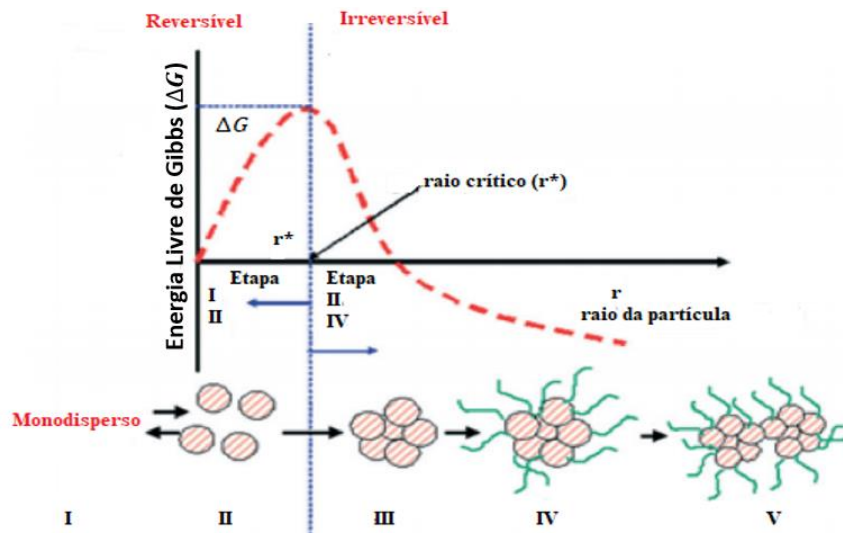
$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \rho T \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \quad \text{Equação (4)}$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\rho|\Delta\mu|} \quad \text{Equação (5)}$$

Na Equação 5, para uma dada supersaturação (S), o valor do raio crítico pode ser calculado com maior grau de supersaturação (BAHRIG; HICKEY; EYCHMÜLLER., 2014). Portanto, quando $r > r^*$, o tamanho dos núcleos aumentará e se tornará estável, superando a barreira de energia de ativação em um raio crítico ao combinarmos a Equação 3 e 5.

A Figura 4 mostra a relação entre o processo de nucleação e o crescimento de cristais, a partir de um ponto importante, o raio crítico (r^*), abaixo dele, o processo é reversível; para $r > r^*$ o processo se torna irreversível, esse mecanismo é proposto por Wulff para prever a forma de um nanocristal (SEKERKA, 2005).

Figura 4 - Diagrama esquemático do processo de nucleação e crescimento mostrando as cinco etapas e a dependência da energia livre de Gibbs (G) no tamanho de cristal

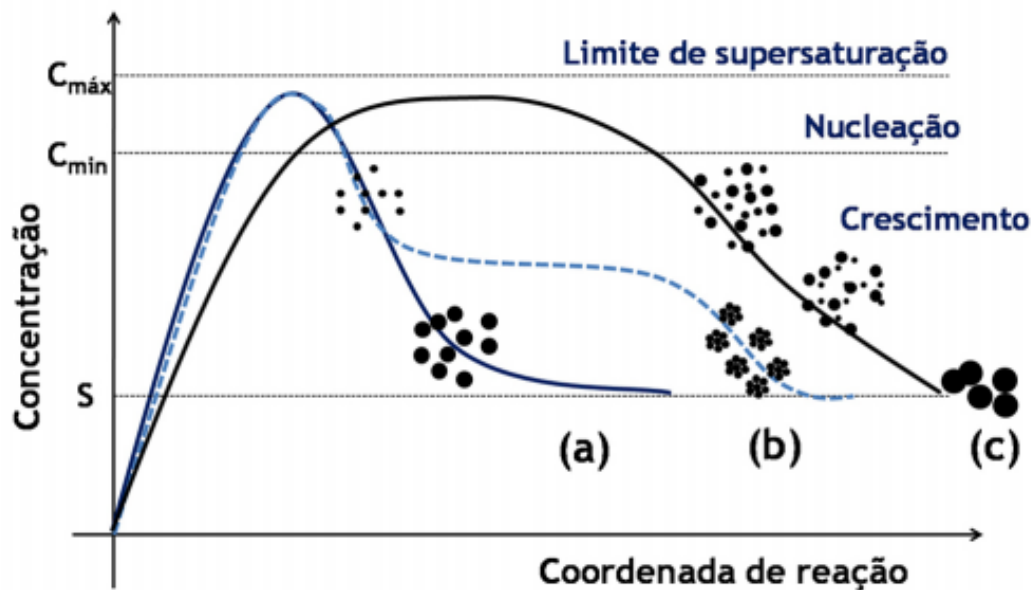


Fonte: adaptado de Dalmaschio et al. (2010).

Assim, o processo de nucleação e crescimento das partículas são divididas em cinco etapas. Na primeira (I), a reação de precursores monodispersos (i.e. metais mistos, por exemplo), ao interagir (II) resulta no processo de crescimento de cluster, no entanto, o crescimento não está estabelecido e as etapas I e II são reversíveis. Na etapa III, considera-se o processo irreversível a partir do raio crítico, ou seja, $r > r^*$, o sistema tende ao equilíbrio termodinâmico e as partículas submetem-se ao crescimento. Em IV, o tamanho e a forma do cristal podem ser controlados com a ajuda de estabilizadores. Na última etapa (V), ocorre a formação de aglomerados por interação dos nanocristais anteriormente formados, esse processo pode ser governado por interações partícula-partícula e partícula-solvente (DALMASCHIO et al, 2010).

Contudo, o modelo de La Mer (Figura 5), elaborado explicar a suspensão aquosa de enxofre é limitado a um grupo de formação de coloides.

Figura 5 - Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto



Fonte: Sousa Filho e Serra (2015).

O leque de modelos ilustra o processo de nucleação e crescimento de cristais em razão da saturação do soluto na saturação (C_{sat}) e a concentração de equilíbrio (S), Equação (6). Portanto, a força motriz do processo de precipitação é mais favorável quanto maior for a diferença $C_{\text{sat}} - S$ (SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

$$\Gamma_S = \frac{(a'_A)^x (a'_B)^y}{K_{PS}} \approx \frac{C_{SAT}}{S} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde, (K_{PS}) é produto de solubilidade (a_A)(a_B), em que a_A e a_B são as atividades iônicas no equilíbrio termodinâmico, S é a solubilidade molar do sólido e x e y são os coeficientes estequiométricos. O grau de supersaturação (Γ_S) pode ser definido como a razão entre o produto de solubilidade nas condições de saturação (nas quais as atividades são representadas por a') e o valor do K_{PS} de equilíbrio termodinâmico:

Diante disso, a velocidade de nucleação pode exemplificar a diferença entre os modelos. Os modelos de Ocaña, Figura 5.b (OCAÑA; RODRIGUEZ; SERNA, 1995) e o modelo de Sugimoto, Figura 5.b (SUGIMOTO, 1987) apresentam diferentes processos de nucleação e crescimento, gerando germes polidispersos. No modelo de Ocaña, o processo de nucleação é rápido, porém o crescimento é prolongando partindo da agregação dos embriões iniciais e de partículas menores.

Ao contrário do modelo de Sugimoto, em que a nucleação é prolongada e lenta, gerando a ocorrência de partículas polidispersas, após a nucleação. Na etapa de crescimento é possível observar a ocorrência do processo de Ostwald ripening (maturação de Ostwald), ou seja, o crescimento se dá a partir da dissolução das partículas menores, favorecendo o crescimento das maiores pela redesposição, explicada pela coalescência limitada dos embriões (OSTWALD, 2018; MCGINTY et al., 2020).

De certo modo, os processos de síntese de nanopartículas não são fáceis de se obter pelo mecanismo de nucleação e crescimento. O que revela que o controle dessas etapas é crucial para a formação do cristal dentro do aspecto químico e de pureza, tamanho e distribuição de tamanho na fase cristalográfica. Para isso, a literatura apresenta novos trabalhos que enfatizam o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para produzir nanocristais morfologicamente e estruturalmente melhores.

Li et al. (2018) controlaram o processo de nucleação e o crescimento pelas diferentes energias interfaciais do substrato/núcleo, ao manipular as concentrações locais dos íons cristalizadores na superfície do material, essa abordagem se deu ao enfatizar o posicionamento e a direção do crescimento de compostos mineralizantes em substratos polimórficos pré-selecionados.

Em outro estudo, Han et al. (2019) o objetivo do trabalho foi impedir a taxa de nucleação da preparação vitamínica, nitrato de tiamina (VB1). Os autores avaliaram o efeito do surfactante do Sulfonato de Dodecilbenzeno de Sódio (SDBS) na taxa de nucleação e crescimento de cristais, o resultado foi alcançado a partir da ligação de hidrogênio, bem como as interações eletrostáticas entre as moléculas do surfactante SDBS e VB1 abortando a formação de clusters VB1.

Motivados em eliminar o chumbo tóxico da perovskita, Zhang e colaboradores (2020) desenvolveram um método de solução controlada por nucleação para produzir cristais únicos de perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ de alta qualidade e tamanho grande (PSCs), o sucesso do método empregado foi alcançando ao dominar o número de núcleos, eliminando as impurezas do sistema (poeira, bolhas, partículas, defeitos e arranhões na superfície do recipiente, etc.) através do aumento da temperatura de síntese.

3.3 Métodos de síntese propostos

A princípio, o método de preparação controlada das soluções aquosas de sais metálicos através de uma base, conhecido por coprecipitação, é a síntese comumente utilizada por diversos pesquisadores, ser de fácil execução. Contudo, o uso da temperatura, variante da técnica hidrotérmica (MIYATA, 1980), foi utilizada no processo de envelhecimento nos precipitados de ZnCr, afim de obter materiais mais cristalino (BOEHM et al., 1977).

Nesse sentido, diferente da síntese original proposta por Feitknecht, outros métodos foram adaptados, e são frequentemente empregados como rota de síntese, a citar os métodos de troca iônica (MIKAMI et al., 1984; IKEDA et al., 1984), útil quando objetivo da reação entre cátions metálicos é a intercalação de ânions específicos. Além do método de reconstrução, o chamado "efeito memória" (NARITA et al., 1991), caracterizado pela propriedade intrínseca aos HDLs em retornar a sua estrutura original, após o material ser submetido a técnicas de delaminação.

Desta forma, os métodos de síntese foram classificados em diretos e indiretos; (i) Métodos diretos: a obtenção do HDL ocorre pela precipitação direta a partir da adição dos cátions tri e divalentes, em uma solução com pH alcalino, seus principais métodos são: coprecipitação, o método do sal-óxido, método do sal-gel, hidrolise induzida e o método de síntese hidrotérmica; (ii) Métodos indiretos: consiste em substituir um ânion interlamelar a partir de um HDL precursor previamente produzido. São exemplos desse método de substituição, a troca iônica em solução,

troca iônica em meio ácido, substituição em fase dupla e regeneração por meio do precursor delaminado.

No entanto, avançados alguns anos de estudo, outras técnicas sintéticas foram desenvolvidas com sucesso na produção de HDLs, como os métodos de síntese eletroquímica (YARGER et al., 2008; JIA et al., 2019), ultrassonificação (EZEH et al., 2018) e micro-ondas (ZHANG et al., 2018).

A depender de cada método de síntese, algumas condições devem ser controladas, das quais podemos citar a velocidade de agitação, fatores relacionados à natureza de M^{2+} , M^{3+} , a razão molar M^{2+} / M^{3+} , o pH da solução, o tempo de síntese e a temperatura de cristalização. Vários trabalhos tem abordado o estudo dessas condições com intuito de expor a capacidade desses parâmetros em influenciar a morfologia do material, o tamanho das partículas, área superficial e até mesmo o aparecimento de fases indesejáveis.

De modo geral, a literatura tem apresentado estudos sistemáticos importantes a respeito de alguns parâmetros de síntese, como os efeitos do pH do meio de reação, concentração da solução base, natureza da solução base, velocidade de agitação tempo e temperatura de envelhecimento, concentração total de cátions e as razões molares MII / MIII, na formação dos HDLs, principalmente para os sistemas MgAl, ZnAl e CuAl (KÜHL et al., 2012; ABDERRAZEK.; SRASRA; SRASRA, 2017; BUKHTIYAROVA, 2019).

Ainda assim, ao fixar essas condições, a descrição detalhada a seguir, se dará pela investigação dos métodos de síntese escolhidos previamente neste estudo, considerando os aspectos de cada rota de síntese em apresentar mudanças estrutural e morfológica nos materiais produzidos. Concordando com o principal intuito desse trabalho em estabelecer um método de síntese eficaz para aplicação desejada, um material com características adsorventes.

Desse modo, as próximas seções tratarão por descrever alguns dos métodos utilizados neste trabalho para síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares, eles são: método por coprecipitação, em alta e baixa supersaturação, hidrotérmico convencional, por vibração ultrassônica e de micro-ondas.

3.3.1 Síntese por coprecipitação

O termo “coprecipitação” recebeu essa nomenclatura pelo fato de a reação entre dois hidróxidos metálicos, precipitarem simultaneamente. Este método é amplamente utilizado pela

capacidade de produzir materiais em abundância, além desta rota sintética favorecer a intercalação de uma variedade de espécies aniônicas entre as camadas de hidroxila (ALLOU et al, 2017).

Em suma, durante o processo de coprecipitação, a precipitação dos sais ocorre quando há mudança de pH em solução, aquosa ou não. Nesse momento, a mistura entre cátions contendo o ânion intercalar é provocada devido a incorporação de um sal insolúvel. Após esse processo, a fase de nucleação predomina, dando sequência ao aumento no número de pequenas partículas; secundariamente acontece o crescimento e aglomeração, o precipitado é envelhecido, filtrado e lavado (RENE et al., 2018).

Ao iniciar o crescimento do grão e aglomeração das partículas, essa etapa passa por um ponto crítico, pois é nesse instante que a morfologia, tamanho do cristal e as propriedades do material são afetadas pelas condições de síntese, dando surgimento aos defeitos e impurezas dos precipitados, fator que pode ser explicado pelo amadurecimento de Ostwald, mecanismo que promove a reprecipitação dos grãos menores a partir dos grãos maiores (GERMAN et al. 2009; HUO et al., 2011).

Para entender melhor a formação de impurezas ou imperfeições no cristal, é necessário compreender como tal processo transcorre, e eles se diferem de três maneiras: oclusão, inclusão e adsorção (KOLTHOFF, 1932). No primeiro caso, ocorre a obstrução momentânea de uma abertura, mas a impureza não é incorporada na rede cristalina, elas são adsorvidas durante o crescimento formando imperfeições. Inclusão, aqui as impurezas são incorporadas a estrutura cristalina, no entanto, não alteram a estrutura regular, a imperfeição se restringe ao defeito cristalográfico.

Na coprecipitação por adsorção, o crescimento ocorre pela acumulação de uma substância em uma interface, neste caso, as impurezas são carregadas pela ocorrência do precipitado (KOLTHOFF, 1932). Este último caso pode ser exemplificado pela precipitação de hidróxidos de Fe^{3+} na presença de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} , ao interagir com o ânion hidroxila, as partículas de Ferro priorizam a adsorção dos íons hidroxila OH^- , para depois adsorver-se os íons de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} , dessa forma, para diminuir esse problema, a precipitação deve ocorrer em excesso de hidróxido de sódio (DANTAS et al., 2011; SCAPIM et al., 2017).

O conhecimento das condições que influenciam no surgimento das impurezas e imperfeições dos cristais durante a coprecipitação, é de extrema importância, em posse dessas avaliações, o analista poderá direcionar qual método de síntese que se melhor adequa a formação

dos precipitados, além de recomendar a condição de envelhecimento/amadurecimento ideal para o aumento de pureza.

Portanto, Salutsk (1962) apresentou, resumidamente, algumas condições de precipitação sobre a pureza dos precipitados (Tabela 2).

Tabela 2 - Influência das condições de precipitação sobre a pureza dos precipitados

Condição	Tipos de impurezas		
	Cristais mistos	Adsorção superficial	Oclusão
Solução diluída	0	+	+
Precipitação lenta	+	+	+
Envelhecimento prolongado	-	+	+
Temperatura alta	-	+	+
Agitação	+	+	+
Lavagem	0	+	0
Reprecipitação	+	+	+

Legenda: (+) maior pureza; (-) menor pureza; (0) efeito desprezível.
 Fonte: adaptado de Salutsky (1962).

Baseando-se com os dados descritos na Tabela acima, é possível identificar quais critérios tomar em relação a cada tipo de imperfeição. No caso da formação de impurezas por metais mistos, nota-se que poucas condições podem ser alteradas, uma vantagem para esse tipo de coprecipitação, é a habilidade de aprisionar um elemento entre as camadas cristalinas. Na coprecipitação por adsorção, a remoção de impurezas se dá pela lavagem, tempo de envelhecimento e todas as condições elencadas. Na oclusão, a única condição que se mostra inviável de remover as impurezas é a lavagem.

A literatura apresenta alguns trabalhos em que à lavagem dos precursores após a sua precipitação e envelhecimento, foram importantes para eliminar o excesso de íons de impurezas

localizados no superfícies de cristal de HDL de carga positiva. Joy et al. (2017) recorreram a lavagem após a coprecipitação antes dos cristais passarem pela síntese hidrotérmica, alcançando uma excelente morfologia dos preparados do HDL ZnAl, que se mostrou eficaz no carregamento e liberação do fármaco diclofenaco sódico.

Outra maneira de evitar a introdução de ânions indesejáveis, como o carbonato é realizar a síntese em um recipiente saturado com o ânion intercalar, como foi feito por Ravuru e seus colaboradores ao realizar a síntese por coprecipitação a pH variável de NiAl-HDL com nitrato intercalado. Esse procedimento garantiu a máxima capacidade de adsorção de cianeto em águas residuárias através do processo de troca iônica como principal mecanismo.

As impurezas por coprecipitação envolvem a incorporação de elementos traços de uma fase líquida solúvel para dentro do precipitado, em geral, as reações dos Hidróxidos Duplos Lamelares via coprecipitação, ocorrem em condições de alta e baixa supersaturação. Em reações de alta supersaturação, a mudança contínua de pH resulta em uma relação de M^{2+} / M^{3+} indesejada, apresentando materiais menos cristalinos (KOOLI et al., 1997; HE et al., 2006).

Consequentemente, em baixa supersaturação, é possível obter materiais homogêneos com boa cristalinidade. Isso porque, o crescimento do cristal é superior à taxa de nucleação, devido ao valor de pH ser mantido através da adição simultânea da solução alcalina à solução dos sais metálicos (HE et al., 2006). Contudo, em ambas condições, verifica-se a presença significativa de compostos amorfos, exigindo ajustes na agitação mecânica e, em alguns casos, adição de tratamento térmico complementar para aumentar cristalinidade (SUN; DEY, 2015).

Desta forma, este método expõe algumas vantagens e desvantagens, as mesmas estão apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do método de coprecipitação

Vantagens	Desvantagens
Preparação simples e rápida.	Não aplicável a espécies não carregadas.
Fácil controle do tamanho e composição das partículas.	As impurezas vestigiais também podem precipitar-se com o produto.
Várias possibilidades para modificar o estado da superfície das partículas e a homogeneidade geral.	Demorado.
Precipitação em baixa temperatura.	Problemas de reprodutibilidade de lote para lote.
Energia eficiente.	Este método não funciona bem se os reagentes tiverem taxas de precipitação muito diferentes.

Fonte: adaptado de D’COSTA et al. (2012).

3.3.2 Síntese hidrotérmica

O termo hidrotérmico possui origem no estudo das ciências da terra no século XIX a começar pelo fato que a terra registra valores elevados de temperatura e pressão da água, assemelhando-se a um vaso hidrotérmico (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001). Dessa forma, as cristalizações dos minerais na crosta terrestre ocorreram sob condições de altas temperaturas e pressões, no qual alguns cristais preciosos, como por exemplo, a microestrutura dos quartzitos foram formados (WENK, 1994). Em virtude de as reações decorrerem sob elevadas temperaturas e pressão, esse método recebe essa nomenclatura

No processo de síntese hidrotérmica artificial, as precipitações ocorrem em pressões acima da atmosférica, e a temperatura operacional não deve exceder a 300°C, o procedimento é realizado em apenas uma etapa, e quando comparada a outras síntese que envolvem precursores de energia, ela é considerada a mais viável economicamente (SÕMIYA; ROY, 2000).

A síntese hidrotérmica é um método mais refinado, e produz materiais com boa qualidade altamente cristalinos, além de ser utilizado para produção de nanomateriais, diferentemente do método obtido por coprecipitação. Na síntese hidrotérmica, a precipitação dos compostos precisa, necessariamente, ocorrer em meio aquoso, em um tubo selado (ZHAO et al., 2011). Esse tubo é chamado de reator autoclave, o reator possui uma estrutura de aço inox (Figura 6), a cápsula interna, por sua vez, é composta por um material de politetrafluoretileno (PTFE).

Figura 6 - Modelo de um reator de alta pressão



Fonte: Tefic Biothec.

Esse método atua, basicamente, em solubilizar um precursor inicialmente amorfo. Esse aumento na solubilidade das partículas é responsável por beneficiar o crescimento dos cristais por meio do amadurecimento de Ostwald pela difusão dos íons em solução (LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961). Outro fator importante a ser inferido por este método de síntese, é considerar o crescimento dos cristais por colisão interpartícula, processo denominado por coalescência orientada.

O envelhecimento, fase em que ocorre o crescimento dos cristais, a solução contendo as sementes é aquecida e dissolvida pelo aumento de calor, esse calor é das extremidades do meio externo para o interno, e, ao entrar em contato com os outros grãos, os precipitados primários atingem menor temperatura dando início ao crescimento dos cristais (FENG et al., 2017).

A síntese hidrotermal se mostrou bastante eficiente na preparação dos hidróxidos de Mg (OH)₂ e Al (OH)₃, esse meio de reação não interfere na competitividade de intercalação dos ânions precursores, assegurando que apenas o ânion desejado seja intercalado (OGAWA; ASAI, 2000).

Esse método também obteve sucesso ao preparar nanotubos de carbono e dióxido de titânio (PAPANICOLAOU; PORTAN, 2015).

As condições hidrotermais possibilitam o controle de tamanho das partículas que facilitam a dissolução de compostos insolúveis. No entanto, não é possível monitorar o processo de crescimento dos cristais. Abaixo estão dispostas as principais vantagens e desvantagens desse método, elencadas por Rene e colaboradores (2018).

Vantagens síntese hidrotérmica (RENE et al., 2018):

- A maior parte do material pode ser solúvel em um solvente adequado por aquecimento e pressão;
- Melhoria significativa na atividade química do reagente, a possibilidade de substituir a síntese em estado sólido e materiais que não podem ser obtidos por reação em estado sólido.
- Produtos de estado intermediário, estado metaestável e fase específica podem ser facilmente produzidos, novos compostos de estado metaestável e outros estados condensados podem ser sintetizados;
- Controle fácil e preciso do tamanho, distribuição da forma e cristalinidade de o produto final através de um ajuste dos parâmetros, com temperatura, tempo de reação, tipo de solvente, tipo de surfactante e tipo de precursor;
- Substâncias com baixo ponto de fusão, alta pressão de vapor e que tendem a pirolisar será obtida.

Nos métodos por irradiação micro-ondas e vibração ultrassônica, os processos de crescimento são alcançados em menores tempos de síntese, realizados em recipientes abertos ou em condições hidrotermais (CHEN et al., 2016). Essa abordagem é vantajosa no preparo de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo facilmente ser produzida em escalas não-laborais (SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

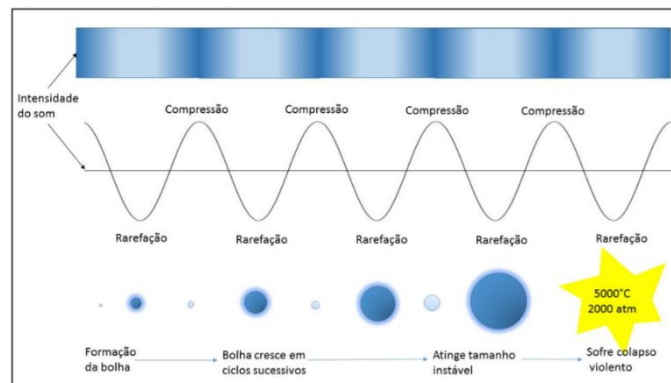
A irradiação por micro-ondas, por sua vez, aumenta a cristalinidade dos materiais pela colisão das partículas e taxas de aquecimento (BENITO et al., 2008; SRILAKSHMI; THIRUNAVUKKARASU, 2019), na vibração ultrassônica, o processo de síntese é acelerado devido a formação de bolhas de cavitação, regiões de alta pressão e temperatura (LI et al., 2017).

3.3.3 Síntese por ultrassom

A vibração ultrassônica advém da cavitação, que está diretamente relacionada à formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em uma solução produzidas por cavitações acústicas (SUSLICK, 1998; DOLORES et al., 2015). Esse processo adicionado as reações de compostos inorgânicos, gera pontos de alta temperatura e alta pressão entre as partículas dispersas (BHOSALE; CHENNA; BHANAGE, 2017).

Em meio líquido, a superfície da partícula sofre impactos pelos choques de microjatos provocados pelo rompimento da bolha de cavitação pela irradiação ultrassônica de 20 kHz (Figura 7). Assim, processos físicos e químicos são iniciados concomitantemente, tornando um meio eficaz de misturar líquidos, corroer superfícies sólidas e facilitar colisões entre partículas, e, claro, provocar o aquecimento da solução, Figura 7 (HINMAN e SUSLICK, 2017).

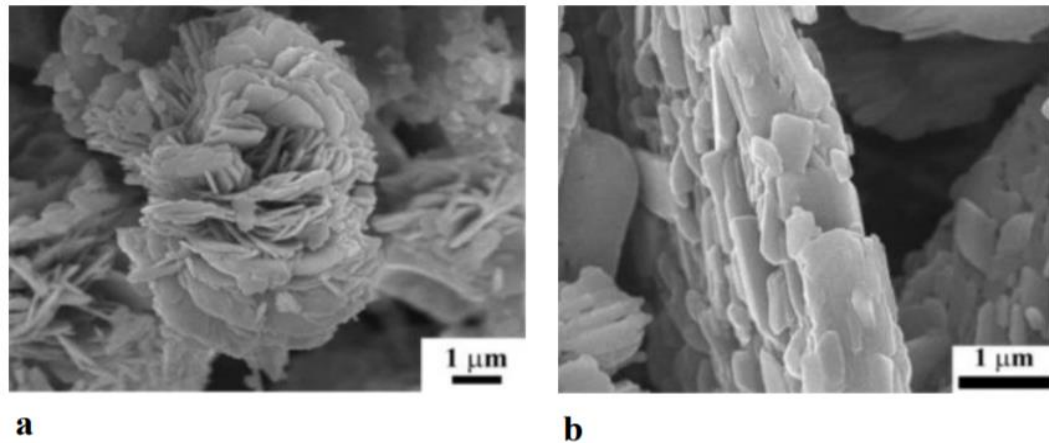
Figura 7 - Processo de nucleação, crescimento e o colapso de bolhas durante a cavitação acústica



Fonte: adaptado de Leonelli e Mason (2010) in Lucas, 2015.

O resultado da utilização do ultrassom em reações de nanopartículas pode ser comprovado a partir dos resultados obtidos por uma variedade de trabalhos. Ruan et al. (2009) estudaram o processo da construção de monocamadas de monetita sob os efeitos do de ultrassom (Figura 8).

Figura 8 - Imagens de MEV da montagem ordenada em camadas de nanopartículas de monetita com o efeito de radiação ultrassônica: (a) nanopartículas montadas de maneira desordenada sem ultrassom (b) empilhamento ordenado de nanofolhas sob radiação ultrassom



Fonte: adaptado de Ruan et al. (2009).

Os autores demonstraram que com a assistência de um ultrassom, as nanopartículas desordenadas poderiam ser empilhadas sob orientação fixa.

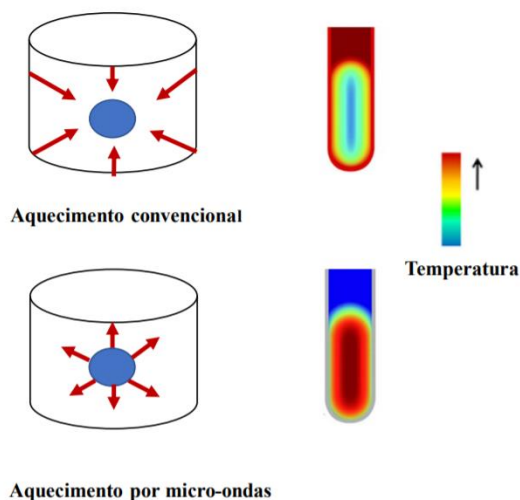
Li, Bai e Lv (2019) também obtiveram êxito para produzir nanocatalisadores de Pd apoiados em MgAl-HDL utilizando vibração ultrassônica. Os autores aplicaram as ondas de ultrassom dentro do poro do HDL, fazendo com que ultrassom atuasse diretamente nos grupos hidroxila da superfície liberando radicais livres altamente redutores (H), assim o Pd^{2+} foi reduzido para Pd^0 , formando nanopartículas de Pd ultrafinas.

Em Salak et al. (2019), a sonificação aplicada para acelerar os processos de cristalização de Hidróxidos Duplos Lamelares de CoAl-NO_3 e realizar a troca aniônica de nitrato para carbonato, reduzindo o tempo de reação de 4 horas para 5 minutos (cristalização) e de 7 dias a 7 min (troca aniônica).

3.3.4 Síntese por micro-ondas

Na reação por irradiação micro-ondas a energia eletromagnética do sistema (Figura 9) é capaz de induzir um aquecimento uniforme das partículas primárias, passando do estágio de nucleação para a aglomeração através amadurecimento de Ostwald (RATKE; VOORHEES, 2002; XAVIER et al., 2009).

Figura 9 - Ilustração do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao perfil de aquecimento convencional (condução/convecção)



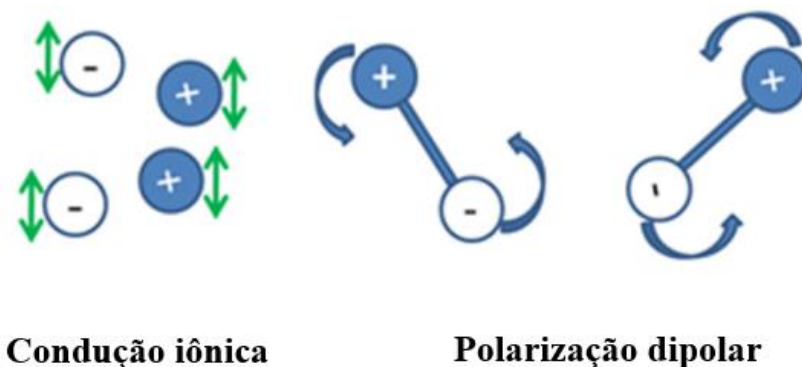
Fonte: adaptado de Sousa Filho e Serra (2015).

Sabe-se que a irradiação micro-ondas aumenta a taxa de várias reações, por este motivo, este método é bastante encontrado na literatura no emprego de vários processos de síntese, como a síntese orgânica (DÍAZ-ORTIZ; PRIETO; LA HOZ, 2018; ZHANG et al., 2019), em nano partículas, como síntese de grafeno (SEEKAEW et al., 2019), síntese de polímeros (BOGDAL; BEDNARZ; MATRAS-POSTOLEK, 2017).

A realização dessa síntese em laboratório não demanda de um aparato caro, visto que a frequência que é utilizada em laboratório, de 2,45GHz, é também usada em aparelhos domésticos, correspondente a um comprimento de onda de ~12,2 cm (GUDE et al., 2013).

A Figura 10 ilustra como as moléculas interagem na presença da irradiação por micro-ondas, a frequência aplicada nos materiais transfere energia para moléculas polares ou íons, estes se orientam devido ao campo eletromagnético de radiação, mecanismos que ocasiona superaquecimento localizado e rápido nas partículas sob reação.

Figura 10 - Condução iônica e polarização dipolar sob condições de micro-ondas



Fonte: adaptado de Gude et al. (2013).

Na polarização bipolar, as moléculas tendem a se alinhar com a energia elétrica aplicada com o campo alternante. Na condução iônica, o mecanismo de alinhamento se dá pela flutuação do campo elétrico, ele faz com que as espécies carregadas se movam em solução, mudando constantemente de direção, o que resulta em um aumento local de temperatura devido a fricção e colisões (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2013; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

Na síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelas, as irradiações por micro-ondas têm sido usadas por ser um método eficiente no que se refere ao controle tamanho de partículas (SIREGAR et al., 2020). Os mecanismos de crescimento dos grãos pela irradiação de micro-ondas são dados pelo aquecimento e aceleração das partículas, em meio aquoso, em altas velocidades ocasionando o aumento de colisões Inter partículas (GANESH et al., 2005). Porém, este método apresenta algumas vantagens e desvantagens (BOUGRIN; LOUPY; SOUFIAOUI, 2005; BAGHBANZADEH et al., 2011; ZHU; CHEN, 2014).

As vantagens:

- Redução do tempo de reação;
- As reações por micro-ondas formam um aspecto essencial da química verde por causa da técnica sem solventes;
- Melhores rendimentos, além de serem mais seguros;
- Capacidade de controlar o desejado;

- O aquecimento por micro-ondas pode ser usado com menos intervenção do operador, maior segurança e maior controle sobre as condições da reação, bem como amostras mínimas contaminação e menos perda;
- São aplicáveis a diferentes disciplinas de química pesquisas como secagem de amostras, fusão de amostras sólidas e uma variedade de e reações sintéticas inorgânicas.

As desvantagens:

- Reação que requer o uso de atmosfera de nitrogênio seco, fumegante, substâncias lacrimatórias que possam corroer o interior do forno não podem ser conduzidas dentro de um forno de micro-ondas;
- Existe a possibilidade de que as temperaturas mais altas / superaquecimento do solvente em recipientes selados podem incentivar a decomposição dos produtos desejados ou podem levar à formação de produto termodinamicamente estável, de preferência à produto cineticamente favorecido;
- Os metais refletem as micro-ondas e a radiação tende a refleti-las como a luz do espelho. Devido a isso, partículas ou metais devem ser evitado dentro do forno micro-ondas, porque sempre existe a possibilidade de faísca elétrica no forno;
- Nenhum vaso fechado deve ser usado, exceto aqueles especialmente projetados para suportar altas pressões como tubos de teflon.

3.4 Poluentes orgânicos persistentes

Os poluentes orgânicos persistentes têm sido uma preocupação para a comunidade científica em todo o mundo. Sua presença em águas possui alto potencial de causar danos à vida humana e animal, seu tratamento requer avanços tecnológicos e ações definidas a fim de reduzir os danos ambientais recorrentes. Medicamentos, reguladores endócrinos e microplásticos são exemplos desses poluentes e estão cada vez mais presentes em corpos d'água de todo o mundo.

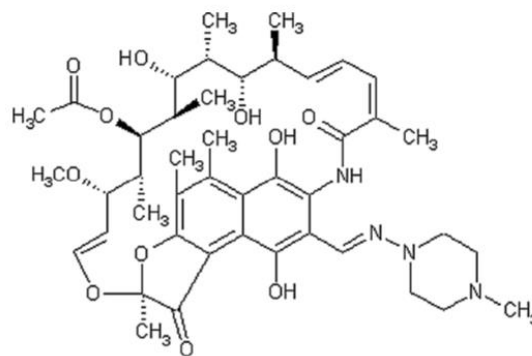
Tais contaminantes aparecem em baixas concentrações, o que contribui para a não remoção dos mesmos por metodologias convencionais. Além disso, podem desencadear processos de biomagnificação e bioacumulação, adicionalmente, no caso dos antibióticos, existe o problema da

resistência bacteriana causada pela presença desses compostos em corpos hídricos (ARPIN-PONT et al., 2016; ZHANG et al., 2017; HERINQUE et al., 2020).

3.4.1 Rifampicina

A rifampicina é uma droga preconizada pelos Ministério da Saúde/Sociedade Brasileira de Pneumologia e Tisiologia e Organização Mundial de Saúde (OMS) para o tratamento de tuberculose (CONDE et al., 2009; MS, 2009). Conforme Floss e Yu (2005), a estrutura molecular da rifampicina é bastante complexa, levando em consideração a presença de anel naftalênico, anel piperazina, hidroxilas, grupo amida e grupo éster como representado pela Figura 11.

Figura 11 - Estrutura molecular da Rifampicina



Fonte: Duarte et al. (2018).

De acordo com a FIOCRUZ, o fármaco rifampicina é um derivado semissintético da rifamicina, constituintes de um grupo de antibióticos macrocíclicos complexos e estruturalmente semelhantes (FARMAGUINHOS/FIOCRUZ, 2006). Seu pKa, as espécies iônicas esperadas assumem caráter catiônico em pH antes de 1,7, uma forma neutra entre pH 1,7 e 7,9 e, uma forma aniônica acima de 7,9 (TEWES et al 2008; NOGUEIRA et al., 2018). Os estudos de modelagem molecular realizado por Anjani e demais pesquisadores (2022), revelam que a estrutura molecular da rifampicina possui volume médio de van der Waals igual 787,23 Å.

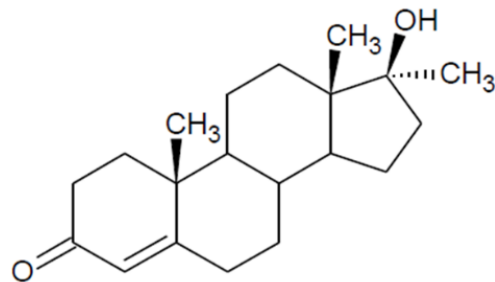
Antibióticos são contaminantes com alto poder de formar metabólitos (HUSSAIN et al., 2021) e, por ser de difícil degradação, o efluente que contém rifampicina, mesmo que em pequenas

concentrações (ng. L^{-1} ou g.L^{-1}), deve ser tratado a montante com o objetivo de reduzir a carga poluidora (KAIS; YEDDOU MEZENNER; TRARI, 2019).

4.4.2 17-alfa-metiltestosterona

A substância 17-alfa-metiltestosterona é um hormônio sintético, anabólico esteroide, derivado da testosterona, utilizado em humanos em casos de deficiência andrógena, infertilidade e câncer de mama (SILVA et al., 2011). É utilizado também na piscicultura para alterar as funções bioquímicas de peixe adultos, como a reversão sexual (COXAN; JOHN-ALDER, 2005; RIVERO-WENDT et al., 2020;). A molécula do hormônio possui valor de pKa igual a 15,13 (Metandren, US,1941) e sua estrutura molecular está representada na Figura 12.

Figura 12 - Estrutura molecular do 17 α - metiltestosterona



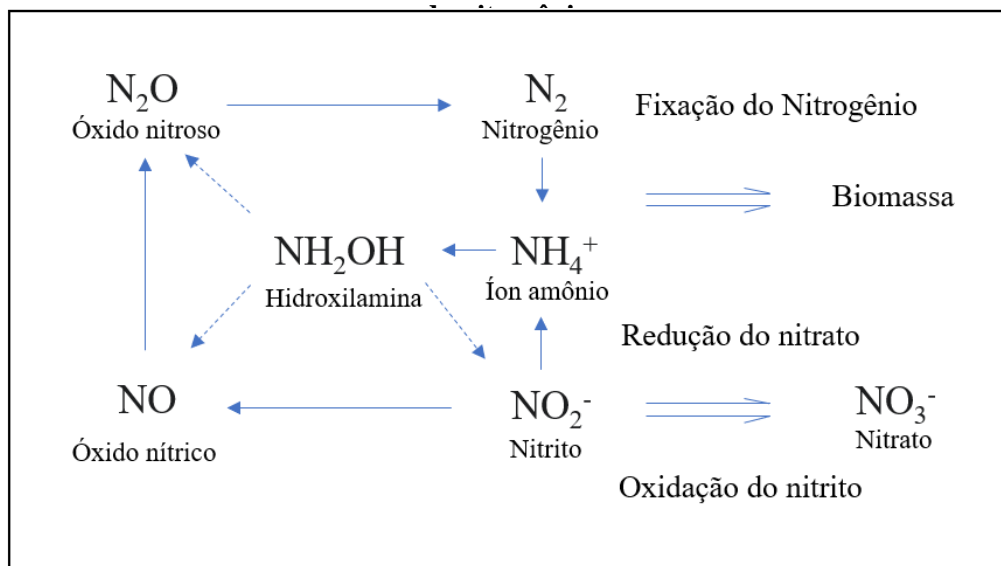
Fonte: Duarte et al. (2018).

Essa classe de contaminante chega aos rios, lagos e ecossistemas aquáticos através de fontes antropogênicas e escoamento agrícola (JEFFRIES et al., 2010). Seus efeitos a saúde humana, apesar de pouco estudo, podem representar risco por ser tratar de um disruptor endócrino. Para biota, o 17-alfa-metiltestosterona pode interferir mesmo em baixo nível (nanogramas), diminuindo a proteína vitelogenina produzida em gema por peixes fêmeas (KANG et al., 2008), além de diminuir a taxa de postura da ave fêmea (SELZSAM et al., 2005).

3.5 Fontes e contaminação por nitrato

O nitrogênio é um dos principais contaminantes presentes em efluentes residuais (ZOPPAS et al., 2016). Sua ocorrência em água ou solo dá-se por diferentes formas e estados de oxidação, a exemplo da amônia (NH_3), o íon amônia (NH_4^+), o gás nitrogênio (N_2), o íon nitrito (NO_2^-) e o íon nitrato (NO_3^-) (JENKINS, 2008) como mostrado na Figura 13.

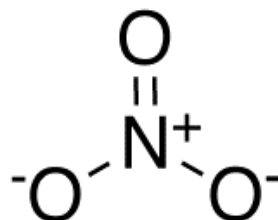
Figura 13 - Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo biológico



Fonte: adaptado de Ye; Thomas (2001).

O nitrato, forma mais oxidada do nitrogênio, convertido pelo processo de nitrificação, é um contaminante típico encontrado em efluentes tratados por sistemas secundários, baseado em transformações biológicas (METCALF & EDDY, 2016). Sua estrutura molecular está representada na Figura 14.

Figura 14 - Estrutura molecular do nitrato



Fonte: LOBA Chemie (2022).

A entrada de nitrato em águas superficiais acontece, prioritariamente, pela precipitação atmosférica, despejo de efluentes de esgoto e escoamento superficial. Para este compartimento ambiental, seus impactos podem ser mensurados a toxicidade de espécies aquáticas e contribuição para o processo de eutrofização. Em águas subterrâneas, sua presença está associada a processos naturais, infiltração direta dos efluentes de fossas sépticas e falhas na rede de transporte de esgoto, como também, pela lixiviação de fertilizantes nitrogenados no solo (WILD et al., 2018), ocasionando sérios problemas quanto a qualidade da água de abastecimento (VON SPERTLING, 2019).

Por apresentar potencial risco a vida de lactentes, provocar metahemoglobinemia em recém-nascidos e causar câncer, o Ministério da Saúde e Organização Mundial da Saúde recomendam a concentração máxima de nitrato em água potável de 10 mg N-NO₃⁻/L - 50 mg. L⁻¹ NO₃⁻, respectivamente. Em um estudo recente, na província de Hormozgan, Mohammadpour et al. (2022) avaliaram o risco à saúde pela contaminação de nitrato na água potável, em grupos etários (bebês, crianças, adolescentes e adultos), e os resultados revelaram que HQ95, parâmetro que inferi o risco, estava acima de 1 para bebês e crianças, ressaltando a necessidade de implantação de um programa de gestão de recursos hídricos na região.

Na série de dados da contaminação de nitrato em um aquífero sedimentar não confinado, situado na cidade de Urânia (Brasil), desde 1950, Hirata et al (2020) constataram que apesar da construção de uma rede de esgoto, a concentração >45 mg/L-NO₃⁻ persiste até hoje. Ramarason et al., 2020 observaram que as atividades antrópicas, provenientes de fossa circunvizinhas, foram determinantes para variação do valor mínimo de 79,3 mg/L-NO₃⁻ e valor máximo de 394,5 mg/L - NO₃⁻ em poços de água subterrâneas da região de Ambohidrapeto–Antananarivo-Madagascar, superando os processos naturais, que contribuem em menor grau para a mineralização das águas subterrâneas.

3.6 Técnicas para remoção de contaminantes residuais

As tecnologias relatadas usadas para remoção de contaminantes residuais em água são de suma importância para reduzir os efeitos ao meio ambiente, evitar danos a espécies aquáticas,

promover o reuso da água, diminuir o uso de compostos químicos em tratamentos convencionais, garantir a qualidade dos recursos hídricos e à saúde de toda população.

Em se tratando da remoção de contaminantes persistentes, as tecnologias usadas envolvem processos filtração por membrana (ALFONSO et al., 2021), filtração profunda (NCUBE et al., 2018), nanofiltração (EGEA-CORBACHO et al., 2019) e osmose reversa (Lopera et al., 2019). Tais técnicas são muito eficazes na remoção de um produto químico ou medicamentos da água, no entanto, a salmoura excedente ainda é mais perigosa do que as águas residuais contendo esses produtos (KARIMI-MALEH et al., 2021; RATHI et al., 2021). Os processos oxidativos avançados têm se tornado promissores na remoção de pesticidas e compostos farmacêuticos (KHAN et al., 2020), mas, por outro lado, custos de energia, controle de catalisadores e possível toxicidade residual dos efluentes tratados, são fatores limitantes para o uso destas técnicas (PRIYA et al., 2022). Para tratamento de nitrato em água residuais e subterrâneas, as tecnologias usadas para sua eliminação, além das elencadas acima, consistem na remoção in-situ e ex-situ (HUNO et al., 2018) e troca iônica (SHRIMALI E SINGH, 2001) acompanhadas também do tratamento biológico (REZVANI et al., 2019).

A adsorção, considerada uma etapa final no processo de tratamento biológico e de outros sistemas, tem sido promissora quando se trata de remover contaminantes em água por ser de menor custo, apresentar pequena quantidade de resíduos gerados, dentre as demais tecnologias, e favorecer o reuso de água (KHALIL et al., 2020).

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa entre duas fases, a sólida e a fluida (líquido ou gás) (ROUQUEROL et al., 2014). Em geral, esse processo depende das forças interfaciais entre o adsorvente, meio poroso, e a espécie que se acumula na interface do material, chamada de adsorvato. Nesse contexto, a quantidade adsorvida é favorecida pela área de superfície do sólido. Por esse motivo, os adsorventes desempenham papel importante ao processo adsortivo (DAUD et al., 2019). E, quando aplicados no controle da poluição, atuam como catalisadores ou suporte de catalisadores (GONÇALVES et al., 2020; WANG et al., 2020), na purificação de gases (SAKR et al., 2018; ISHIHARA ET al., 2020) e tratamento de efluentes (KIM et al., 2020).

Nesse processo, a área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros do adsorvente, são propriedades físicas do adsorvente extremamente importantes pois, elas garantem a eficiência do material (NASCIMENTO et al., 2014). O uso de adsorventes pode diminuir o custo do processo, devido à natureza de

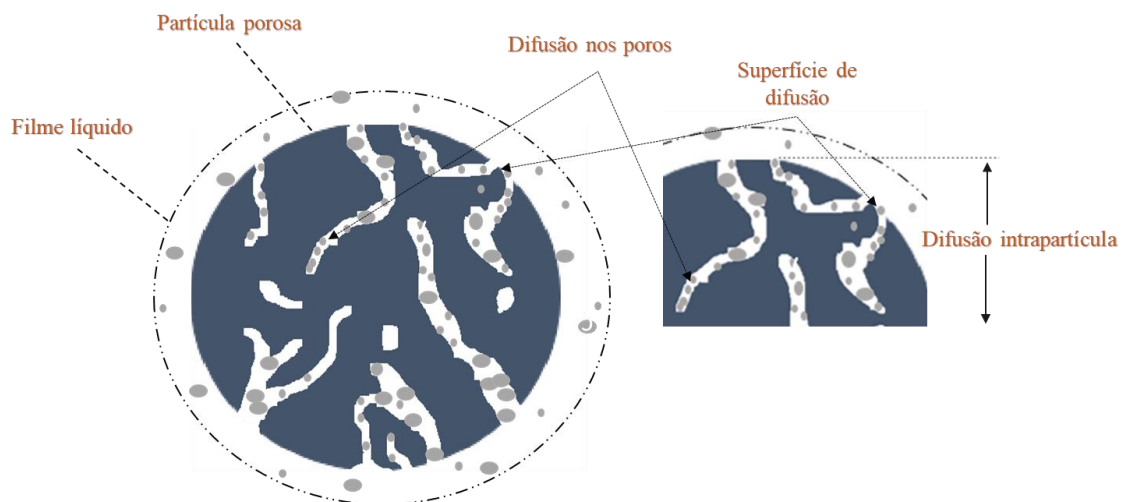
reversibilidade relacionada aos ciclos de regeneração, atribuindo a adsorção uma operação versátil que pode ser aplicada por países em desenvolvimento menor para tratamento da água (GUPTA et al., 2012).

O carvão ativado é o adsorvente comumente mais usado (MAZARJI et al., 2017; GIL et al., 2018). Além deles, as argilas aniônicas e catiônicas (BISWAS et al., 2020; GIL et al., 2021), materiais de carbono, como nanotubos de carbono (SARKAR et al., 2018), óxido de grafeno (THAKUR; KANDASUBRAMANIAN, 2019) e outros nanomateriais, até mesmo compósitos dos mesmos (SIRAJUDHEEN et al., 2020) são fundamentais quando se trata de adsorção aplicada a remoção de contaminantes de águas residuais.

Diante disso, o processo adsorptivo pode ser descrito por três mecanismos distintos. O estérico se refere a região porosa e suas dimensões (Figura 12), nesse, o tamanho da molécula e o caminho a ser traçado influenciam na quantidade adsorvida. No mecanismo de equilíbrio, concentração e temperatura são condições que explicam as relações do processo e, por meio dos sítios ativos cada adsorvente pode apresentar seletividade para determinados compostos.

Por fim, o mecanismo cinético, onde o tempo de reação está relacionado com as diferentes difusividades (Figura 15), tais como o transporte de entrada do adsorvato pelo filme ligado à superfície adsorvente (difusão do filme líquido-sólido), difusão líquido-poro, de superfície e intrapartícula (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 15 - Modelo dinâmico para o sistema de adsorção líquido-sólido



Fonte: adaptado de Karimi (2019).

Além disso, as forças de natureza química e física envolvidas no processo devem ser consideradas aos mecanismos adsorção. Em HDLs e seus compósitos, as forças predominantes responsáveis pelas interações adsorvente-adsorvato são a física, ligações químicas e interações eletrostáticas (BOCLAIR et al., 2001; ZHAO et al., 2019; AHMED et al., 2020), precipitação seletiva (LIU et al., 2011) e substituição isomorfa (KONG et al., 2020).

Esses principais mecanismos de interação com superfície dos MCs e MgFe-LDHs, MCs@MgFe-LDHs e a remoção dos íons Pb (II) e Cu (II) são demonstrados na Figura 8 (XIE et al., 2018). De modo geral, os cátions Mg^{2+} é substituído isomorficamente pelos íons de Pb (II) e Cu (II), a complexação de superfície se manifesta pela diferença eletrostática na interface entre MCs e MgFe-HDL (SVERJENSKY, 1993) e a precipitação é causada pelo excesso dos grupos de carbonato e hidroxila (XIE et al., 2018). Estes mecanismos puderam ser identificados através das técnicas de FT-IR, DRX e potencial Zeta que serão discutidas no próximo tópico.

Diferentes tipos de adsorventes, capazes de remover rifampicina em efluentes industriais e domésticos, foram relatados na literatura, a exemplo das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (CAI et al., 2019), nanopartículas híbridas de rGO@Fe/Pd (XU et al., 2020), nanopartículas de ferro (LIN et al., 2020), casca de cacau (KAIS et al., 2019), Conchas calcinadas de *Mytella falcata* (HENRIQUE et al., 2020) e nanopartículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) suportadas em biocarvão de caroço de azeitona (EL-SHAFIE et al., 2022).

São poucas investigações relatadas pela literatura quando o objetivo é remover o hormônio 17-alfa-metiltestoterona de sistemas aquáticos. A remoção por técnica de adsorção foi encontrada em Hu et al (2011) utilizando nanopartículas de óxido ferro férrico com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Fe_3O_4 /MWCNTs), e por Henrique et al. (2021), utilizando concha de *Mytella falcata* e Gomes, 2016.

A remoção de nitrato por adsorção foi relatada por Alagha et al. (2021), a partir do compósito HDL-MgFe e carvão ativado; por Santos et al. (2019), por HDL-MgFe,

3.7 Estudo cinético

O uso da modelagem no processo adsortivo se faz necessário para compreender os mecanismos envolvidos entre o adsorvato e o adsorvente, na fase fluida. Por meio da cinética, método que estabelece a capacidade máxima de adsorção em função do tempo, é possível estimar

as características de diversos adsorventes e conhecer o tempo necessário em que o sistema atinge o equilíbrio.

3.7.1 Cinética de adsorção

Dentre os modelos que podem ser usados para descrever o processo cinético, em geral, as equações dos modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) são os mais usados e comparados (SIMONIN, 2016).

3.7.2 Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de pseudo primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 (LAGERGREN, 1898). No entanto, a Equação proposta por Ho e McKay, é usualmente mais aplicada (Ho; McKay, 1999).

Esse modelo é embasado na suposição de que a taxa de variação de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação, que geralmente é aplicável durante o estágio inicial de um processo adsorptivo (SARMA et al., 2019; SAHOO & PRELOT, 2020). Diante disso, fenômenos de adsorção na interface sólido/líquido é favorecido com base na capacidade de adsorção, de acordo com a Equação 7:

$$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 * t)}] \quad \text{Equação (7)}$$

Sendo, q_t a quantidade adsorvida no tempo (mg g^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade da equação pseudo primeira ordem (min^{-1}).

3.7.3 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem conjectura-se na suposição de que a etapa limitante da taxa é a adsorção química ou quimissorção. Para esta condição, condição, a concentração de adsorbato não se relaciona com a taxa de adsorção, sendo a capacidade de adsorção o parâmetro que conduz a equação (SAHOO; PRELOT, 2020).

Dessa forma, a vantagem deste modelo sobre o de PPO está em obter a capacidade de adsorção de equilíbrio diretamente pela equação, não necessitando avaliar a capacidade de equilíbrio de adsorção do experimento. A equação diferencial para a cinética de pseudo segunda ordem, na forma não linear, é representada pela Equação 8 (RUSSO et al., 2015).

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

Onde, q_t é a quantidade adsorvida no tempo (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade para o modelo de pseudo segunda ordem (g.mg min^{-1}).

3.8 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é definida pela quantidade adsorvida (q_e) versus a concentração de equilíbrio C_e no equilíbrio (ADAMSON; GAST, 1967). A resposta que essa relação fornece é a de apresentar a principal propriedade do adsorvente, a capacidade de remover a espécie do soluto em solução.

O equilíbrio dos sistemas adsorvato-adsorvente, adsorvato-adsorvato e as moléculas do adsorvato e a solução se dá ao instante em que não ocorre mais adsorção (WEBER et al., 1991). Dessa forma, as isotermas de adsorção descrevem o comportamento do adsorvato em equilíbrio, por meio de modelos matemáticos, para a análise da capacidade de adsorção.

O estágio de equilíbrio de adsorção entre o soluto e o adsorvente é atingido, e a quantidade de adsorção (q_e , mg. g^{-1} ou mol. g^{-1}) das moléculas em equilíbrio pode ser calculada de acordo com a equação 9:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad \text{Equação (9)}$$

Em que C_0 representa a concentração inicial (mg. L^{-1}); C_e , a concentração de equilíbrio (mg. L^{-1}); V o volume da solução (L) e M , a massa de adsorvente (g).

3.9 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos dispõem de informações excepcionais para explicar o processo adsorptivo a partir do efeito de mudança da temperatura. A correlação com a temperatura pode ser representada pelos parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°).

A variação da energia livre em um processo de adsorção é geralmente relacionada à constante de equilíbrio pela equação fundamental de Gibbs. A energia livre de mudança de Gibbs avalia a espontaneidade e viabilidade dos processos de adsorção. Um valor negativo de ΔG° valida um processo espontâneo, enquanto um valor positivo de ΔG° é indicativo de um processo não espontâneo, Equação 14.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Equação (14)}$$

A constante K_e está relacionada aos processos adsorptivos, sua determinação é obtida diretamente pelos resultados dos melhores ajustes isotérmicos (SILVA, 2018). Assim, a constante de equilíbrio termodinâmica (K_{eq}) pode ser descrita de acordo com a Equação 15 (LIU, 2009).

$$K_{eq} = \frac{q_{eq}}{c_{eq}} \quad \text{Equação (15)}$$

A partir da Equação 16 é possível determinar a energia livre de Gibbs (ΔG). Sendo R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação (16)}$$

A variação de entalpia (ΔH°), quando positiva, o processo pode ser descrito como receptor de energia, ou seja, o processo é considerado endotérmico. Em contraponto, quando ΔH° é negativo, o sistema perdeu calor, processo conhecido como exotérmico.

A entropia (ΔS°) avalia a desordem do sistema na interface sólido-líquido, possibilitando, por meio de uma análise agrupada com os demais parâmetros, mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorvato-adsorvente (PICCIN et al., 2017). No estudo de adsorção, a natureza e o mecanismo dos processos de adsorção e geralmente é determinada a partir da ΔH° e ΔS° por meio da inclinação e da interceptação da curva $\ln(K_e \times 1/T)$ plotados a partir da equação de Van't Hoff (ATKINS; PAULA, 2009), Equação 17.

$$\ln k_{eq} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equação (17)}$$

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a constante termodinâmica de equilíbrio deve ser adimensional, devendo ser corrigido por um fator de correção (MILONJIC, 2007; Zhou; Zhou, 2014; TRAN et al., 2016).

3.10 Análise de erros

O uso dos parâmetros estatísticos é indispensável quando modelos matemáticos lineares e não lineares são usados para descrever uma operação. Os testes estatísticos detectam se o estudo de uma amostra exhibe parâmetros tendenciosos, além de verificar erros e suas magnitudes (PICCIN et al., 2017). O coeficiente de correlação linear (Equação 18), R^2 , teste de significância a partir de dados observados e o grau de liberdade do modelo, são úteis para determinar qual modelo a partir dos ajustes cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, produzirá o valor mais próximo a 1. Além dele, menores valores do erro médio relativo (Equação 19) indicam um modelo mais preciso (DICKSON & BAIRD, 2011).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - \bar{y}_{i,\text{mod}})^2} \quad \text{Equação (18)}$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}}}{y_{i,\text{exp}}} \right| \quad \text{Equação (19)}$$

Akaike (1974), o índice do critério de informação de Akaike (AIC) também pode ser usado para seleção do melhor modelo. Assim como a análise do ARE, o modelo com menor índice de AIC, Equação 20 e 21, é selecionado para pesquisador para escolha do ajuste (TRUJILLO-BARRETO, 2015).

$$AIC = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2n_p + \frac{2n_p (n_p + 1)}{n - (n_p + 1)} \quad \text{Equação (20)}$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2 \quad \text{Equação (21)}$$

Em que y_{exp} é o valor obtido experimentalmente, y_{mod} é o valor previsto pelo modelo, n_p é o número de parâmetros do modelo e n é o número de pontos experimentais.

3.11 Avaliação do Ciclo de Vida

A Análise do Ciclo de Vida (ACV) é um método utilizado para avaliar e quantificar todas as energias e recursos naturais de entrada e saída, envolvidas para fabricação de um determinado produto ou processo e suas interações ambientais ao longo de sua uma cadeia de produção. Neste tipo de estudo devem ser abordados os principais impactos ambientais sobre os recursos naturais, meio ambiente e saúde humana (BONILLA et al., 2017).

Wenzel et al. (1997) definiu os modelos de categorias de impactos descritas pelo método EDIP (Environmental Design of Industrial Products), desenvolvido por um programa colaborativo dinamarquês que envolve a universidade, a indústria e as autoridades governamentais, cujo objetivo é projetar produtos mais limpos.

A descrição metodológica da ACV, segundo a Norma ISO 14040, deve ser composta por quatro fases iterativas: definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impactos e interpretação de resultados, condizente ao ilustrado na Figura 16 - Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida.

Figura 16 - Estrutura da Avaliação do Ciclo de Vida



Fonte: ABNT (2001).

Sumariamente, o objetivo e o escopo do estudo de ACV devem representar de forma clara a aplicação planejada pelo estudo, levantando questões a respeito das razões para sua execução, bem como as limitações e o público alvo. No escopo do estudo, a descrição dos produtos ou processos devem ser bem definidos e apresentados detalhadamente, com base no objetivo, afim de fornecer subsídios consistentes para elaboração de um relatório. Nesta etapa, a unidade funcional do sistema de produto é fundamental, por meio dela é possível demarcar as fronteiras do sistema de produto, incluindo procedimentos de alocação.

Na etapa de análise de inventário é fundamental fornecer os procedimentos de coleta e quantificação de dados. Essas informações são necessárias para inferir a respeito dos fluxos de entrada e saídas relevantes do sistema ou produto, garantindo assim sua reprodução. Convém investigar o período de coleta, geografia, tecnologias empregadas, incerteza de informação, dentre outros (ABNT, 2009).

A próxima fase, Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida (AICV), o estudo propõe uma apreciação a respeito dos principais pontos que produzem dano ambiental, avaliando sua magnitude e significância. Assim, a AICV correlaciona as informações de entrada e saída com seus potenciais impactos ambientais, concedendo ao pesquisador indicadores relevantes para futuras interferências no processo.

A interpretação do ciclo de vida, fase em que os resultados da análise do inventário e o impacto ambiental são correlacionados, as recomendações, sugestões e modificações do sistema podem ser transmitidas para o público-alvo de uma forma compreensível para ajudar na tomada de decisões.

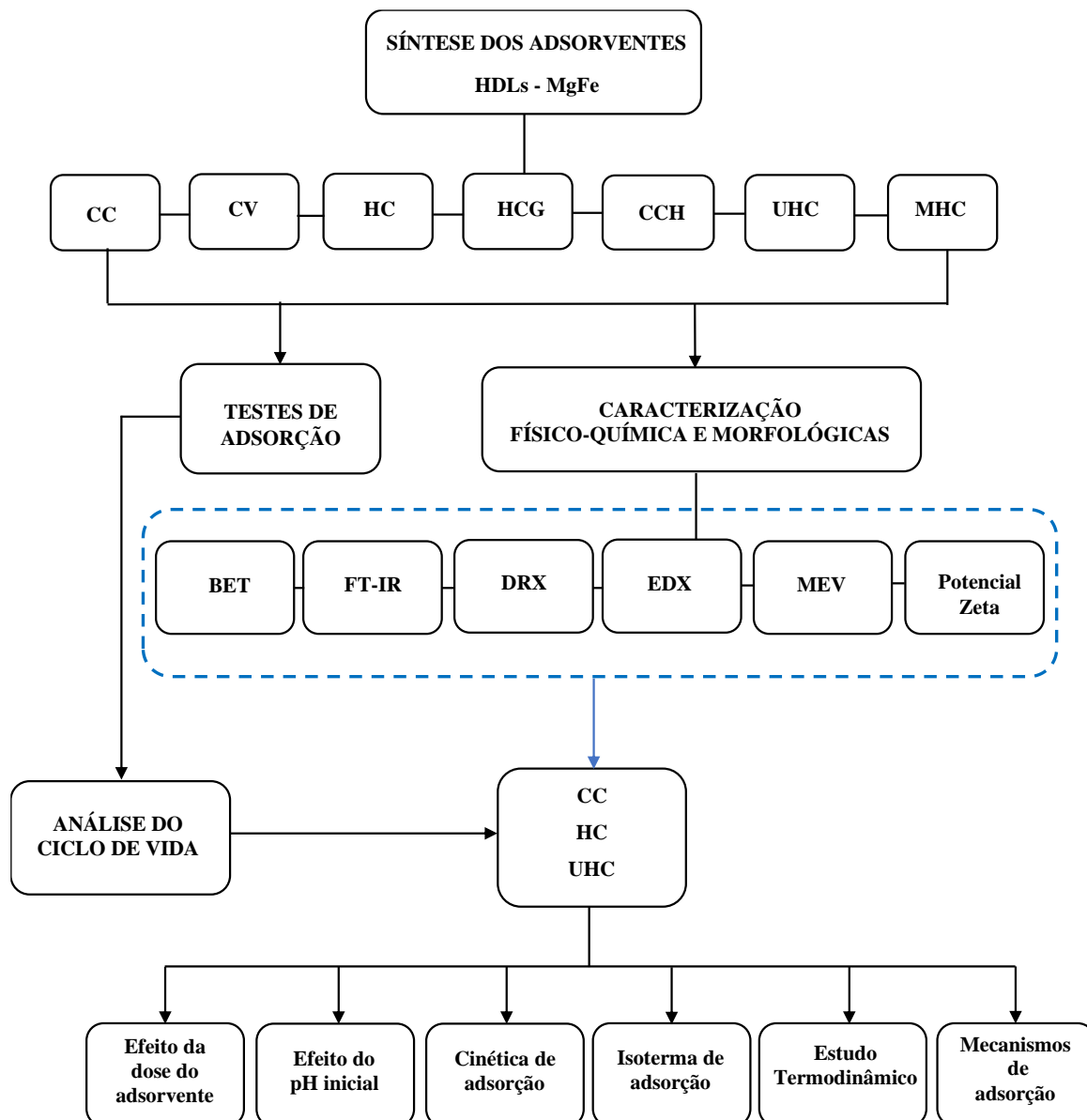
Quando os adsorventes são planejados para serem aplicado no tratamento de água e efluentes, poucos estudos tem examinado avaliação dos impactos ambientais envolvidos no processo de síntese ou obtenção desses materiais. Kazemi et al (2018) comparou o uso de nanoabsorventes à base de grafeno Fe_3O_4 para a remoção de Hg (II) estudando os impactos ambientais nas etapas de produção e uso. (GLOGIC et al., 2019), estudou o impacto do óxido de grafeno e hidróxido de Ni-Co em sua rota de síntese como eletrodos de armazenamento de carga.

Embora a preparação dos HDLs já esteja consolidada no ambiente acadêmico, sob a perspectiva ambiental, estudos de impactos das metodologias de produção desses materiais precisam ser contemplados (JOHNSTON et al., 2021). Dessa forma, as pesquisas devem ser direcionadas a desenvolver e identificar rota de sínteses sustentáveis para os adsorventes no âmbito ambiental, econômico e industrial.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A Figura 17 apresenta o fluxograma que descreve todo o procedimento metodológico realizado neste trabalho.

Figura 17 - Fluxograma metodológico



Fonte: A autora (2022).

4.1 Materiais

Os agentes precursores foram cloreto de magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de ferro hexa hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o agente precipitante foi o hidróxido de sódio (NaOH), sendo todos adquiridos da Synth (Diadema, SP, BRA). A água usada para a síntese foi a nano-pura deionizada (WQA, 18,2 $\text{M}\Omega$ cm), adquirida por Sistema Millipore MilliQ.

4.2 Preparo dos Hidróxidos Duplos Lamelares MgFe por diferentes métodos de síntese

As condições de síntese foram fixadas para evitar interferências nas análises de estrutura e textura dos materiais formados. Desta forma, estabeleceu-se a razão molar entre os metais de Mg/Fe de 2:1, $\text{pH} = 13$ e tempo de secagem de 24h à 65 °C, sendo o volume de água proporcional a concentração dos metais. Todos os sólidos resultantes foram macerados e peneirados até obter partículas com tamanho inferior a 0,425 mm. Os estudos de rendimentos e etapas dos processos são apresentados no Apêndice B e na Figura 33.

4.2.1 Coprecipitação a pH Variável (CV)

Os hidróxidos duplos lamelares foram fabricados adicionando 30,5g de $\text{Mg}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 20,3g de $\text{Fe}(\text{Cl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 200 mL de água deionizada, essa mistura foi agitada por cerca de 30 min, após esse tempo, por gotejamento, uma solução composta de uma concentração de 3M de NaOH foi adicionada lentamente com auxílio de uma bureta graduada até atingir o pH desejável, momento em que se configurou um aspecto gelatinoso de coloração marrom. Com o auxílio de um agitador mecânico, a mistura prosseguiu sob agitação rigorosa por 4 horas a temperatura ambiente. Logo após, o gel foi centrifugado e lavado obter sobrenadante com pH neutro, em seguida o material foi seco e macerado formando um pó.

4.2.2 Coprecipitação a pH Constante (CC)

Foram adicionados 30,5g de $\text{Mg}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 20,3g de $\text{Fe}(\text{Cl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 200 mL de água deionizada, essa mistura foi agitada por cerca de 30 min, após esse tempo, uma solução de 163mL composta por uma concentração de 3M de NaOH foi adicionada a mistura para formação de um

hidrogel de coloração marrom. Com o auxílio de um agitador mecânico, a mistura prosseguiu sob agitação rigorosa por 4 horas a temperatura ambiente. Logo após, o gel foi centrifugado e lavado obter sobrenadante com pH neutro, em seguida o material foi seco e macerado formando um pó.

4.2.3 Hidrotérmico Convencional (HC)

Esta síntese foi adaptada de Zhao e colaboradores (2011). Uma mistura de 4,6 g de $Mg(Cl_2) \cdot 6H_2O$ e 2,7 g $Fe(Cl_3) \cdot 6H_2O$ foram dissolvidas em 40 mL de água deionizada e agitada por 30 min, após esse tempo, uma solução de 23mL composta por uma concentração de 3M de NaOH foi adicionada a mistura para formação de um hidrogel de coloração marrom. Após a homogeneização da mistura, a mesma foi transferida para um vaso de Teflon de 100 mL, que foi inserido no reator autoclave hidrotérmico, aquecido a 120 ° C por 16 h em estufa. O material formado foi centrifugado, lavado até atingir pH 7 no sobrenadante e seco.

4.2.4 Hidrotérmico convencional por gotejamento (HCG)

A síntese pelo método hidrotérmico convencional por gotejamento foi adaptada de Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2011), e foi conduzida com a mesma concentração entre os cátions, dissolvidos em 40 mL de água deionizada e agitada por 30 min, após esse tempo, a solução de composta por 23mL de uma concentração de 3M de NaOH foi adicionada por gotejamento durante 1h chegando a formação de um hidrogel de coloração marrom. Após a homogeneização da mistura, a mesma foi transferida para um vaso de Teflon de 100 mL, que foi inserido no reator autoclave hidrotérmico, aquecido a 120 ° C por 16 h em estufa. O material formado foi centrifugado, lavado até atingir pH 7 no sobrenadante e seco.

4.2.5 Coprecipitação seguido de hidrotérmico (CCH)

Uma mistura de 4,6 g de $Mg(Cl_2) \cdot 6H_2O$ e 2,7 g $Fe(Cl_3) \cdot 6H_2O$ foram dissolvidas em 40 mL de água deionizada e agitada por 30 minutos para dissolução dos metais. Após esse tempo, uma solução de 23mL composta por uma concentração de 3M de NaOH foi adicionada a mistura para formação de um hidrogel de coloração marrom, com o auxílio de um agitador magnético, a mistura prosseguiu sob agitação rigorosa por 4 horas a temperatura ambiente. Após o processo de envelhecimento a

mesma foi transferida para um vaso de Teflon de 100 mL, que foi inserido no reator autoclave hidrotérmico, aquecido a 120 ° C por 16 h em estufa. O material formado foi centrifugado, lavado até atingir pH 7 no sobrenadante e seco.

4.2.6 Ultrassom seguido de hidrotérmico (UHC)

Procedeu-se com as mesmas soluções descritas na metodologia realizada pelo método HC, após a mistura dos metais precursores e da solução precipitante, hidrogel formado foi submetido a vibração ultrassônica por 30 min, processo adaptado de Wang et al. (2018). Após esse processo, a mistura foi transferida para um vaso de Teflon de 100 mL, que foi inserido no reator autoclave hidrotérmico, aquecido a 120 ° C por 8h em estufa. O material formado foi centrifugado, lavado até atingir pH 7 no sobrenadante e seco.

4.2.7 Micro-ondas seguido de hidrotérmico (MHC)

Com o objetivo de acelerar o processo de crescimento dos cristais, o hidrogel formado através da mistura de mesma concentração descrita no pelo método HC, foi submetido ao sistema de reação à radiação de micro-ondas (REYES et al., 2014). Desta forma, o precipitado foi colocado em o instrumento de micro-ondas LG (1000W) com 100% de potência, a 60 ° C por 30 por 30 min, baseado na metodologia proposta por Srilakshmi e Thirunavukkarasu (2019). Após esse processo, a mesma foi transferida para um vaso de Teflon de 100 mL, que foi inserido no reator autoclave hidrotérmico, aquecido a 120 ° C por 8 h em estufa. O material formado foi centrifugado, lavado até atingir pH 7 no sobrenadante e seco.

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difração de Raios-X (XRD)

As medições de difração de Raio-X (XRD) foram realizadas para caracterização de estruturas cristalinas dos HDLs produzidos. Todas as análises foram conduzidas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano) utilizando um difratômetro XRD-7000 (Shimadzu, Kyoto, Japão), com as seguintes condições; radiação de $Cu\alpha$

($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operando com voltagem 30 kV e corrente de 30 mA a uma taxa de varredura de 5° min^{-1} , no intervalo de $2 - 80^\circ$.

Para determinação da rede cristalina e os parâmetros de rede, o estudo foi baseado na Lei de Bragg (Equação 22).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação (22)

Onde:

d: espaçamento lamelar (\AA)

n: ordem de reflexão dos picos

λ : comprimento de onda dos raios (nm)

θ : ângulo de Bragg ($^\circ$), determinado pelo pico de difração.

Por sua vez, os parâmetros de rede c (Equação 23) e a (Equação 24) também foram calculados seguindo uma relação com a Lei de Bragg (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001):

$$c=3d (003)$$

Equação (23)

$$a=2d (110)$$

Equação (24)

Onde:

d é o espaçamento lamelar no pico (003)

c é a distância entre as camadas e a , a distância dos cátions nas camadas da estrutura.

4.3.2 Energia Dispersiva de raios-X (EDX)

As análises químicas para Mg, Fe, Cl e Na foram realizadas por Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva–EDX/7000 (Shimadzu, Kyoto, Japão), sob vácuo, com colimador de 10 mm (TecNano). Esta técnica proporcionou caracterizar os materiais em termos qualitativos e quantitativos com base na medida das intensidades dos raios X emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

4.3.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Afim de identificar os dos grupos funcionais presentes nos HDLs de MgFe-Cl, os pós também foram caracterizados no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano) pelos espectros de FT-IR, com um Espectrômetro ThermoScientific (NICOLET™iS™10 FT-IR Spectrometer, Madison, USA), também no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano) usando a técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr) na faixa de 4000–400 cm^{-1} de número de onda.

4.3.4 Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Esta técnica possibilita a determinação das características de permeabilidade do adsorvente HDL/ MgFe-Cl como volume, tamanho e área superficial dos poros, os materiais foram analisados pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química usando o equipamento Quantachrome NOVA 2200e. Cada amostra foi submetida a 350 ° C por 12 h eliminar possíveis contaminantes fisicamente adsorvidos no obstruindo os poros. Então, um fluxo de gás nitrogênio foi aplicado a -196 ° C.

4.3.5 Potencial Zeta

O estudo da estabilidade das suspensões coloidais foi realizado pelo potencial de superfície, o Potencial zeta (ξ) foi realizado pelo equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, UK), as amostras foram colocadas em célula eletroforética (Folded Capillary Zeta Cell - DTS1070 – Malvern Instruments, UK), todas elas realizadas no TecNano.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação das características superficiais dos materiais em função das suas dimensões, bem como identificação de porosidade, os pós de MgFe-Cl/HDLs foram investigados pelo MEV. Para as micrografias, um microscópio eletrônico de varredura – MEV com mesa anti-vibração Shimadzu, modelo SUPERSCAN SSX-550, foi utilizado a uma corrente de 10 mA. As amostras foram metalizadas com partículas de ouro por 6 min (10 mA) usando um Modelo Sanyu Electron Quick Coater SC-701. A caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização e Microscopia

de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.4 Preparo dos adsorvatos

A água deionizada foi utilizada no preparo de todas as soluções deste trabalho. Para solução estoque de nitrato de sódio (NaNO_3), como pH da solução de 5,5, primeiramente foi preparada uma solução com concentração de nitrato igual a 10 mg. L^{-1} , para os testes de afinidade como todos os adsorventes. Para os ensaios com as amostras após a ACV, utilizou-se concentração de nitrato igual a 50 mg. L^{-1} . A solução inicial do antibiótico rifampicina, com massa molecular $822,94 \text{ g.mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}$, pH da solução igual a 7,57, foi de 50 mg. L^{-1} . A solução do hormônio sintético $17\text{-}\alpha$ metiltestosterona, com massa molecular $302,44 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ e pH da solução de 6,67, foi de 5 mg. L^{-1} e, para alcançar a solubilidade em água, a solução foi agitada com o auxílio de agitador magnético por 4h.

Por fim, todas as soluções foram armazenadas ao abrigo da luz a temperatura ambiente e utilizadas para o preparo de todas as demais soluções de trabalho a partir de diluições apropriadas.

A curva analítica foi construída de acordo com a absorbância em função das concentrações dos adsorvato utilizando 8 pontos, analisados por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (espectrofotômetro Deep vision®, modelo 2306), atentando-se para o comprimento de onda de máxima absorção de cada composto. Assim, a curva de calibração foi construída de acordo com a lei de Lambert-Beer, Equação 25 (SKOOG et al, 2006).

$$A = \epsilon bc \quad \text{Equação (25)}$$

Onde ϵ é a absorvidade molar, b o caminho óptico e c a concentração.

4.5 Ensaios de adsorção

Os estudos de afinidade dos materiais adsorventes com nitrato ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), rifampicina ($0,05 \text{ mg. L}^{-1}$) e $17\text{-}\alpha$ -metiltestoterona ($0,005 \text{ mg. L}^{-1}$) foram realizados em triplicata com agitação de 140 rpm (agitador termostático Dubnoff / SPLabor), com 0,05g de adsorvente e 10 mL de solução de adsorvato em balão âmbar de 30 mL. Após o tempo de contato de 24 h, as soluções foram centrifugadas (Universal /320R) a 2000 rpm por 10 min e a concentração de soluto no sobrenadante

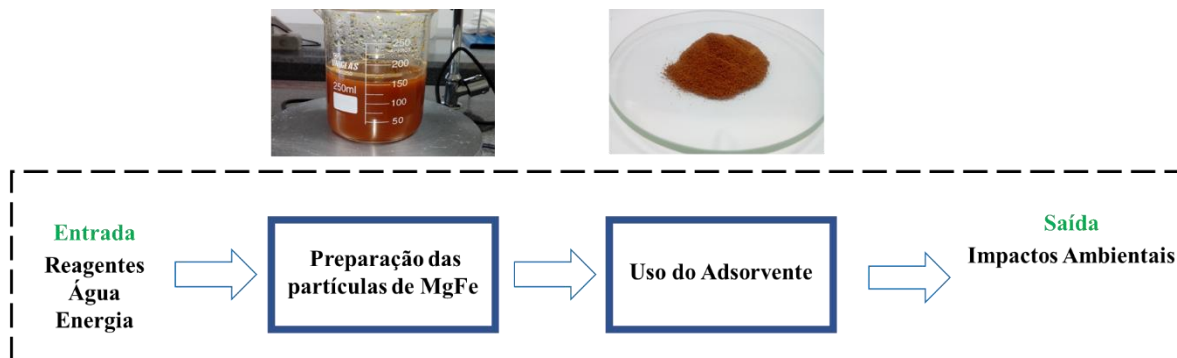
foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu MultiSpec-1501). A capacidade de adsorção (q , mg.g^{-1}) foi calculada pela Equação 9.

4.6 Avaliação do Impacto do Ciclo De Vida

A Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida foi realizada de acordo com a norma NBR ISO 14040 (2006), ABNT no Brasil, como também, pela metodologia de CML 2002, criada 1922 pelo Centro de Ciências Ambientais da Universidade de Leiden (CML).

NA ISO, a Análise do Ciclo de Vida (ACV) avalia as entradas (inputs), saídas (outputs) e seus potenciais impactos ambientais do sistema de um produto ou processo durante o seu ciclo de vida, como esquematizado na Figura 18.

Figura 18 - Esquemática da entrada e saída do processo



Fonte: A autora (2022).

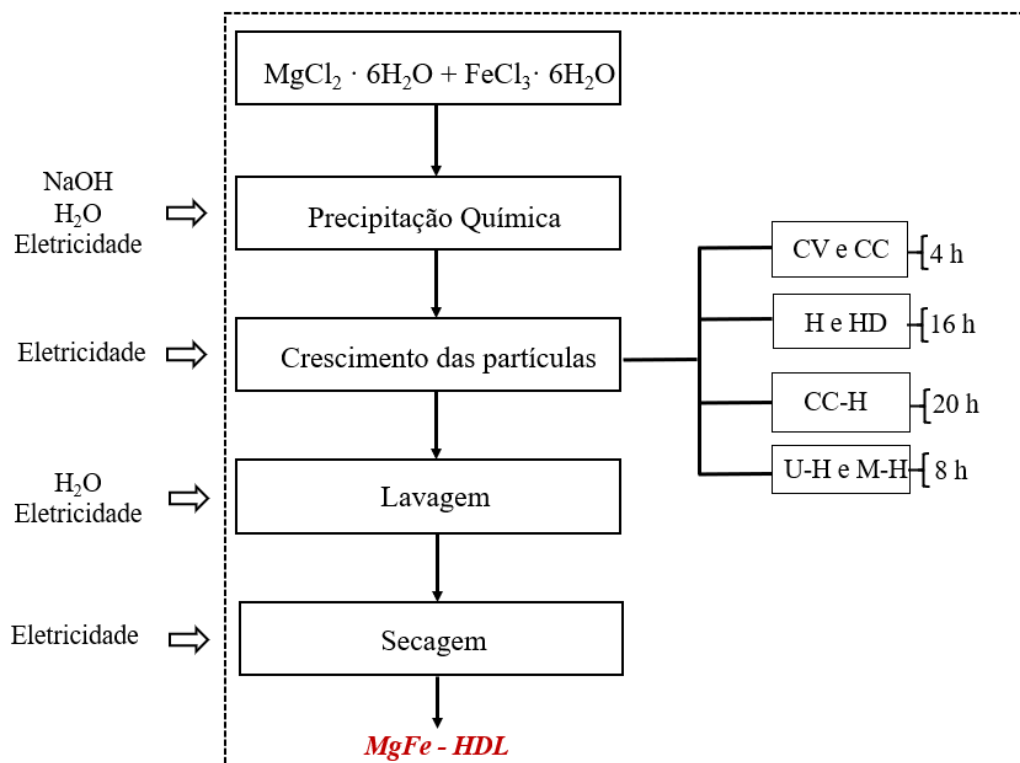
A avaliação dos impactos do ciclo de vida excluiu o transporte como dado de entrada por se tratar de um estudo em escala de laboral, com a finalidade de concentrar as informações nos diferentes métodos de sínteses, baseando-se em estudos em que a ACV se limitou a experimentos em laboratório (HJAILA et al., 2013).

A reciclagem não foi ponderada, pois, assumiu-se que os materiais fossem descartados em aterros sanitários após o uso ou serem posteriormente utilizados como liberadores de nitrato no solo, a fim de reduzir os impactos resultantes da lixiviação de nutrientes no solo. Assim, os resultados obtidos devem ser interpretados com muita cautela, devendo ser vistos como uma tentativa simples de avaliar o desempenho do adsorvente aqui estudado.

Foi utilizado o Banco de Dados Ecoinvent v.3. O software OpenLCA 1.4.2 (Green Delta, 2015) foi empregado para realizar a avaliação de impacto. A massa necessária do adsorvente para o tratamento foi calculada usando a capacidade máxima de adsorção, parâmetro fornecido pela Equação 9.

A Figura 19 mostra o fluxograma contendo os limites do sistema e as etapas do procedimento para obtenção dos adsorventes sintetizados por diferentes métodos. O escopo envolve as fases de produção e o uso dos pós de HDLs MgFe. A fase de uso, etapa em que ocorreu os experimentos de adsorção, foi realizada à temperatura ambiente (25 °C).

Figura 19 - Fluxograma do processo para a síntese dos HDLs-MgFe



Fonte: A autora (2022).

4.6.1 Objetivo e escopo do estudo

Com o interesse de mensurar o desempenho ambiental dos HDL's obtidos a partir da combinação dos cátions Mg^{+2} e Fe^{+3} e o ânion interlamelar Cl^- , a Análise do Impacto Ambiental do Ciclo de Vida teve o objetivo de comparar os impactos negativos inerentes ao processo de produção dos adsorventes obtidos por diferentes rotas sintéticas. As informações trazidas serão relevantes aos pesquisadores, pois tratarão da identificação das principais fragilidades, do ponto de vista ambiental, dentro das etapas de produção em larga escala. Com o objetivo de realizar avaliações preliminares a respeito dos impactos ambientais, a análise de tais dados possibilita a aprimoração do processo, a fim de otimizar a fabricação do HDLs, e, visa escolher, entre os diferentes métodos de síntese, o que ofereceu menor impacto ambiental.

Desta forma, a unidade funcional foi definida como a massa de adsorvente (g) necessária para reduzir a concentração de 500 mg nitrato em 1L de água ao nível de potabilidade da World Health Organization de 50 mg/L- NO_3^- (OMS, 2011). Valores definido com base nas concentrações médios de nitrato reladas pela literatura (Tabela 4) em poços de águas subterrâneas. A ideia é em 1 L de água contaminada, o adsorvente conseguir remover 450 mg de nitrato.

Tabela 4 - Concentrações médias de nitrato encontradas em águas subterrâneas em diversos países

Cidades/País	Valores máximos NO_3^- (mg, L⁻¹)	Referências
Madagascar	394,5	(RAMAROSON et al., 2020)
Índia	198,05	(AHADA; SUTHAR, 2018)
China	166,4	(YU et al., 2020)
Brasil	> 120	(HIRATA et al., 2020)
Coreia do Sul	370,1	(KIM et al., 2021)
México	109	(TORRES et al., 2020)
Irã	166,1	(ZENDEHBAD et al., 2019)
Australia	439,3	(ADELANA et al., 2020)
Catalunha	480	(MAS-PLA; MENCÍÓ, 2019)

Fonte: A autora (2022).

4.6.2 Inventário do ciclo de vida

A análise do inventário do ciclo de vida (AICV) é a etapa de coleta de dados de todas as entradas/saídas reconhecidas do sistema (RAJAEIFAR et al., 2016). Com base nisso, os experimentos realizados em laboratório forneceram os dados do processo para avaliar os impactos do ciclo de vida do início ao uso dos adsorventes produzidos em maior escala. O banco de dados usados na análise do ciclo de vida dos materiais CV, CV, HC, HCG, CCH, UHC e MHC foi a Ecoinvent Database v.3, embasado na metodologia do CML 2000 (midpoint) (GUINÉE, et al., 2002), método que apresenta um escopo de aplicação global, Eutrofização (EU), Toxicidade Humana (TH) e Mudança Climática (MC), exceto para a categoria de impacto acidificação, as quais apresentam o escopo de aplicação regional para a Europa (EC-JRC, 2010).

As Tabela 5 e 6 apresentam o inventário do ciclo de vida para a geração de produtos finais dos adsorventes de HDL-MgFe por diferentes métodos das amostras CV, CV, HC, HCG, CCH, UHC e MHC baseando-se na remoção de 450 mg de nitrato. A massa necessária do adsorvente para remoção foi calculada usando a capacidade máxima de adsorção, medida que relaciona a quantidade máxima do poluente adsorvido por uma unidade de massa do adsorvente, Equação (9).

Tabela 5 - Consumo de energia nas em cada etapa de síntese e nos processos de adsorção com os adsorventes CV, CC, HC, HCG, CCH, UHC e MHC

Equipamento	Power (W)	Processo	Energia consumida (Wh)						
			CV	CC	HC	HCG	CCH	UHC	MHC
Agitador magnético	30	Precipitação	15	15	25	25	15	25	25
Agitador mecânico	75	Precipitação	300	300			300		
Estufa	550	Secagem	13.200	13.200	22.000	22.000	22.000	17.600	17.600
Centrifuga	40	Lavagem	16,7	16,7	10	10	10	10	10
Ultrassom	100	Precipitação						50	
Micro-ondas	400	Precipitação							200
Total			13.531,7	13.531,7	22.035	22.035	22.335	17.685	17.835

Fonte: A autora (2022).

Tabela 6 - Processo de síntese e dados de inventário de HDL-MgFe para remoção de 450 mg de Nitrato da água contaminada

Processo de produção do adsorvente MgFe – HDL						
<i>Entrada</i>						
Método	Quantidade usada em cada método					Resultado HDL-MgFe (g)
	MgCl ₂ · 6H ₂ O (g)	FeCl ₃ · 6H ₂ O (g)	NaOH (g)	Água (L)	Eletricidade (kWh)	
CV	30,50	20,27	15	1,61	13,53	17,65
CC	30,50	20,27	15	1,60	13,53	17,63
H	6,91	4,05	2,76	0,32	22,03	2,35
HD	6,91	4,05	2,76	0,32	22,06	2,14
CC-H	6,91	4,05	2,76	0,32	22,33	2,21
U-H	6,91	4,05	2,76	0,32	17,68	2,23
M-H	6,91	4,05	2,76	0,32	17,83	2,00

Processo de uso do adsorvente para remoção de Nitrato MgFe – HDL							
<i>Entrada</i>							
Métodos	CV	CC	H	HD	CC-H	U-H	M-H
Massa (g)	1.323,53	348,84	316,90	3000,00	306,12	310,34	333,33
Água (L)	120,73	31,66	43,15	448,60	44,33	44,53	53,33
Eletricidade (kwh)	1.014,35	267,71	2.970,77	30.925,23	3.093,06	2.460,45	2.971,64
Resultado	Remoção de 450 mg de Nitrato						

Fonte: A autora (2022).

4.7 Ponto de carga zero

Para determinar o valor do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), a medida do pH da água antes e após contato com o adsorvente foi aferida. O procedimento experimental sucedeu-se adicionando 20 mg do adsorvente à 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em 11 diferentes pHs iniciais na faixa de 2 à 12, sob agitação constante de 150 rpm. O ajuste das soluções com pH em faixa ácida foi a partir de diluições da solução HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, em meio básico com diluições da solução de NaOH, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram separadas do adsorvente após 24h, medido novamente o valor do pH para construção do gráfico ($pH_{FINAL} - pH_{INICIAL}$) *versus* $pH_{INICIAL}$. Segundo a metodologia de Pezoti et al. (2016), o ponto de carga zero foi encontrado no ponto em que a curva intercepta o eixo do $pH_{INICIAL}$.

4.8 Estudo do efeito do pH inicial da solução

A influência do pH inicial da solução foi avaliada em pH 4, compreendendo que a estrutura das camadas de hidróxido será destruída quando o pH estiver abaixo de 4 (DAS et al., 2012), pH natural da solução igual a 5,5 e, pH igual a 12 a fim de identificar a tendência em pHs acima do ponto de carga zero obtidos. Dessa forma, os experimentos nesta seção foram conduzidos nas seguintes condições: massa (0,1 g), volume de solução (0,001 L), concentração de nitrato (50 mg L^{-1}), tempo de contato (24 h), agitação (150 rpm) a temperatura ambiente. O ajuste foi realizado utilizando solução de HCl 0,1M e NaOH 0,1M. A cada tempo, as amostras foram retiradas e centrifugadas por 10 min na centrífuga para separar o adsorbato do adsorvente, após esse processo, a solução foi lida em um espectrofotômetro modelo multipesc-1501 da marca SHIMADZU com o comprimento de onda do nitrato em 220 nm de acordo com a literatura (SANTOS et al., 2019; HALAJNIA et al. 2012).

4.9 Efeito da dose do adsorvente

Por meio da definição das condições ideais de pH inicial da solução, o procedimento do estudo do efeito da dose do adsorvente foi determinado pelo teste de variação da massa do adsorvente em 0,05, 0,1 e 0,2g. Dessa forma, foram mantidos os demais parâmetros fixos, para determinar a quantidade de massa que melhor contribuiria para maior adsorção.

4.10 Cinética de adsorção

A partir dos resultados das condições de pH inicial da solução e dose do adsorvente a partir desta seção as condições avaliadas foram: massa (0,05 g), volume de solução (0,001 L), concentração do adsorbato (50 mg L^{-1}), agitação (150 rpm) a temperatura ambiente (25°C), pH natural da solução de nitrato igual a 5,5, em um recipiente âmbar (30 mL). A cinética de adsorção foi avaliada usando os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Cada amostra foi coletada nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, separadas e analisadas, para a construção da curva cinética. Para os ajustes as Equações de pseudo primeira e segunda ordem, respectivamente, utilizou-se o módulo de regressão não linear pelo software Statistica 7 pelo método de Quasi-Newton.

4.11 Isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos

Os experimentos de adsorção para determinar as isotermas e os parâmetros termodinâmicos sucederam-se após os melhores tempos de equilíbrio, utilizando as mesmas condições de experimentação e análise elencados no estudo cinético. As isotermas foram realizadas nas concentrações de 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg L^{-1} , utilizando as temperaturas de 30, 40 e 50°C . As isotermas foram ajustadas através do módulo de regressão não linear do software Statistica 7 pelo método de Quasi-Newton para os modelos matemáticos de Langmuir (Equação 10), Freundlich (Equação 11), Redlich-Peterson (Equação 12) e Sips (Equação 13).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção encontram-se os principais resultados em função das caracterizações realizadas nas amostras de pós dos HDLs-MgFe-Cl, sintetizados de acordo com cada método, bem como os ensaios de adsorção para os adsorvatos propostos e a Avaliação do Ciclo de Vida.

5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os valores dos parâmetros de rede da célula unitária dos HDLs sintetizados foram obtidos a partir da análise de perfil de pico e estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores obtidos pela difratometria de raios X, espaçamento basal $d_{(003)}$ (Å) nos índices (d_{hkl}) , ângulos de Bragg 2θ , parâmetros de rede (a e c) para os HDLs de MgFe estudados

Método	2θ	d (Å)	a (Å)	c (Å)
CV	11,06	7,99	3,11	23,98
CC	11,12	7,95	3,11	23,85
HC	10,88	8,12	3,12	24,38
HCG	10,92	8,10	3,12	24,29
CCH	10,78	8,20	3,12	24,60
UHC	10,90	8,11	3,12	24,33
MHC	10,96	8,07	3,12	24,20

Fonte: A autora (2022).

A célula unitária hexagonal pertence ao grupo espacial $R\bar{3}m$, os planos de difração referem-se à estrutura típica de HDL (CAVANI et al, 1991). O parâmetro da célula “a” representa a distância entre os cátions dentro da camada da brucita (GOLBAN et al., 2019), o mesmo permanece invariável de acordo com os limites de erro experimental ($0,05^\circ$) para composições x (Tabela 7). O parâmetro “c” cuja distância adjacente à camada de hidróxido, onde $d = \lambda/2 \sin \theta$ (BENÍCIO et al., 2018),

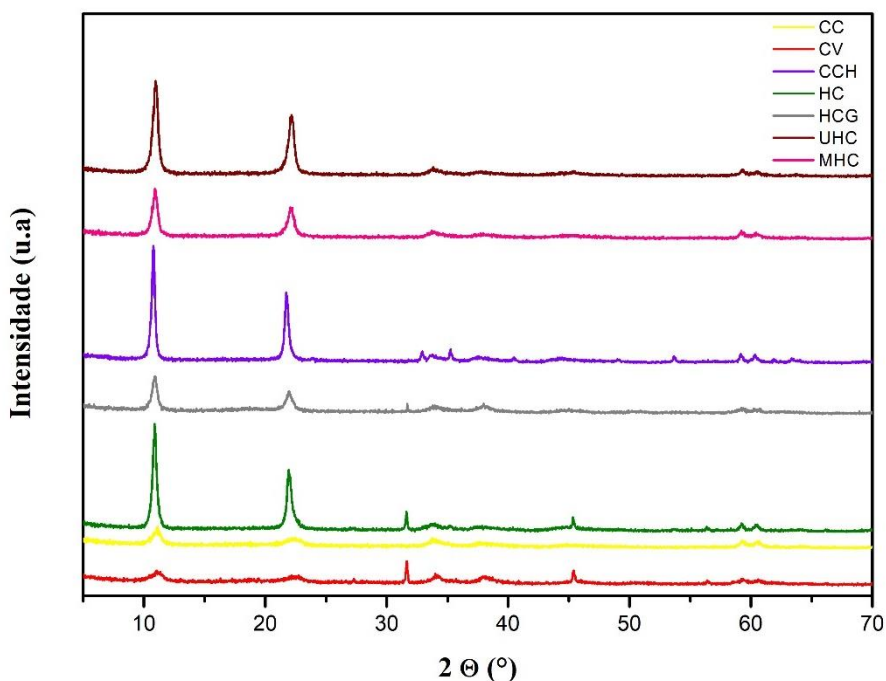
aumentou em função dos métodos de síntese, isso está associado a presença de grupos funcionais contendo oxigênio no processo de crescimento dos hidróxidos duplos lamelares (EZEH et al., 2017).

Em HDLs intercalados com o cloreto o valor do espaçamento basal está relacionado com tamanho do ânion interlamelar de valor igual a 7.86 Å (CAVANI et al, 1991). Contudo, considerando que na rota hidrotérmica, a água e gases são encapsulados sob pressão (KHARISSOVA E KHARISOV, 2014), o espaçamento entre as camadas nos materiais sintetizados por este método, foram superiores ao encontrado por outras sínteses (KANG, et al., 2020).

O aumento no espaço interlamelar foi maior para a síntese CCH (8.20 Å), resultado semelhante foi obtido por Lung et al. (2016). Além disso, os reflexos basais (003) e (006) da região de $2\theta = 10.92^\circ$ e $22,12^\circ$, nas amostras HC, HCG e CCH foram deslocados para ângulos mais baixos. Essas mudanças estruturais ocorreram pela influência do método de síntese, inferindo a rota sintética motivou o aumento do espaçamento basal devido à exposição das partículas a alta energia (SUN et al., 2015).

Na Figura 20 estão apresentados os espectros de difração de raios-X dos HDLs sintetizadas. De forma geral, os sólidos apresentam espectros de difração de raios X próprios dos padrões das argilas aniônicas (ASHEKUZZAMAN; JIANG, 2017).

Figura 20 - Difratoograma de Raios X dos HDL-MgFe sintetizados



Fonte: A autora (2022).

Cabe salientar que nos espectros correspondente ao plano d_{200} dos difratogramas da amostra CV, assim como as HC e HCG, é possível observar a formação indesejada de cloreto de sódio (NaCl), um produto da reação entre a base (NaOH) e um dos cloretos dos reagentes (ANNEN; EPPLÉ, 2009; THEISS et al., 2016), agravada por compostos que não foram removidos durante a lavagem simples (SEIDA; NAKANO, 2000).

Quanto à estrutura cristalina, as variações de intensidade nos picos $d_{(003)}$, ressaltam uma expressiva diferença entre os sete materiais. Baseado na reflexão de raios-X, os materiais produzidos a partir da síntese hidrotérmica exibiram cristalinidade superior às produzidas pelo método de coprecipitação, tais diferenças podem ser explicadas tanto pelo tempo de envelhecimento como pela temperatura (ZAWRAH et al., 2019).

O método hidrotérmico convencional por gotejamento não apresentou alta intensidade, apesar de o método ser efetivamente comprovado por refinamento dos HDLs no tratamento hidrotérmico. Na síntese por coprecipitação a pH variável, os picos largos e de baixa intensidade revelam um material bem menos cristalino quando comparado ao produzido pela síntese por coprecipitação a pH constante, que por sua vez, apresentou picos de forma mais coesas, com intensidades relativamente maiores e de melhor estruturação.

O material da síntese de CCH obteve o pico mais intenso e estreito evidenciando que esta síntese formou um HDL mais cristalino, seguido dos outros três materiais, HC, UHC e MHC. Para a síntese de ultrassom, a literatura revela ainda que a cavitação provocada pelo ultrassom, além de resultar em uma melhor cristalinidade, contribui para distribuição homogênea das partículas (SEIDA; NAKAMURA, 2002; FORUZIN Et al., 2018; NG et al., 2019;) e, o efeito do colapso entre as bolhas produzidas pelo processo sônico, libera alta energia, que resulta em uma mistura mais rápida e uniforme dos reagentes (LI et al., 2006; ENOMOTO, 2016).

5.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 8 apresenta as quantidades de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^{-} e Na^{+} (%) das amostras dos HDLs sintetizados.

Tabela 8 - Composição de Mg²⁺, Fe³⁺, Cl⁻ e Na⁺ contidos nos materiais de MgFeCl

Método	Composição dos elementos (%)					Relação molar
	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	Na	x	
CV	39,38	42,73	15,07	12,11	0,52	2
CC	33,42	48,49	9,85	7,61	0,59	2
HC	31,66	43,97	14,99	8,65	0,58	2
HCG	36,57	53,99	8,70	-	0,60	2
CCH	34,06	47,14	11,52	6,59	0,58	2
UHC	33,43	43,81	14,79	7,52	0,57	2
MHC	31,10	46,11	14,27	8,08	0,60	2

* onde $x = (\text{Fe}^{3+}) / (\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$

Fonte: A autora (2022).

A proporção de cada elemento, em ambos os métodos, está de acordo com as concentrações adicionadas na preparação, no entanto, a presença das partículas de HDLs podem ser justificadas pela vulnerabilidade do método em formar outras formas de hidróxidos ou no processo de lavagem, quando não são eliminados todos os produtos residuais (SEIDA; NAKANO, 2000). Apesar de não aparecer o pico de NaCl nas pesquisas realizadas por DRX em CV, HC e HCG, foi detectado sódio em praticamente todas as amostras.

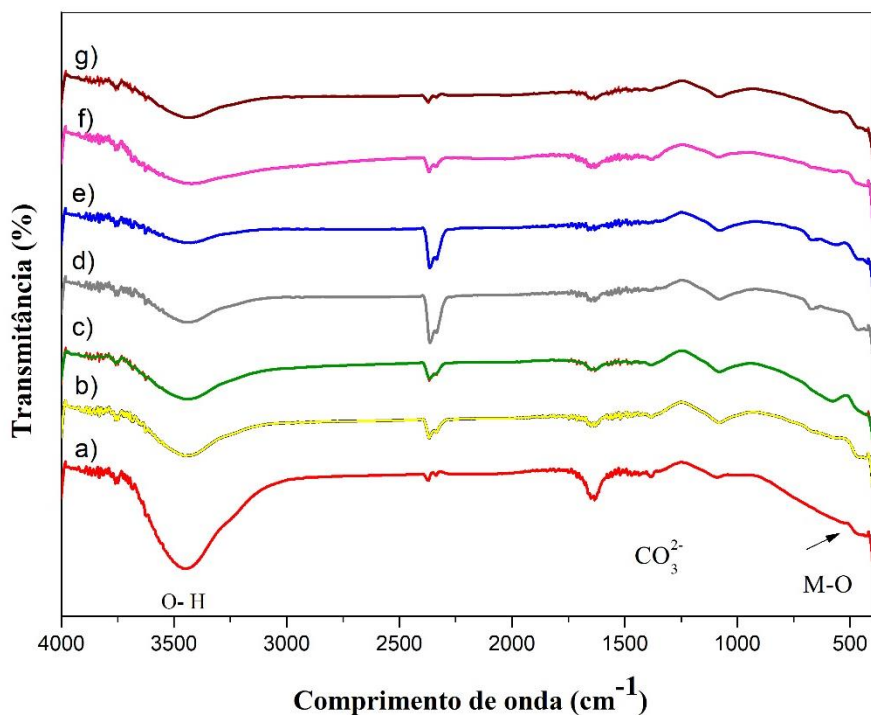
Na mesma tabela é possível verificar que a quantidade de Fe é superior a de Mg, isso sugere que uma parte de Fe³⁺ não foi incorporada ao cristal de HDL, formando uma nova fase unitária amorfa (MANOHARA et al., 2011). O trabalho de Braithwaite e colaboradores (1994) revela que a composição ideal entre Mg⁺² de Fe⁺³ é dada quando $x=0,2$, ($M^{+2}/M^{+3}=3$), diferentemente de outros tipos de hidróxidos lamelares, como as hidrotalcitas do tipo Mg-Al (LINS et al, 2019; SANTOS et al., 2020;), que se formam em valores fixos de $x=0,33$. Contudo, apesar dos valores de x serem superiores ao ideal para HDL-MgFe, os diferentes métodos de síntese possibilitaram a obtenção da forma cristalina de MgFe em pH 13, como descritos pelos difratogramas de DRXs.

De maneira geral, comparando-se as proporções dos cátions para as amostras sintetizadas, verificou-se que os valores encontrados foram equivalentes a proporção de 2:1, com exceção da amostra CV; neste caso o valor obtido foi abaixo do esperado. Os teores de substituições de Mg^{2+} por Fe^{3+} na estrutura do HDL MgFe-Cl dessa amostra foram de aproximadamente 39 e 42%, respectivamente. Camenar e colaboradores (2018) justificaram este fato como uma possível solubilização das espécies de hidróxido de ferro nas misturas dos precursores e/ou devido a efeitos sinérgicos.

5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FT-IR (Figura 21), das amostras de MgFe-HDLs, apresentam bandas típicas das argilas aniônicas (FERNANDEZ et al., 1998). Picos entre 3400 a 3500 cm^{-1} atribuem-se as vibrações dos grupos O-H presente entre as camadas nas moléculas de água interlamelar (FERREIRA et al., 2004), estas se mantiveram para todos os materiais, com pequenas diferenças na intensidade do pico.

Figura 21 - Espectros de FT-IR dos HDLs sintetizados; (a) CV, (b) CC, (c) HC, (d) HCG, (e) CCH, (f) UHC e (g) MHC



Fonte: A autora (2022).

A fraca absorção em 1625 cm^{-1} é dada pelo estiramento angular das moléculas de água presentes entre as lamelas ou como água de hidratação. Próximo a esta banda, na região entre 1377 e 1067 cm^{-1} encontra-se o estiramento assimétrico dos íons de CO_3^{2-} , que pode estar relacionado ao método de síntese devido ao contato com a atmosfera (JIA et al., 2018), pois com a ausência de um ambiente inerte, todas as amostras possuem esta banda.

As bandas entre 500 e 900 cm^{-1} indicam vibrações metal-oxigênio (M-O), portanto, correspondentes às vibrações das ligações Fe–O e Mg–O nos materiais estudados (KANG, et al., 2020). A região entre 588 e 456 cm^{-1} representa o espectro característico aos HDLS. Em argilas do tipo iowaite (argilas naturais expostas ao ar), cujos os picos catalogados estão entre 547 e 484 cm^{-1} (FROST et al., 2005), condiz com banda 470 cm^{-1} de maior intensidade, identificadas nas amostras sintetizadas neste trabalho.

5.4 Propriedades estruturais

Os resultados obtidos por meio da análise de adsorção/dessorção de N_2 por meio da metodologia de BET estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Área de superfície BET, volume e diâmetro dos poros dos HDLS a partir de estudos de fisissorção de N_2

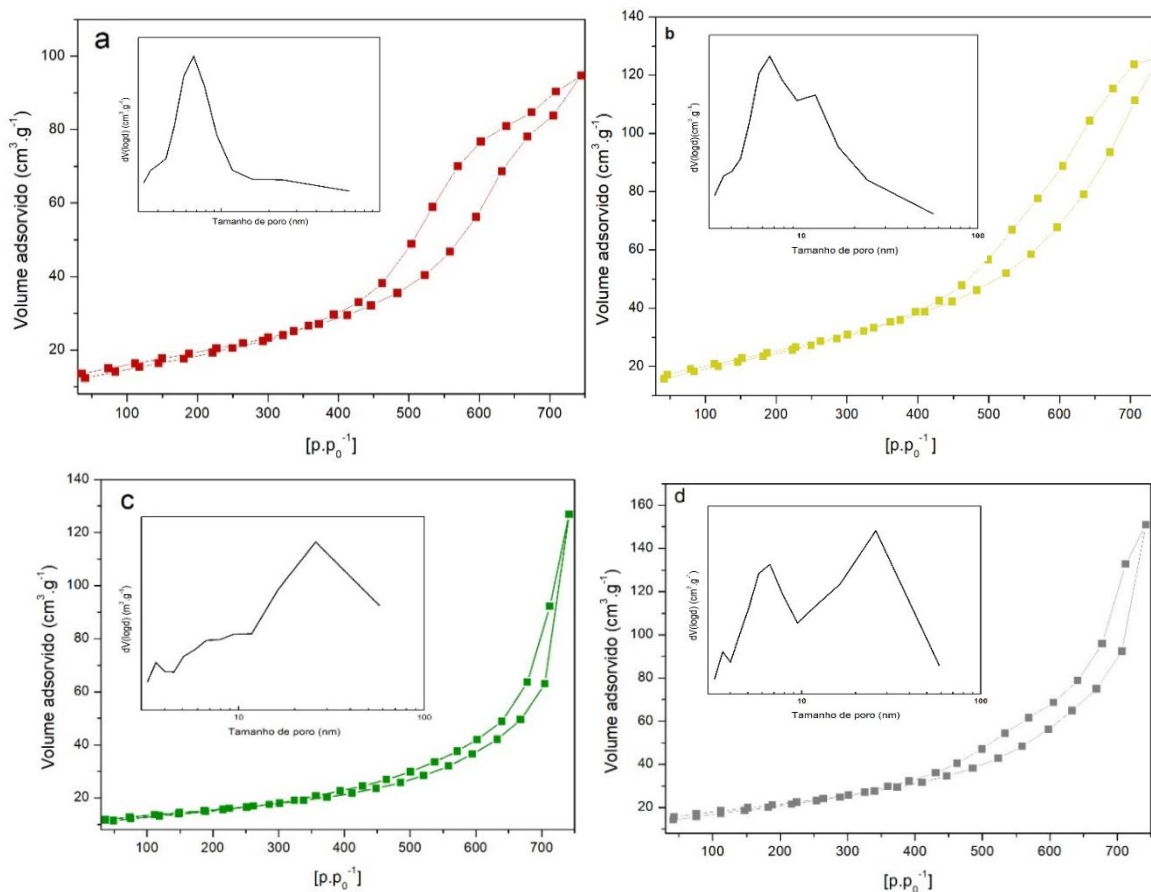
Método	Diâmetro do poro (nm)	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume do poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
CV	6,698	63,456	0,155
CC	5,742	83,981	0,200
HC	3,591	49,455	0,196
HCG	5,745	70,186	0,238
CCH	3,607	63,972	0,235
UHC	5,730	82,054	0,213
MHC	5,817	75,135	0,186

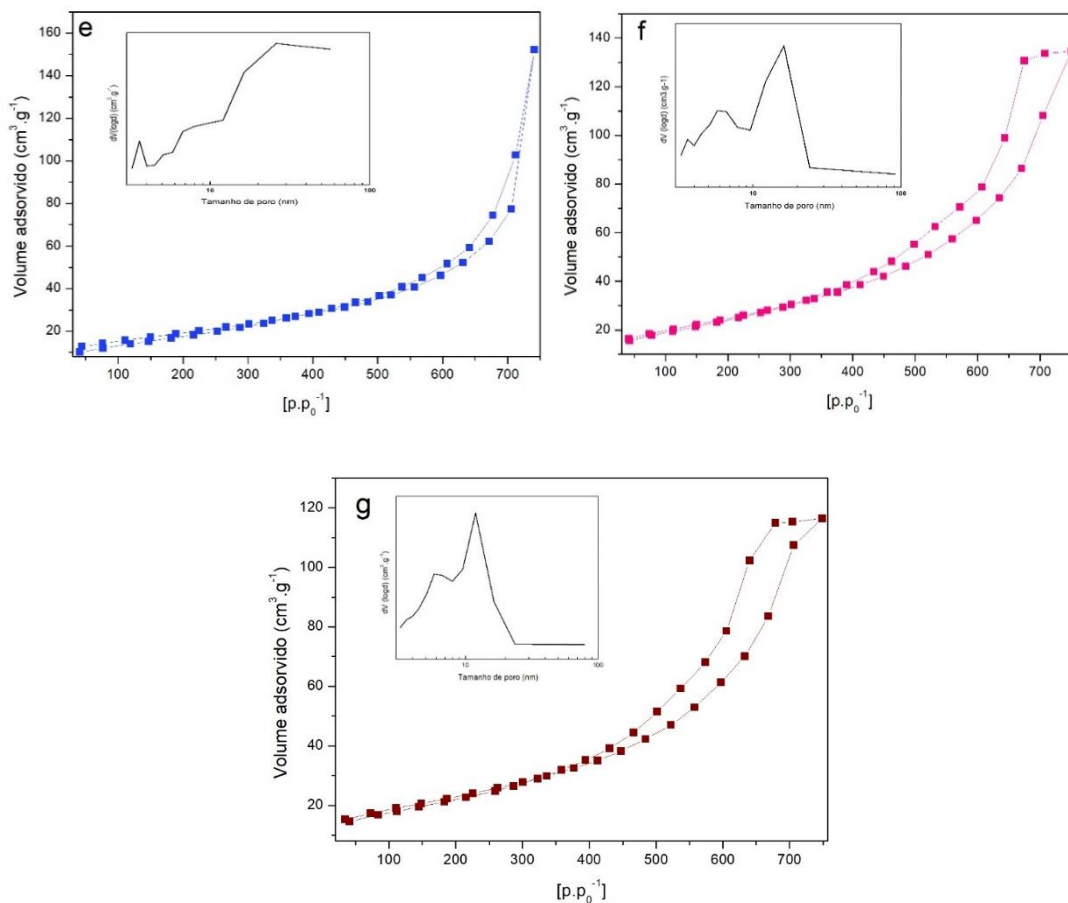
Fonte: A autora (2022).

As áreas superficiais específica estão dentro dos valores esperados para HDLs (RODRIGUEZ et al., 2017; ASIABI; YAMINI; SHAMSAYEI, 2017; CERMELJ et al., 2018; KANG et al., 2020), com pequenas áreas de superfície de 49,46 para amostra HC aumentando a área nas sínteses das amostras UHC ($82,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e CC ($83,98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Na mesma tendência, o volume de poros mostrou crescimento atribuindo aos métodos de ultrassom e coprecipitação a pH constante o aumento da porosidade da amostra e a área da superfície quando comparada a outros métodos deste trabalho.

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção para os HDLs sintetizados. As parcelas de distribuição de tamanho de poro dos materiais sintetizados foram obtidas pelo modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda), e classificadas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (SING et al., 1985; CHEN et al., 2016).

Figura 22 - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros dos HDLs MgFe-Cl, (a) CV, (b) CC, (c) HC, (d) HCG, (e) CCH, (f) UHC e (g) MHC





Fonte: A autora (2022).

As Figuras 22 (a e b) mostram uma fração relativa maior no intervalo de 3 a 10 nm, enquanto que as Figura 22 (c-g) exibem uma combinação de poros menores e maiores, com uma fração significativa do volume de poros maiores que 10 nm, correspondente a mesoporos. Desta forma, os adsorventes que apresentaram poros maiores que 10 nm, a taxa de adsorção foi superior, comportamento semelhante foi observado por Kumar e colaboradores (2019), em que o aumento da adsorção de fosfato foi proporcional ao aumento do tamanho de poro.

Os adsorventes das sínteses CV, CC, HCG, CCH, UHC e MHC apresentam característica semelhante à classe de isotermas do tipo IV (GREGGE SING, 1982; BRUNAUER, 1969), e loop de histerese do tipo H1 de acordo com IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), resultante da capilaridade de condensação, descrita pela formação de uma monocamada relacionado ao ciclo completo de adsorção, acompanhada de multicamadas ao iniciar o ciclo adsorativo (EZEH et al., 2017).

No entanto, as amostras UHC e MHC distingue-se das CV, CC, HCG pela amplitude mais acentuada da curva de histerese, consequência do aprimoramento dos métodos de ultrassom (ALIZADEH et al., 2019), vibração micro-ondas (SAOUD et al., 2014) e tratamento hidrotérmico (YOKO et al., 2018), explicado pela potencialização na cristalização a partir do crescimento de nucleação e dissolução do precipitado (BADAWI et al., 2011), perceptível pelo aumento no diâmetro dos poros (Tabela 9). Em que diâmetros de poros entre 3,5 a 6,6 nm sugerem a presença de partículas do tipo placa devido à agregação de nanopartículas dos HDLs confirmado pelas imagens de MEV (SING et al., 1985).

Além disso, foi relatado o uso do método de irradiação sônica para aumentar a porosidade dos adsorventes. Ezeh et al., (2017), comparando os resultados BET dos HDL's convencionais e modificados sonoquimicamente, observou que há uma diferença significativa nos valores de S_{BET} e V_{total} , registrando em seu trabalho um aumento de $25,03 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para a síntese de coprecipitação para $171,20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $0,552 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente do processo sonoquímico.

Para as isotermas resultantes dos métodos hidrotérmico convencional HC e coprecipitação seguido de hidrotérmico convencional CCH, o loop histerese característico é do tipo H_3 (GARCÍA-SANCHO et al., 2011), ligado à natureza não rígida do adsorvente, com isoterma característica do tipo II, típica de material não poroso, mas, ainda assim, a histerese apresenta uma curva acentuada indicando a presença de mesoporos em sua morfologia (IUPAC, 1985SING; TEIXEIRA et al., 2001; WILLIAMS, 2004;). Esses resultados são consistentes com as imagens do MEV, evidenciando tipos bem distintos de morfologia entre as amostras.

5.5 Potencial Zeta

Os valores médios do potencial Zeta dos HDLs MgFe-Cl obtidos a pH neutro estão exibidos na Tabela 10 por conveniência de comparação.

Tabela 10 - Valores dos potenciais Zeta para as diferentes amostras de HDLs sob diferentes métodos de síntese

Método	Potencial Zeta (mV)
CV	25,2
CC	40,2
HC	30,4
HCG	11,3
CCH	36,1
UHC	37,6
MHC	36,6

Fonte: A autora (2022).

A estabilidade coloidal das partículas em solução foi avaliada utilizando-se a técnica de potencial Zeta (KOKILA; RAMESH; GEETHA, 2015; MOATY et al., 2017).

Os resultados mostram que as amostras de HDLs MgFe-Cl possuem valor de carga altamente positiva, resultante da natureza das camadas dos HDLs, devido à substituição isomorfa do Mg^{2+} por Fe^{3+} , contudo, mesmo contando com contrabalanceamento entre a estrutura interna dos hidróxidos lamelares com os ânions interlamelares, a carga superficial não é totalmente balanceada pelos ânions adsorvidos por causa da existência da camada dupla, a camada de Stern e a camada de difusão (XU et al., 2008). Ou seja, a superfície ânions adsorvidos vibram termicamente e deixam temporariamente a superfície da camada, assim sempre existirá alguns ânions na difusão da camada, desta forma, as cargas positivas das partículas de HDLs também são associadas à camada Stern (YU et al., 2020).

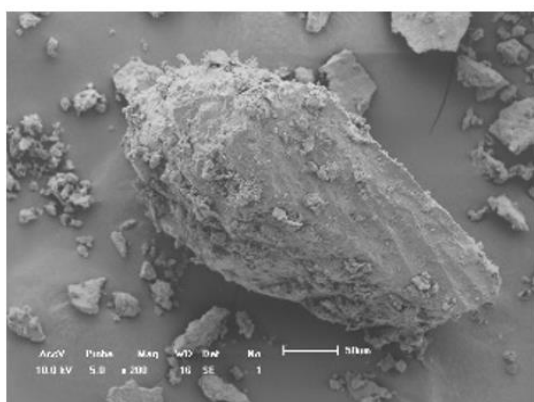
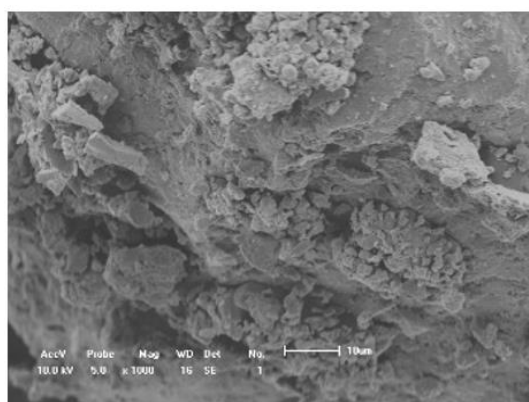
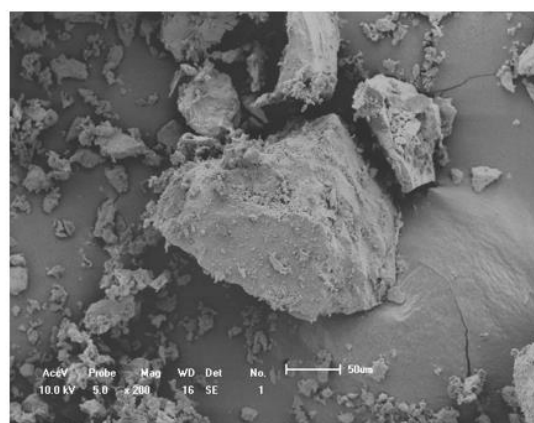
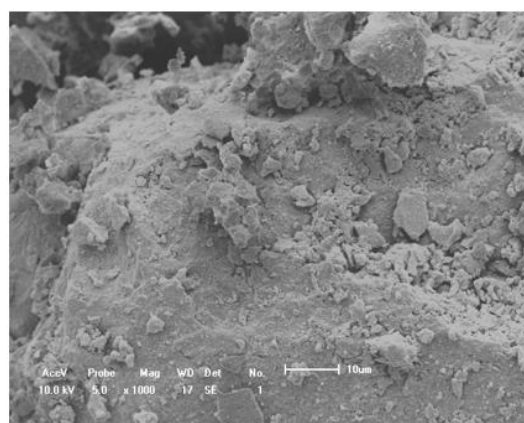
Apesar de a estabilidade moderada ser apresentada na maioria das amostras, em HCG, o valor de 11,3 mV encontra-se fora da faixa esperada entre +20 mV a -25 mV (XU et al., 2006), isso ressalta a heterogeneidade das amostras. A suposição para essa diferença pode ser derivada por algum erro de medição ou contaminação da amostra. No entanto, pode-se considerar que as dispersões com valor potencial Zeta menor que +25 mV ou maior que -25 mV acabam se aglomerando devido a interações entre partículas, incluindo van der Waals, interações hidrofóbicas e ligação de hidrogênio (KUMAR et al., 2017). A baixa densidade de carga reduz a energia da superfície via aglomeração observada,

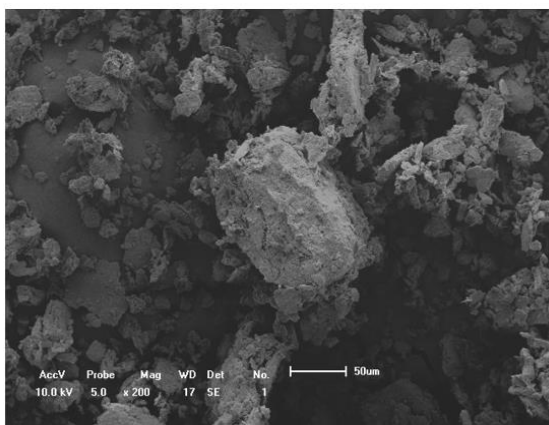
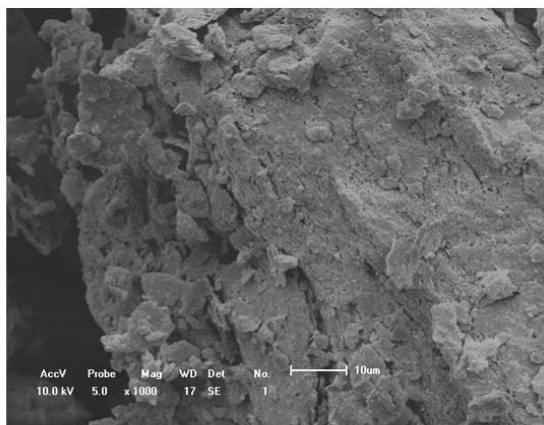
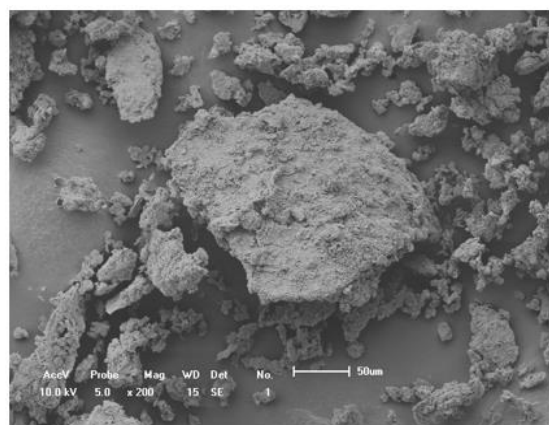
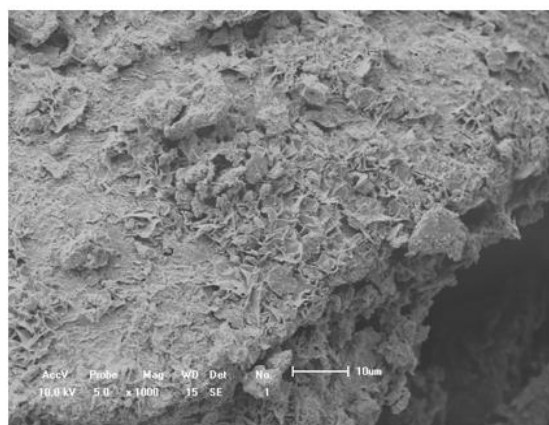
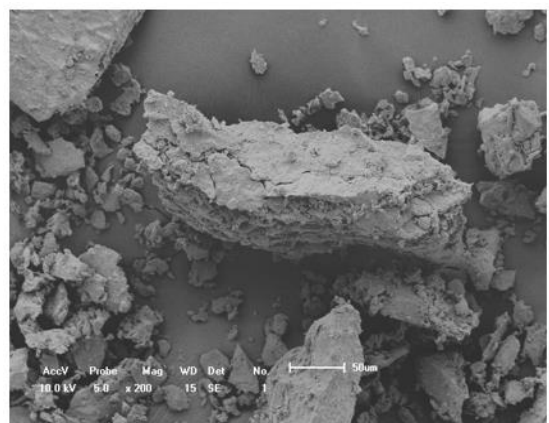
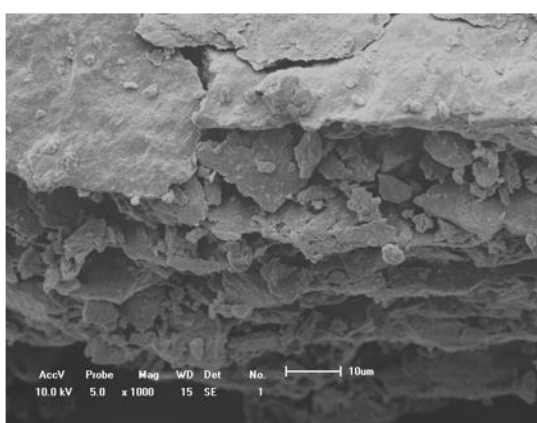
dificultando o crescimento na direção basal, fato que corrobora com os picos de cristalinidade encontrado pela análise de DRX (SUN et al., 2015).

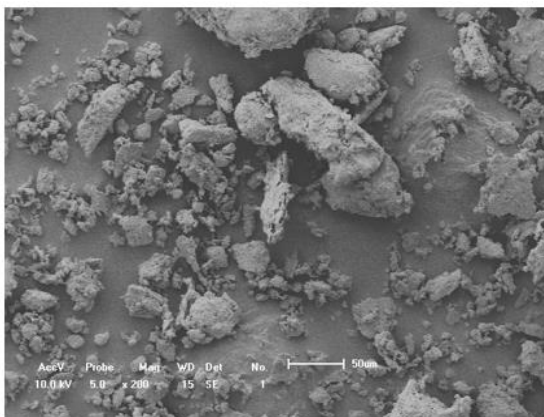
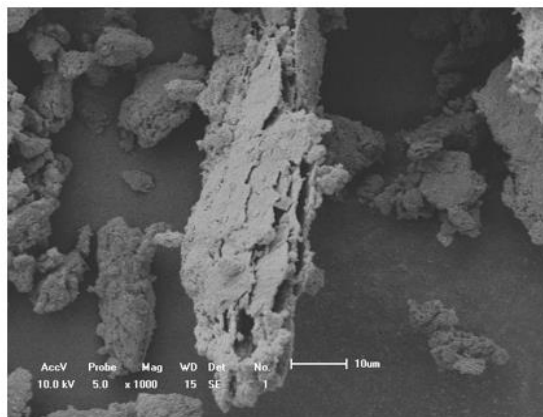
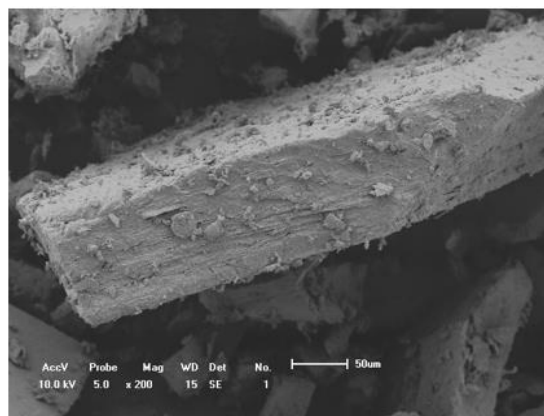
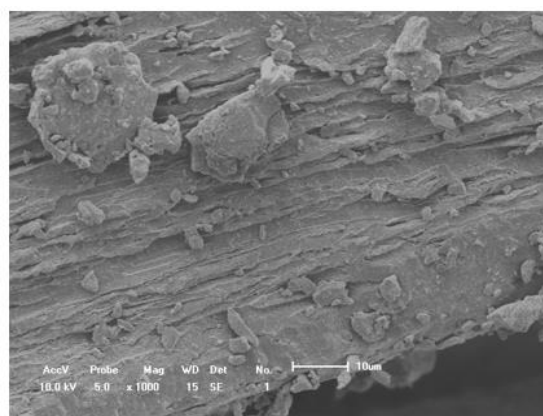
5.6 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias analisadas pelo MEV, Figura 17 (a-n), fornecem a morfologia dos cristais das amostras sintetizadas pelos sete métodos de síntese.

Figura 23 - Imagens de MEV dos HDLs/MgFe-Cl produzidos pelos sete métodos de síntese a um aumento de 200 vezes (à esquerda) e 700 vezes (à direita) (a, b) CV (c, d) CC (e, f) (HC) (g, h) UHG (i, j) CCH (k, l) UHC (m, n) MHC

**a****b****c****d**

**e****f****g****h****k****l**

**i****j****m****n**

Fonte: A autora (2022).

As imagens dos HDLs MgFe-Cl apresentam tamanhos de partículas com morfologia lamelar, porém, em algumas amostras, é perceptível a formação de partículas irregulares com presença de aglomerados, nitidamente observadas amostras cuja as sínteses foram CV, CC, CCH, UHC e MHC.

A produção imperfeita de cristalização foi influenciada pela diferença proporcional entre Mg^{+2} e Fe^{+3} , confirmadas pelo EDX (ZANG et al., 2002). Em relação aos aglomerados, tal aspecto condiz com os dados encontrados pela análise de potencial Zeta (Tabela 10), valores superiores a 25 mV em módulo são susceptíveis a produzir partículas irregulares de tamanhos e superfícies rugosas geradas pela instabilidade na interface do material (GUO et al., 2017).

Para as sínteses por coprecipitação, tanto a de pH constante como a variável, a orientação foi dada de forma irregular arredondada, que provavelmente surgiram de uma densa aglomeração de

partículas. Por outro lado, as sínteses que passaram por tratamento hidrotérmico (HC, CCH e UHC), a orientação dos cristais se deu de forma horizontal, em placa (LIU et al., 2014). Nota-se que a amostra MHC sintetizada por irradiação por micro-ondas tende a formar cristais mais densos com a rede se estendendo em direção ao eixo a devido à tensão de compressão ao longo do eixo c. Isso ocorre porque o tamanho do íon Mg é menor que íon Fe (SIREGAR et al., 2020), formando assim uma estrutura de hidróxido mais compacta.

A síntese por coprecipitação por gotejamento seguida de tratamento hidrotérmico (HCG), cuja orientação se deu de forma vertical conforme visto em Lung e colaboradores (2016), agrupando-se em forma hexagonal semelhante a “rosáceas”, indicando morfologia de partículas primárias (XUE et al., 2014; WANG et al., 2018).

5.7 Ensaio de adsorção

Os experimentos de seletividades para cada material de HDL-MgFe (Tabela 11) foram realizados para avaliar a capacidade de remoção de nitrato, Rifampicina e 17- α -Metiltestoterona.

Tabela 11 - Valores médios de remoção (%) de Nitrato, Rifampicina e 17- α -metiltestoterona para os respectivos métodos

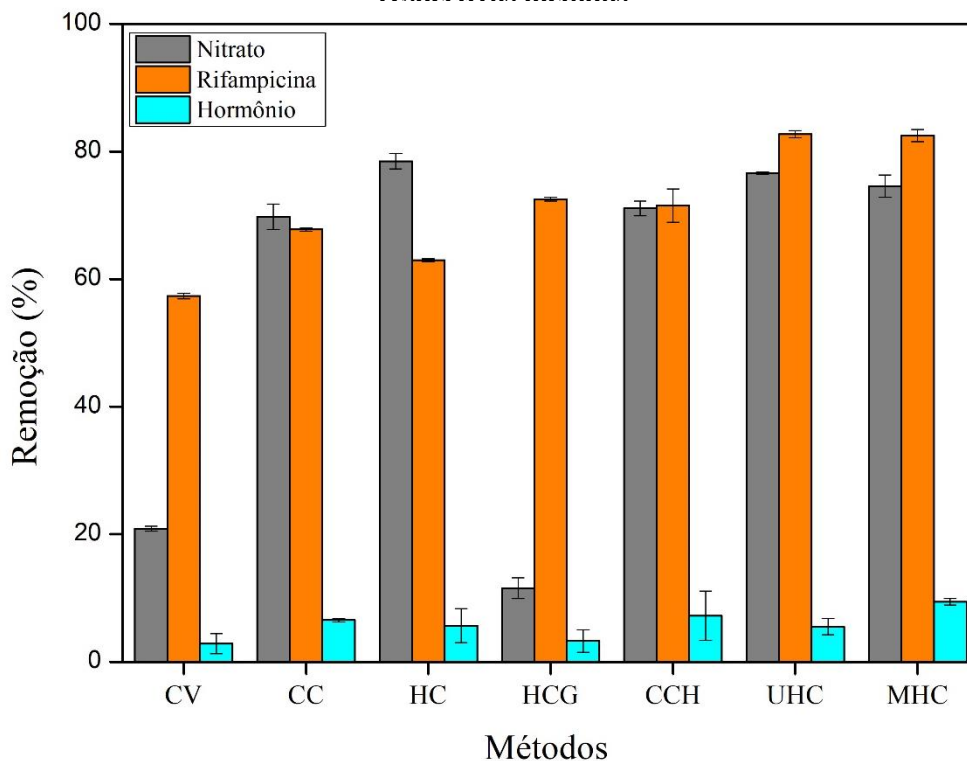
Métodos	Remoção (%)		
	Nitrato	Rifampicina	17- α -Metiltestoterona
CV	0,34 mg/g (20,87%)	6,42 mg/g (57,36%)	0,03 mg/g (2,84%)
CC	1,29 mg/g (69,77%)	7,76 mg/g (67,78%)	0,06 mg/g (6,54%)
HC	1,42 mg/g (78,45%)	6,77 mg/g (62,97%)	0,05 mg/g (5,66%)
HCG	0,15 mg/g (11,53%)	7,97 mg/g (72,52%)	0,03 mg/g (3,28%)
CCH	1,47 mg/g (71,08%)	7,64 mg/g (71,53%)	0,07 mg/g (7,23%)
UHC	1,45 mg/g (76,63%)	9,33 mg/g (82,71%)	0,06 mg/g (5,50%)
MHC	1,35 mg/g (74,57%)	9,16 mg/g (82,50%)	0,06 mg/g (9,42%)

Fonte: A autora (2022).

A Figura 18 apresenta, graficamente, as taxas em porcentagem de remoção dos contaminantes investigados. Para o nitrato, as amostras CV e HCG não apresentaram boa taxa de remoção. No entanto, nos demais métodos de síntese, a porcentagem de remoção foi superior a 60%, com a amostra HC demonstrando o maior percentual de remoção equivalente a 78,45%.

Nos resultados de capacidade de remoção e, conseqüentemente percentual de remoção da rifampicina, os valores foram satisfatórios para todos os métodos de síntese, compreendendo que, mais de 2,6 mg. L⁻¹ foram removidos da solução aquosa. Em comparação aos métodos, observa-se (Tabela 11 e Figura 18) que os métodos de ultrassom (UHC) e micro-ondas (MHC) obtiveram os maiores percentuais de remoção, com 82,71 e 82,50%, respectivamente. Apesar da remoção dos HDL's MgFe sintetizados não demonstrar boa seletividade para o 17- α -metiltestoterona, o padrão dos melhores métodos repetiu-se para este contaminante, com as menores taxas reproduzidas em CV e HCG, comportamento afetado pelo valor de pKa (15,3) da molécula do hormônio ser maior do que o valor pH do meio, pH = 8,5.

Figura 24 - Valores médios de remoção (%) de nitrato, rifampicina e 17- α -metiltestoterona para os respectivos métodos



Fonte: A autora (2022).

5.8 Estudo da influência dos métodos de síntese dos HDLs na eficiência de adsorção

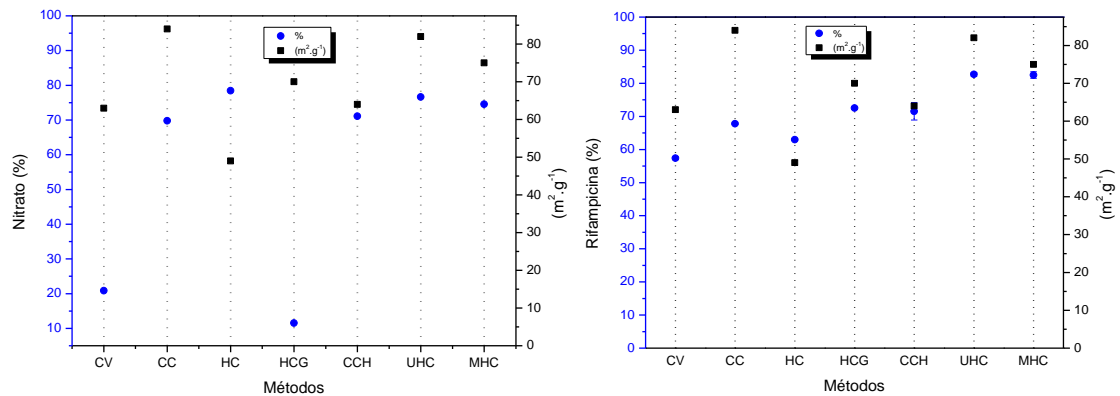
No teste de adsorção para nitrato nos HDLs-MgFe, as condições de afinidade podem ser investigadas pelas propriedades de troca iônica como visto em estudos anteriores (XUE et al., 2016; KURODA et al., 2013). A literatura relata que os padrões de remoção de NO_3^- , pela hidrotalcita MgFe-Cl, ocorrem, prioritariamente, por troca iônica (SASAI et al., 2012; XUE et al., 2016; ITO, 2017), como observado nos trabalhos de Tezuka (2004) e colaboradores, para o HDL NiFe. Tal propriedade pode ser explicada pela capacidade de estabilização da estrutura lamelar, visto que nos maiores valores de espaçamento basal (d_{003}), resultados da taxa de remoção de nitrato revelaram maiores remoções, a exemplo dos materiais sintetizados pelas sínteses hidrotérmica convencional, ultrassom e vibração micro-ondas, com valores aproximados de 78, 76 e 74%, respectivamente.

Estudos complementares podem corroborar com esta discussão, como o DRX após a adsorção, considerando que a amostra HCG apresentou baixa porcentagem de remoção, além de levantar aspectos da dependência de substituição pelo tamanho do ânion a ser intercalado, da carga e da geometria (MIYATA, 1983).

Outra inferência a respeito da relação da estrutura dos HDLs com a eficiência de remoção se dá pela adsorção da superfície externa, a exemplo da interação com os grupos funcionais da superfície dos HDLs, observada por meio dos resultados da análise do espectro de IR nas bandas de vibrações verificadas em torno de 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} (Figura 15), em que o ombro apresentado na amostra CV é expressivamente maior do que os demais métodos. Quando Halajnia et al. (2012) estudou a competição dos íons hidroxila ao ânion trocável no estudo de adsorção de nitrato em HDL-MgFe, os autores obtiveram respostas por meio de interações eletrostáticas entre superfícies carregadas positivamente de HDL's e contaminantes aniônicos (CHAO; WANG, 2009).

Assim como a troca iônica, a capacidade de adsorção dos HDLs pode ser favorecida por propriedades físicas, como área superficial, porosidade e diâmetro dos poros (AHMED et al., 2015). Embora a área de superfície seja um parâmetro importante, os dados da correlação entre os percentuais de remoção do nitrato e da rifampicina em função da área superficial e o espaçamento basal para cada rota de síntese, apresentados na Figura 19, não demonstram uma equivalência linear.

Figura 25 - Relação entre o método de síntese em relação do percentual de remoção do nitrato e da Rifampicina em função da área superficial (a); valor de d003 (b)



Fonte: A autora (2022).

Os resultados positivos de remoção de rifampicina, quando comparados com os demais métodos, não podem ser afirmados por estes parâmetros. Pois, ao comparar a área superficial com a percentagem de remoção das amostras CC (83,9 m². g⁻¹, 67,78%) e UHC (82,0 m². g⁻¹, 82,71%), observa-se (Tabelas 9 e 11), a correlação não efetiva. Assim como, ao tentar sugerir as melhores percentagens de remoção pelo espaçamento basal (Figura 18). Observações semelhantes foram feitas por Johnston et al. (2021) e eles também destacaram que mesmo quando uma correlação de observação da área de superfície com a capacidade de sorção é observada, a dependência não é proporcional.

No entanto, vale mencionar que resultados positivos foram encontrados correlacionando a área de superfície, principal propriedade de diferenciação entre os HDLs, em relação às suas diferentes capacidades de adsorção, por exemplo, em Peng et al. (2014), a capacidade de adsorção foi melhorada nos HDL's MgFe-Cl sintetizados com proporções de metal variadas (de 3:1 a 5:1), com a área de superfície (108, 14 e 130 83,9 m². g⁻¹) e a capacidade de adsorção (145,77, 271,00 e 166,39 mg. g⁻¹), respectivamente, para remoção de nitrato.

Compreendendo que os efeitos de troca aniônica e os mecanismos de adsorção baseados na superfície podem ser estar ou não envolvidos nos fenômenos de remoção, torna-se difícil concluir que não existem outras propriedades que possam ter surgido das prováveis diferenças na rota sintética que podem ter impactado a capacidade de adsorção do nitrato, rifampicina e o 17- α -Metiltestosterona. São fornecidos também, em Apêndice, à análise de variância (ANOVA) de fator

único, para testar a significância estatística das médias de remoção da Nitrato, Rifampicina e 17- α -Metiltestosterona, em função dos diferentes métodos de síntese.

Os resultados revelam que o efeito dos vários materiais na adsorção de Rifampicina foi altamente significativo, conforme os valores do modelo F e de $p < 0,05$, demonstrando a não homogeneidade da variância, comprovando que ao menos um dos métodos se diferencia dos demais. Para verificar a menor diferença significativa de remoção da Rifampicina entre os métodos, foi realizado o teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Desta forma, os métodos UHC e MHC apresentaram uma menor variação de média entre si e quando comparamos com a barra de erro, estatisticamente, as remoções foram equivalentes.

5.9 Análise do ciclo de vida dos adsorventes

A Tabela 12 apresenta os valores da avaliação dos impactos do ciclo de vida que comparam o uso dos adsorventes HDL-MgFe CV, CC, HC, HCG, CCH, UHC e MHC e a Figura 27, a comparação relativa da contribuição de cada produto ou processo.

Tabela 12 - Avaliação do impacto do ciclo de vida dos adsorventes CV, CC, HC, HCG, CCH, UHC e MHC

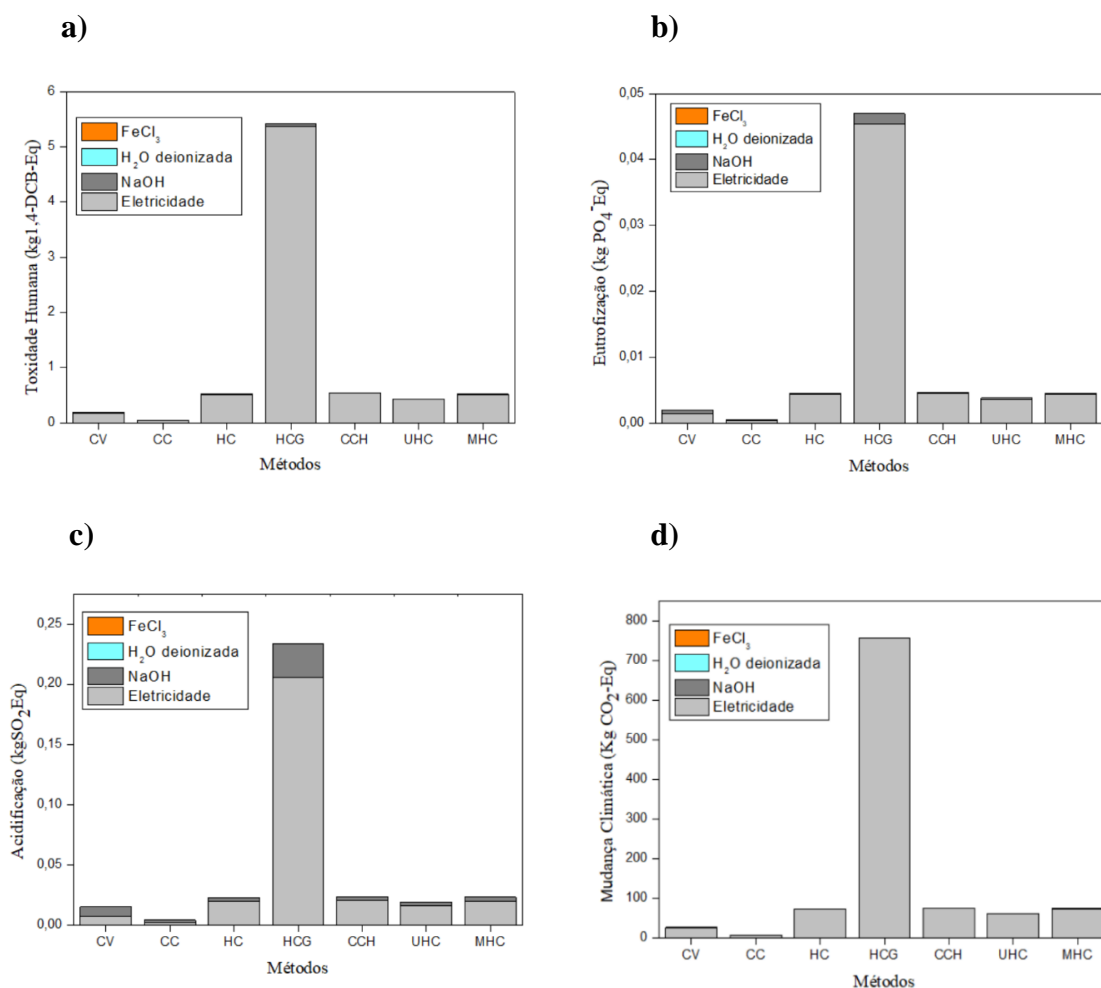
Categoria de Impacto	CV	CC	HC	HCG	CCH	UHC	MHC
Acidificação (kgSO ₂ Eq)	0,01493	0,00394	0,02242	0,23343	0,02332	0,01913	0,02307
Mudança Climática (kgCO ₂ Eq)	26,3831	6,96163	73,01745	760,09238	76,01581	60,58451	73,16585
Toxicidade Humana (kg1,4-DCB-Eq)	0,18976	0,05007	0,51954	5,40927	0,54087	0,43124	0,52078
Eutrofização (kgPO ₄ ³⁻⁻ Eq)	0,00195	0,00051	0,00451	0,04697	0,0047	0,00377	0,00455

Fonte: A autora (2022).

Por essas análises, é possível aferir que o adsorvente CC resultou em menores impactos, mudança climática e toxicidade humana é categoria de impacto ambiental que quantificam a maior

parte dos impactos (Figura 20). A eletricidade e o uso de NaOH, usado na precipitação dos metais, são parâmetros significativos para incremento dos impactos em TH, ACI e EUT. Isso sugere que a quantidade de NaOH utilizada no processo deve ser cuidadosamente avaliada com base em cada método de síntese.

Figura 26 - Resultado máximo de cada categoria de AICV para a) toxidade humana, b) eutrofização, c) acidificação e d) mudança climática para CC, CV, HC, HCG, UHC e MHC



Fonte: A autora (2022).

Para categoria de mudança climática, o consumo elétrico foi o responsável por favorecer o incremento para essa categoria de impacto. Isso se deve a a dependência de um mix de eletricidade definidas no método CML 2002, a contabilização da eletricidade não apenas refere-se ao uso de

usinas hidroelétricas, como também inclui o uso de termoelétricas, categoria de maior impacto negativo ambiental, energia a carvão e gás natural e o uso de biomassa, como a cana-de-açúcar (NISHIKAWA et al, 2018).

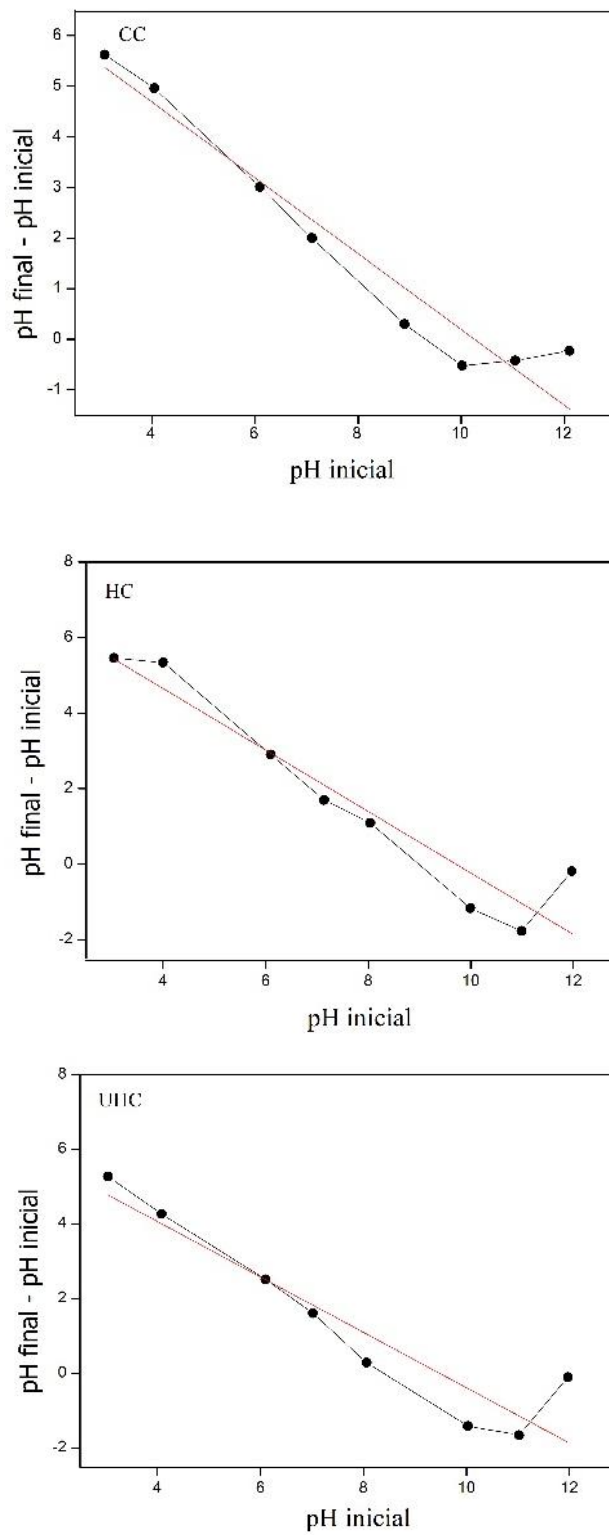
No entanto, a eletricidade, principal insumo que contribuiu para as categorias de impacto (Figura 26), foi vista em outros estudos para adsorventes, como elemento substancial para o aumento do impacto ambiental (GIFFORD et al., 2016; KAZEMI et al., 2018). Esses apontamentos das análise de ciclo de vida evidenciam a necessidade de se otimizar as etapas nos processos de síntese, com objetivo de diminuir o consumo de energia e, até mesmo, optar por fontes renováveis (GONZALEZ et al., 2022).

As comparações com outros estudos são relativamente difíceis, pois as pesquisas envolvendo ACV fazem comparações com diferentes materiais e poluentes e diferentes aplicações, por exemplo, o estudo de Hjaila et al. (2013) que investigou apenas a produção de carvão ativado a partir de tortas de bagaço de azeitona com base em investigações laboratoriais para a preparação. Em Glogic et al. (2019), a ACV foi empregada para avaliar o melhor eletrodo, eletrodo de hidróxido de níquel-cobalto (NCED), o eletrodo focal integrando rGO (NCED-rGO) e o eletrodo coprecipitado de referência (NCCP), para fornecer a carga de 1000 mA h.

Dessa forma, com o exame dos métodos produzidos, o estudo de ACV identificou os materiais e etapas críticas nos procedimentos de síntese, apresentando o material que melhor obteve desempenho ambiental destinados à mesma finalidade. Assim, considerando os materiais que revelaram menor impactos negativo resultante do método de síntese.

5.10 Ponto de carga zero

A Figura 27 mostra os resultados dos experimentos da variação do pH da solução inicial, selecionado como 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11 e 12, aplicado para os seguintes adsorventes CC, HC e UHC.

Figura 27 - Ponto de carga zero (PCZ) dos materiais CC, HC e UHC

Fonte: A autora (2022).

O potencial de carga zero (PCZ) é uma medida da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. A Figura 34 mostra os resultados dos experimentos em que foi avaliado a interferência da variação do pH da solução nos HDL's CC, HC e UHC.

Teoricamente, quando a solução líquida encontra-se abaixo do ponto de carga zero (PZC) do adsorvente, os ânions são adsorvidos pelas cargas positivas do material, por meio de forças eletrostáticas de atração. Em $\text{pH} < \text{PCZ}$, a superfície das partículas fica carregada positivamente, o que favorece a remoção de contaminantes carregados negativamente. Conforme Figura 21, a intersecção da curva com o eixo horizontal da escala de $\text{pH}_{\text{inicial}}$, ocorreu em pH 10,31, 9,7 e 9,5 para CC, HC e UHC, respectivamente.

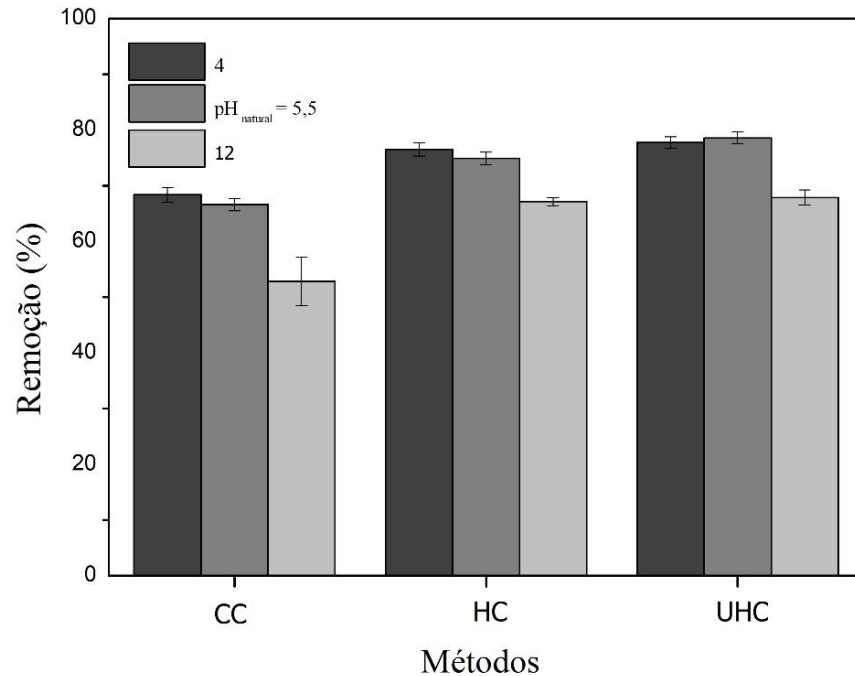
5.11 Estudo da influência dos parâmetros envolvidos no processo de adsorção

Esta seção está orientada em entender os processos que influenciam na adsorção, como pH da solução, dose do adsorvente, estudo cinético, isotermas e adsorção e efeito da temperatura, para os métodos de sínteses selecionados pela ACV, eficiência de remoção e pelas técnicas de caracterização. Assim os seguintes materiais selecionados foram os obtidos pelos métodos de coprecipitação a pH constante, Hidrotérmico convencional e o método de ultrassom por apresentarem menor impacto ambiental, além de serem de fácil execução dentro das limitações dos Laboratórios de análises da Universidade Federal de Alagoas.

5.11.1 Efeito do pH inicial

A Figura 28 apresenta o efeito na taxa de remoção em função do pH da solução inicial contendo uma concentração de 50 mg. L⁻¹ de nitrato e 10 g L⁻¹ de dose dos adsorventes CC, HC e UHC no pH de 4, pH natural da solução igual a 5,5 e pH igual a 12.

Figura 28 - Efeito do pH da solução na adsorção de Nitrato em CC, HC e UHC ($C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dosagem de adsorvente = 10 g. L^{-1})



Fonte: A autora (2022).

O pH da solução é um parâmetro muito importante no estudo da adsorção de íons nitrato por Hidróxidos Duplos Lamelares. Quando o pH inicial da solução é modificado, a superfície do adsorvente e do adsorvato pode ser alterada positiva ou negativamente (GONZÁLEZ et al., 2015). No entanto, a faixa em que o estudo sobre o efeito do pH em HDLs deve ser cauteloso. Ramírez-Llamas et al. (2015) verificou que na faixa de pH de 5 a 12 nenhum alumínio foi liberado, assegurando que o HDL é quimicamente estável em soluções de ácido-base com pH variando de 5 a 12. No entanto, em soluções muito ácidas e básicas, a estrutura hidróxido duplo em camadas pode ser dissolvido (JOBÁGY; REGAZZONI, 2011).

Verifica-se que, para todos os adsorventes, a porcentagem de remoção atinge seu máximo em pH 4 e diminui em pH 12. De acordo com o pH_{pcz} dos adsorventes medido em torno de 9,5 a 10,31 indica que os adsorventes podem receber ânions em sua superfície positiva em uma ampla faixa de pH ($pH < 9,5, 9,7$ e $10,31$). Ao aumentar o pH da solução, a superfície dos adsorventes torna-se carregada negativamente, assim a diminuição da taxa de remoção de nitrato pode indicar

uma repulsão eletrostática entre os locais de superfície carregados negativamente dos adsorventes (CENGELÖGLU et al., 2006; ZHOU et al., 2020), outra possibilidade e de ocorrer uma reação química entre os grupos funcionais dos HDL's e as moléculas de NO_3^- (ELMOUBARKI et al., 2015).

No entanto, apesar da quantidade de adsorção tenha diminuído notadamente à medida que o pH subiu da região ácida para neutra em CC, HC e UHC, a diminuição nas quantidades de adsorção foi razoável, permanecendo acima de 50% de eficiência de remoção para todos os adsorventes. A razão para este fenômeno pode estar relacionada a competitividade dos íons nitratos em pH alcalino com a presença de íons OH^- que competem com o poluente pelos mesmos sítios de adsorção (EL OUARDI et al., 2015; MACHIDA et al., 2021).

Conforme Chen et al. (2021), o estudo da adsorção da solução aquosa de nitrato e nitrito pelo HDL magnético de Mg/Fe apresentou resultados semelhantes a este trabalho, utilizando a dosagem do adsorvente de 1 g L^{-1} e concentração de 20 mg N L^{-1} , a contração de nitrato diminuiu de $10,12 \text{ mg N g}^{-1}$ (pH = 6) para $6,41 \text{ mg N g}^{-1}$ com o aumento do pH (pH=10). Bem como em Yang et al. (2017), quando o pH estava na em valor 4, a eficiência de remoção de nitrato por escória de aço melhorou e em 7,8, a capacidade de adsorção de nitrato diminuiu.

A diferença nas eficiências de remoção dos materiais CC e as HC e UHC permaneceram a mesma com a variação de pH, sugerindo uns mecanismos de adsorções idênticos entre os adsorventes. Além disso, o ajuste ao pH 4 das soluções de nitrato não forneceu valores expressivos de eficiência de remoção em comparação com o pH natural da solução igual a 5,5. Com base nas informações, o estudo manteve o pH das soluções se manteve em 5,5 para o restante dos experimentos de adsorção.

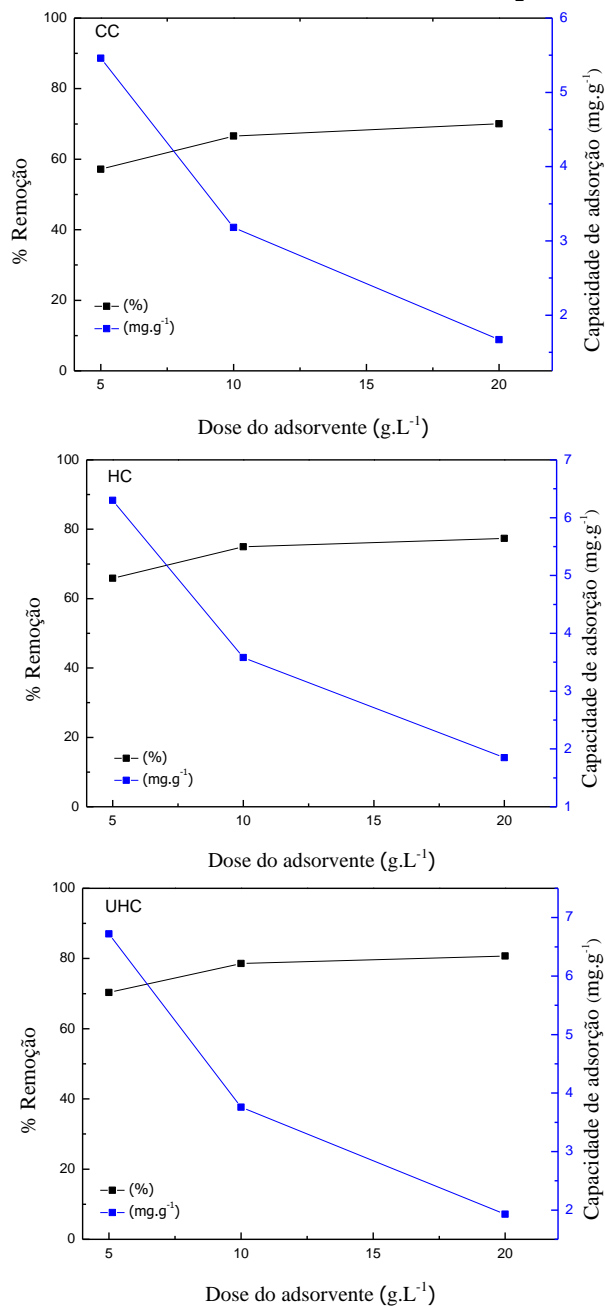
Assim, a superfície dos adsorventes CC, HC e UHC e as moléculas de nitrato são atraídas eletrostaticamente com íons nitrato carregados negativamente (LIM et al., 2021). O mecanismo de adsorção por atração eletrostática ocorre em solução aquosa com partículas de carga diferente ou partículas não carregadas e há atração mútua (WILLS; FINCH, 2016).

5.11.2 Efeito da dose do adsorvente

Os ensaios de dosagem do adsorvente são propostos para apurar se, mantendo os outros parâmetros em valor constante, o aumento da dosagem do adsorvente aumenta a eficiência de

remoção. Dessa forma, a influência da variação da dose dos adsorventes (CC, HC e UHC) é mostrada na Figura 29.

Figura 29 - Efeito da dose adsorvente dos adsorventes obtidos pelos métodos CC, HC e UHC



Fonte: A autora (2022).

Verifica-se que a eficiência de adsorção aumenta com o aumento da dose de adsorvente. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento do número de sítios e a disponibilidade

de adsorção. Os rendimentos de adsorção para CC, HC e UHC variam de 57,15 a 70,02%, 65,89 a 77,35% e 70,34 a 80,72%, respectivamente. A melhor eficiência de adsorção é observada para uma concentração de adsorvente a 20 g. L⁻¹ para todos os adsorventes.

A Figura 29 também mostra a capacidade de adsorção (mg. g⁻¹) dependendo do da variação da dose dos adsorventes na solução. Com base nela, verifica-se que a curva apresenta uma tendência descendente, indicando que as quantidades adsorvidas pelos adsorventes CC, HC e UHC são inversamente proporcionais à dose de adsorvente. Como implicação, nota-se que a capacidade máxima de 5,46, 6,30 e 6,72 mg. g⁻¹, para os respectivos adsorventes, é atingida com a dose de adsorvente igual a 5 g/L, enquanto as mínimas de 1,67, 1,85 e 1,93 mg. g⁻¹ são atingidas para uma concentração de adsorvente de 20 g.L⁻¹. Assim, ao comparar essa diferença aos adsorventes deste estudo, é possível verificar que há uma simetria para todos adsorventes.

A literatura também demonstra os mesmo resultados ao efeito da dosagem do adsorvente deste estudo (KUMAR et al., 2010; KOBYA et al., 2004; ALGHAMDI et al., 2019; PADMAVATHY et al., 2016; KARA et al., 2007; SANTOS et al., 2019; BAYOMIE et al., 2020; SOLTANI et al., 2021; GUO et al., 2013), verificando que à medida em que a dosagem do adsorvente aumenta, a eficiência de remoção, expressa em %, aumenta posteriormente e sua capacidade adsortiva (mg.g⁻¹) reduz até um determinado ponto.

Conforme o aumento de sítios ativos do adsorvente ocorre o aumento na eficiência de remoção, em contrapartida, a quantidade de contaminante removido por unidade de massa diminui devido a sobreposição de partículas adsorventes (NAMASIVAYAM et al., 1998; MOHAMMADI et al., 2019). Em HDLs, esse evento também foi confirmado por Wu et al. (2015), em que o aumento da dosagem de HDL-Mg/Fe, aplicado para remover fluoreto, aumentou a eficiência de 13,12% para 90,07%, enquanto a capacidade de adsorção diminuiu de 22,96 para 12,64 mg. g⁻¹.

A influência da dose de adsorvente também é significativa na remoção de Bis(2-etilhexil) ftalato em biocarvão ativado magnético (MA et al., 2021) para um intervalo de análises compreendido entre 1,3 a 4,5 g L⁻¹, a dose do adsorvente de 3,6 g L⁻¹ foi a que apresentou melhor condição. Da mesma forma, no estudo de Zhou e colaboradores (2020), a eficiência de remoção de íons nitrato por FeMgMn foi aumentada com o aumento da dose do adsorvente em água real, enquanto que, a capacidade de adsorção de equilíbrio foi diminuída com o aumento da dose do adsorvente. Ao constatar o mesmo comportamento aos demais adsorventes estudados, os demais estudos para compreensão dos mecanismos de adsorção para as amostras CC, HC e UHC,

procederam-se utilizando a dose do adsorvente com a melhor capacidade de adsorção, que foi de 5g. L^{-1}

5.11.3 Estudo cinético

Conforme a Tabela 13 e a Figura 30 e os valores dos coeficientes de correlação (R^2) para os adsorventes estudados, a cinética de adsorção de NO_3^- , nos adsorventes obtidos pelos métodos CC, HC e UHC, foi melhor ajustada pelo modelo de pseudo segunda ordem. Além disso, o valor de q_e do modelo de pseudo segunda ordem é mais comparável ao $q_{e(\text{exp})}$ calculado a partir da Equação 8. Como exemplificado em q_e de NO_3^- foi de $6,67\text{ mg g}^{-1}$ e do $q_{e(\text{exp})}$ foi de $6,69\text{ mg g}^{-1}$ para o adsorvente HC, cujo os valores são quase semelhantes.

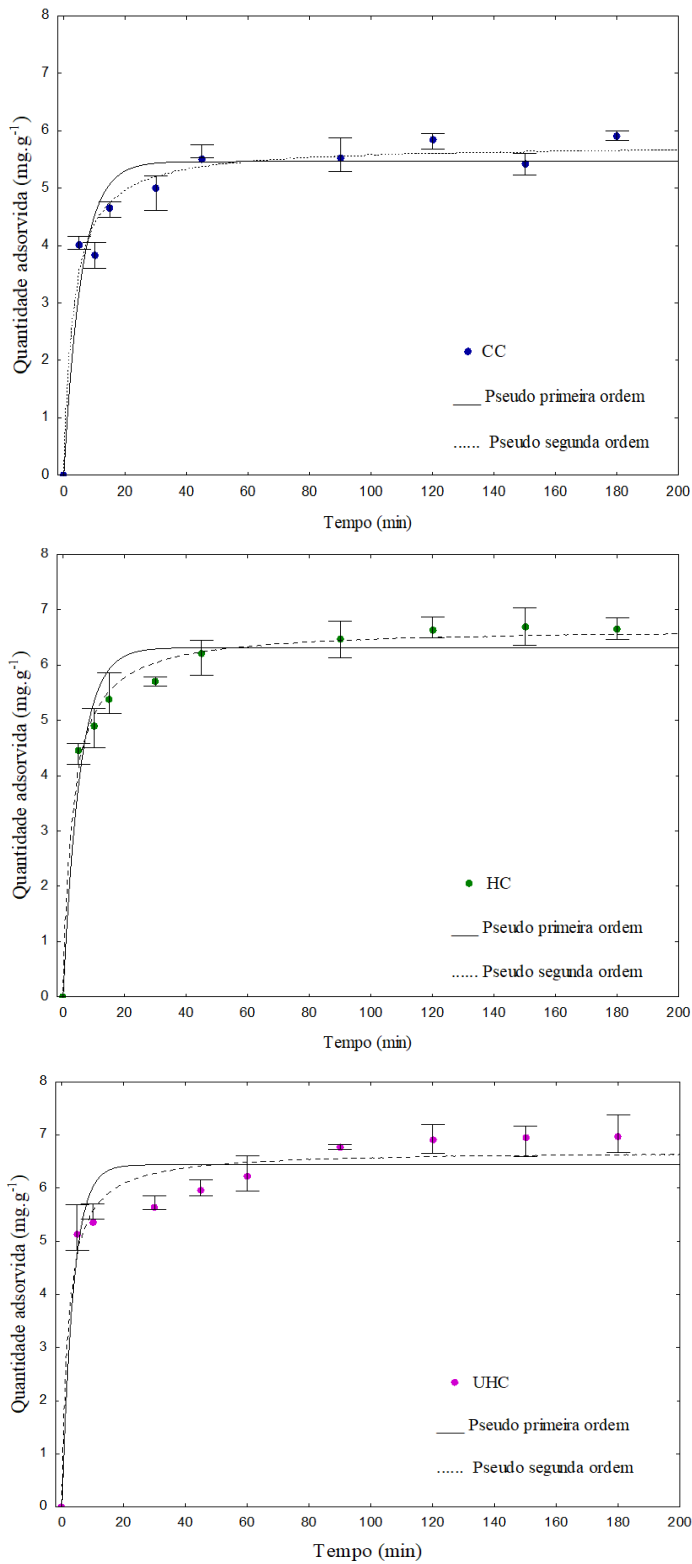
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem para adsorção de nitrato pelos diferentes adsorventes

Métodos	C_o (mg. L^{-1})	Pseudo primeira Ordem					Pseudo segunda Ordem			
		q_e (exp)	q_e (mg. g^{-1})	k_1	R^2	ARE	q_e (mg. g^{-1})	k_2	R^2	ARE
CC	50	5,61	5,50	0,172	0,93	1,90	5,75	0,06	0,97	0,39
HC	50	6,69	6,31	0,189	0,96	1,45	6,67	0,05	0,99	0,30
UHC	50	6,97	6,44	0,273	0,94	0,45	6,71	0,07	0,97	0,22

Fonte: A autora (2022).

Os gráficos cinéticos de adsorção de nitrato foram representados na Figura 30. Dois modelos cinéticos foram aplicados para ajustar os dados experimentais, os modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem (Equações 7 e 8).

Figura 30 - Cinética de adsorção do NO_3^- em solução aquosa (50 mg. L^{-1}) sobre os adsorventes CC, HC e UHC. Modelos não-lineares de pseudo primeira ordem e segunda ordem



Fonte: A autora (2022).

Como mostrado, o equilíbrio de adsorção pode ser alcançado em 120 min para todos os adsorventes. Visivelmente, os HDL's obtidos por diferentes métodos (CC, HC e UHC) apresentaram uma rápida taxa de adsorção nos primeiros instantes, em seguida, a taxa de adsorção foi permanecendo constante até alcançar o platô. As máximas de adsorção de NO_3^- foram 5,91, 6,69 e 6,97 mg g^{-1} para CC, HC e UHC, respectivamente.

Ao representar o mecanismo de interação de adsorbato e adsorvente, os modelos cinéticos são aplicados para ajustar as melhores condições experimentais em função do tempo (DEBORD et al., 2016). De acordo com predições da reação do modelo de pseudo segunda ordem, os parâmetros encontrados sugerem que a quimissorção, possivelmente, envolvendo troca iônica, foi determinante para adsorção de nitrato pelos adsorventes CC, HC e UHC. Além disso, como consta na Tabela 13, os valores de k_2 0,6, 0,5 e 0,7 para adsorção de NO_3^- foram superiores aos obtidos pelo modelo pseudo primeira ordem, com k_1 correspondentes a 0,172, 0,189 e 0,273 (min^{-1}) para CC, HC e UHC, respectivamente.

Assim, esses dados expõem que a velocidade de movimento da molécula de nitrato na primeira ordem é obviamente mais lenta do que na segunda ordem. Diante disso, as moléculas de NO_3^- aderem-se a superfície dos adsorventes elencados, prioritariamente, por uma ligação química que aumenta com o número de sítios ativos do material (BERNARD et al., 2013; KAKOI et al., 2016), como também é favorecida pelo espaçamento lamelar dos HDL's sintetizados. Resultados análogos na adsorção de Nitrato em HDL's foram encontrados em HDL do tipo MgAl e ZnAl por Mohammadi et al (2019) e no trabalho de MgAl (HALAJNIA et al, 2013).

Com base, pode-se notar na Tabela 13, que o modelo cinético pseudo segunda ordem é o que mais se ajusta aos estudos de adsorção em HDLs-MgFe sintetizados pelos métodos CC, HC e UHC. Por sua vez, em Ramos et al., 2015, a cinética de adsorção do modelo de pseudo segunda ordem demonstra que a relação de interação química entre adsorbato e o adsorvente, que envolve o compartilhamento ou troca de elétrons (HO; MCKAY, 1999).

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos para adsorção de poluentes em HDLs

Adsorvente	Poluente	Modelo cinético	Referências
ZnAl e MgFe	2-nitrofenol	Pseudo segunda ordem	(NORA et al., 2020)
MgAl	Metronidazol	Avrami	(SEPEHR et al., 2017)
ZnAl	Ortofosfato	Pseudo segunda ordem	(ROUAHNA et al., 2020)
MgAl	Cr (VI)	Pseudo segunda ordem	(GOSWAMEE et al., 1998)
CoAl	2, 4-diclorofenoxiacetato	Pseudo segunda ordem	(CALISTO et al., 2019)
ZnAl	Tartrazina	Pseudo segunda ordem	(OUASSIF et al., 2019)
MgAl	Red-120 e Blue Bezaktiv-150	Pseudo segunda ordem	(BOUBAKRI et al., 2018)
MgAl e ZnAl	Fosfato	Pseudo segunda ordem	(MAIA et al., 2020)
Mg/(Al + Fe)	Verde de malaquita	Pseudo segunda ordem	(DAS et al., 2018)

Fonte: A autora (2022).

5.11.4 Isoterma de adsorção

As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, para CC, HC e UHC, resultando nos gráficos que contém os dados experimentais aos ajustados aos modelos estudados (Figuras 31, 32 e 33). A consistência entre os modelos teóricos e os dados experimentais para o estudo do comportamento de adsorção do nitrato pelos adsorventes obtidos foram verificados por meios dos critérios estatísticos: coeficientes de correlação (R^2), erro médio relativo (ARE) e pelo Critério de Informação de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1974), nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.

Assim, as análises de tais parâmetros demonstraram que o modelo de Langmuir foi o que melhor representa a adsorção de todos os HDLs sintetizados neste estudo pelas moléculas de nitrato, quando comparados aos de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. O modelo de Langmuir mostra que adsorção de NO_3^- por CC, HC e UHC é uma adsorção em monocamada, com um

número limitado de locais da superfície do adsorvente, ou seja, sugerindo que um processo de troca iônica na remoção das moléculas de nitrato (SOLTANI et al., 2020), com distribuição heterogênea dos sítios ativos na superfície adsorvente. Isso sugere que a interação entre os adsorventes e as moléculas do adsorvato não apresenta um processo simples com uma única camada, mas sim processos mistos (TOLEA et al., 2021).

Comportamento semelhante com outros adsorventes relatados na literatura, como FeMgMn-HDL a 35°C foi de 8,57 mg. g⁻¹ (ZHOU et al., 2020) e em Islam et al. (2010), cujo dados de adsorção foram ajustados a isoterma de Langmuir a 50°C do adsorvente hidroxiapatita, com concentração de nitrato de 100 mg. L⁻¹.

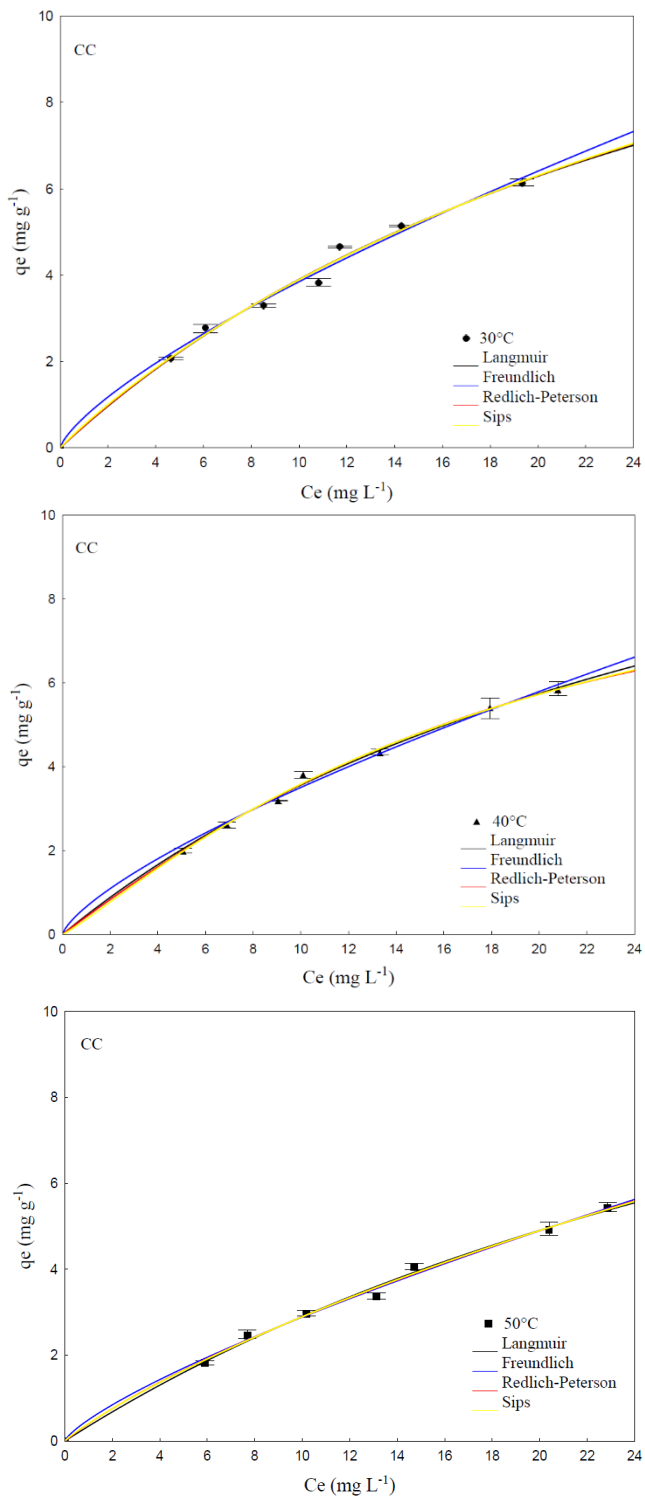
As curvas de adsorção isotérmica mostradas nas Figuras 31, 32 e 33, também apresentam os ajustes ao modelo de Giles, caracterizado como tipo L2, para todos os materiais sintetizados, condicente ao modelo de monocamada completa de Langmuir. Dessa forma, à medida em que a concentração da solução aumenta, os sítios ativos do adsorvente diminuem sua disponibilidade. Além disso, a correlação a subclasse 2 indica que a adsorção ocorre sem interação intermolecular, formando um platô (GILES, 1974).

Tabela 15 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção para CC

MODELOS	PARÂMETRO	30°C	40°C	50°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg. g ⁻¹)	16,23	14,89	15,95
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,03	0,03	0,02
	R^2	0,99	0,99	0,99
	ARE	3,31	1,99	2,26
	AIC	-22,17	-31,68	-29,11
Freundlich	N	1,36	1,37	1,31
	K_F [(mg. L ⁻¹) (L.g ⁻¹) ^{1/n}]	0,71	0,66	0,50
	R^2	0,99	0,99	0,99
	ARE	-0,26	2,84	2,76
	AIC	-21,38	-26,81	-29,29
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	0,53	0,42	0,48
	(L.mg ⁻¹) ^β	0,04	0,01	0,19
	β	0,10	1,40	0,53
	R^2	0,99	0,99	0,99
	ARE	3,38	1,59	2,61
	AIC	-16,58	-26,61	-23,96
Sips	q_{mS} (mg. g ⁻¹)	18,65	11,17	25,65
	K_S (L. mg ⁻¹)	0,02	0,05	0,01
	m_s	0,95	1,53	0,89
	R^2	0,99	0,99	0,99
	ARE	3,42	1,61	3,03
	AIC	-16,61	-26,70	-26,79

Fonte: A autora (2022).

Figura 31 - Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de NO_3^- para CC-HDL em três diferentes temperaturas: 30°C, 40°C e 50°C



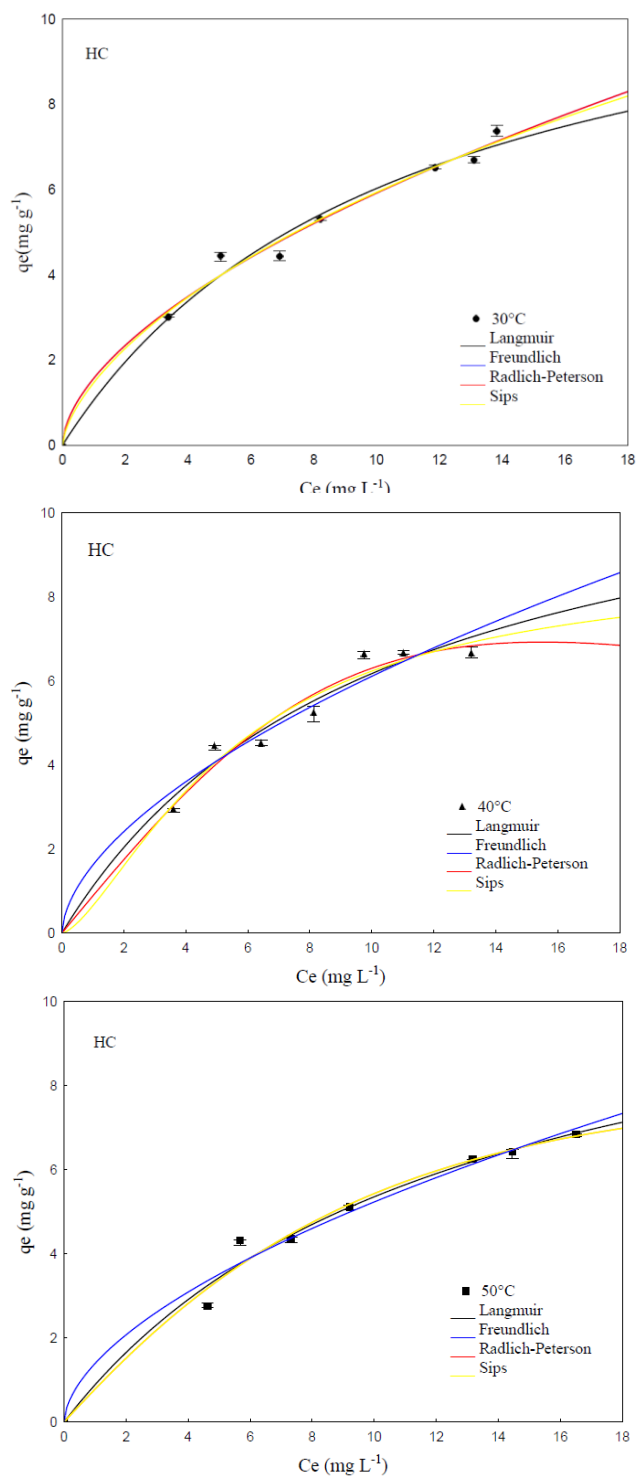
Fonte: A autora (2022).

Tabela 16 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção para HC

MODELOS	PARÂMETRO	30°C	40°C	50°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg. g ⁻¹)	12,57	12,54	12,17
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,092	0,097	0,078
	R^2	0,99	0,98	0,99
	ARE	4,00	4,80	3,82
	AIC	-14,54	-11,85	-19,04
Freundlich	N	1,74	1,73	1,74
	K_F [(mg. L ⁻¹) (L.g ⁻¹) ^{1/n}]	1,57	1,62	1,39
	R^2	0,99	0,98	0,99
	ARE	3,90	6,37	4,95
	AIC	-16,28	-9,27	-13,01
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	23887,54	0,89	0,79
	(L.mg ⁻¹) ^β	15192,21	0,004	0,02
	β	0,42	2,01	1,38
	R^2	0,99	0,98	0,99
	ARE	3,90	5,13	4,35
	AIC	-10,68	-6,69	-9,40
Sips	q_{ms} (mg. g ⁻¹)	42,96	8,82	8,78
	K_S (L. mg ⁻¹)	0,006	0,18	0,14
	m_s	0,66	1,48	1,43
	R^2	0,99	0,98	0,99
	ARE	3,79	5,36	4,39
	AIC	-10,50	-6,24	-9,72

Fonte: A autora (2022).

Figura 32 - Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de NO_3^- para HC-HDL em 3 diferentes temperaturas: 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c)



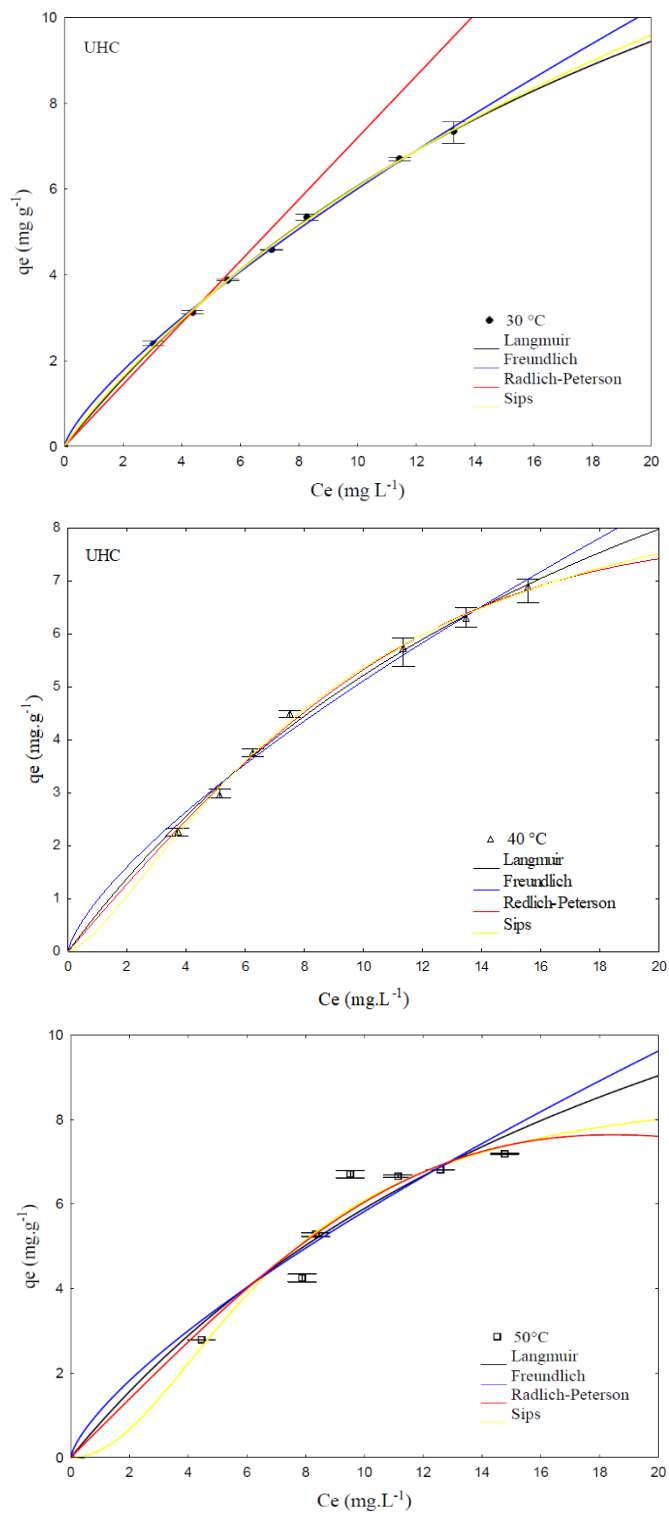
Fonte: A autora (2022).

Tabela 17 - Parâmetros obtidos a partir ds isotermas de adsorção para UHC

MODELOS	PARÂMETRO	30°C	40°C	50°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg. g ⁻¹)	21,18	16,97	19,35
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,04	0,04	0,04
	R^2	0,99	0,99	0,98
	ARE	1,12	1,96	5,71
	AIC	-22,17	-27,88	-5,41
Freundlich	N	1,32	1,37	1,10
	K_F [(mg. L ⁻¹) (L.g ⁻¹) ^{1/n}]	1,04	0,97	1,38
	R^2	0,99	0,99	0,97
	ARE	-0,21	3,98	-0,83
	AIC	-35,24	-20,88	-3,68
Redlich Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	1,17	0,65	0,73
	(L.mg ⁻¹) ^{β}	0,63	0,00	0,003
	β	0,00	1,81	1,817
	R^2	0,89	0,99	0,984
	ARE	9,35	2,00	6,450
	AIC	11,87	-24,96	5,632
Sips	q_{mS} (mg. g ⁻¹)	25,82	9,90	8,91
	K_S (L. mg ⁻¹)	0,03	0,01	0,14
	m_s	0,94	1,04	2,04
	R^2	0,99	0,99	0,98
	ARE	1,64	1,69	5,55
	AIC	-35,19	-27,62	-1,58

Fonte: A autora (2022).

Figura 33 - Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de NO_3^- para UHC-HDL em 3 diferentes temperaturas: 30°C, 40°C e 50°C



Fonte: A autora (2022).

5.11.5 Termodinâmica de adsorção

A mobilidade das moléculas de adsorvato, entre os locais de adsorção, podem sofrer oscilações consideráveis quando a temperatura do sistema é aumentada ou diminuída (JIMENEZ et al., 2004; ROUQUEROL et al., 2014). Em diversos trabalhos da literatura, como os de Meili et al. (2019) e em Lins e colaboradores et al. (2019), é notável como a variação da temperatura pode exercer efeito significativo na capacidade de adsorção dos contaminantes em solução aquosa. Dessa forma, a Tabela 18 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), estudados em três temperaturas para os adsorventes CC, HC e UHC.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos no estudo de influência da temperatura na finidade de CC, HC e UHC por nitrato

Adsorventes	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
	30 °C	40 °C	50 °C		
CC	-18,97	-19,37	-20,18	-0,64	-0,06
HC	-21,15	-21,98	-22,02	-8,16	-0,04
UHC	-20,38	-20,74	-21,47	-3,86	- 0,05

Fonte: A autora (2022).

A energia de Gibbs foi determinada pelas Equações 14, 15 e 16 e, pela Equação 17, partir das constantes de equilíbrio k_{eq} , conforme o modelo que melhor ajustou-se, que para o estudo apresentado foi o de Langmuir, dentre os modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e o de Sips, nos estudos de simulação dos dados experimentais. A obtenção dos valores de entalpia e entropia se deram com a aplicação do ajuste linear, formado pela construção do gráfico de ΔG° versus T.

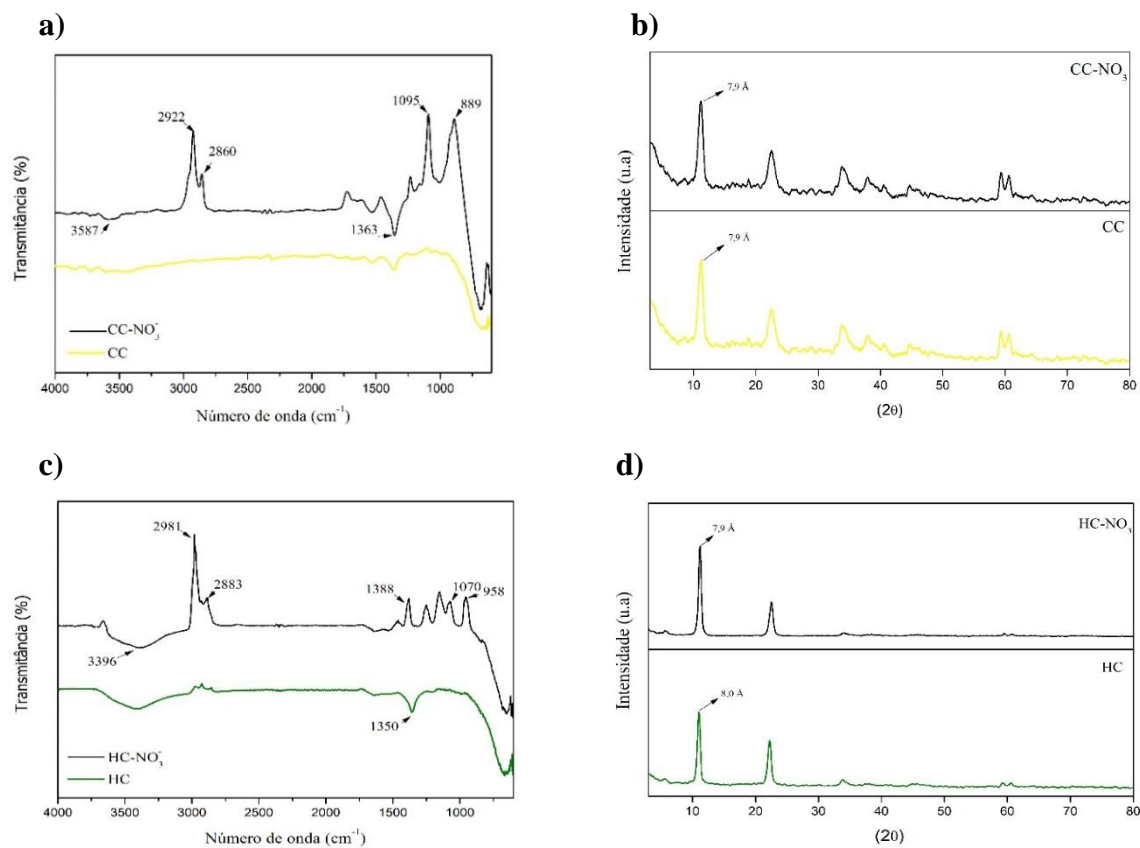
Os valores negativos de ΔG° indicam que a reação ocorreu de forma espontânea, portanto, viável para todos os materiais estudados, nas temperaturas investigadas (BEHROUZ et al., 2019). Os resultados dos valores da entalpia, dados fundamentais para compreensão da natureza do processo de adsorção (físico ou químico), foram negativos, em que há liberação de energia para CC, HC e UHC. Desse modo, sugere-se que a adsorção entre as moléculas de NO_3^- e os HDLs/MgFe sintetizados pôde ser coordenada tanto por químissorção, como por fissorção (TRAN

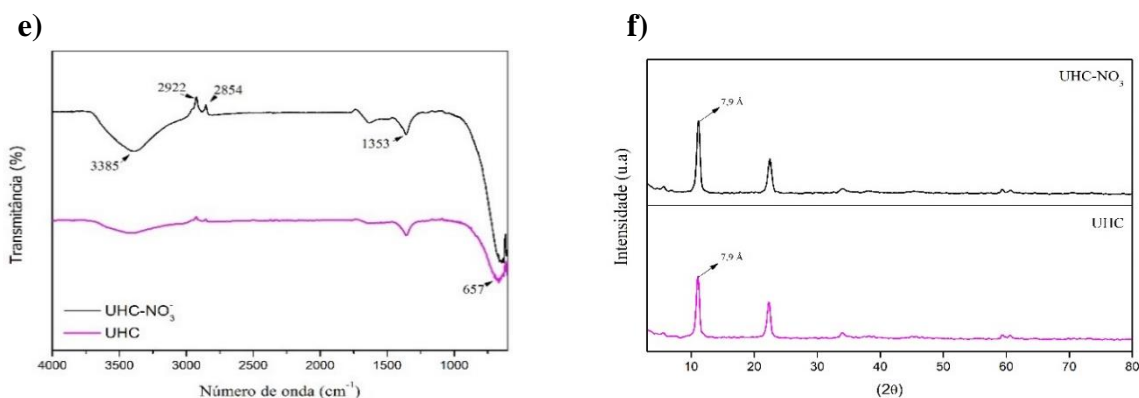
et al., 2016). Por último, os valores baixos e negativos de entropia revelam a diminuição de aleatoriedade na interface líquido-sólido durante o processo de adsorção dos adsorventes por nitrato (YE et al., 2017).

4.12 Mecanismo de adsorção do nitrato em CC, HC e UHC

A Figura 34 mostra os resultados das caracterizações de FT-IR por ATR (antes e após adsorção) e do Difratoograma de Raios X (DRX) das amostras de HDLs-MgFe CC, HC e UHC.

Figura 34 - Resultados de caracterização espectros FTIR de CC (a), HC (c) e UHC(e); DRX de CC (b), HC (d) e UHC(f)





Fonte: A autora (2022).

Os espectros de FTIR por ATR foram analisados para identificar os grupos funcionais que podem ser apresentados nas amostras de HDLs-MgFe após a adsorção de nitrato. As possíveis alterações em CC, HC e UHC podem indicar prováveis mecanismos de interação entre a molécula de nitrato e a superfície ou espaço intercamada dos Hidróxidos Duplos Lamelares sintetizados.

O uso da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma ferramenta que identifica os grupos funcionais presentes em pós de HDLs e suas interações com os adsorvatos (TANAKA et al., 2012), bem como compostos e todas as espécies moleculares que absorvem radiação IR (SILVERSTEIN et al., 1994).

As bandas, para todas as amostras, entre 2.900 e 2.800 cm^{-1} mostram a presença de ligação de hidrogênio entre água e CO_3 (ZHANG et al., 2018). Os espectros IR do HDL-CC, antes e depois da adsorção de nitrato (Figura 35a), apresentam a mesma intensidade no pico em torno de 3.587 cm^{-1} , pertencente à vibração de alongamento das ligações de hidrogênio nos grupos hidroxila. A distorção de Cl^- , na camada intermediária de MgFe-Cl , é refletida no espectro IR em ambas curvas (CC e CC-NO_3^-), correspondente a 1.363 cm^{-1} . O modo de deformação antissimétrico em torno de 1.095 cm^{-1} , foi encontrado apenas em CC-NO_3^- , que pode ser atribuído ao nitrato (MAHJoubi et al., 2017), confirmada pela presença da banda em 889 cm^{-1} , identificada pelo modo do mesmo ânion (KOTLAR et al., 2019). Os padrões de DRX da amostra CC apresentados na Figura 35b, não sofreram alterações de intensidade nem tamanho do espaçamento basal após adsorção, com $d_{(003)} = 7,9\text{ \AA}$ para CC e CC-NO_3^- , indicando que a troca iônica, entre os ânions Cl^- e NO_3^- , não ocorreu.

No adsorvente HC (Figura 34c), depois do processo de adsorção (HC-NO_3^-), podem ser observadas alterações nos picos em torno a 1.388 , 1070 e 958 cm^{-1} , correspondentes ao nitrato. No

entanto, distorção de Cl^- não é identificada no espectro após adsorção e a intensidade no pico em torno de 3.396 cm^{-1} permaneceu após o material ser utilizado para remover o nitrato. Na análise dos picos de DRX, não houve desaparecimento do pico de cristalização, porém houve alteração em torno de 10° , com valores de espaçamento basais para HC e HC-NO_3^- iguais a 8,0 e 7,9 Å, respectivamente (Figura 34d). Ainda de acordo com a Figura 34c, a análise de caracterização relacionada aos grupos funcionais de HC mostra que a adsorção química desempenha um papel relevante na remoção de nitrato em HC. Pela avaliação da Figura 34c, é possível observar que, após adsorção do nitrato, a banda correspondente aos grupos hidroxila a 3.396 cm^{-1} para HC-NO_3^- tornou-se mais intensa, o que confirma a presença de interações entre o nitrato e o HDL-HC. Os íons metálicos de Mg e Fe são complexados com moléculas de água na superfície do HDL para formar hidróxidos e óxidos metálicos hidratados, de modo que há um grande número de grupos hidroxila em uma forma mutuamente associativa ou separada presente na interface do adsorvente, que foi confirmado no espectro infravermelho (Figura 35c). Assim, sugere-se que o mecanismo de remoção também pode ser por troca iônica entre NO_3^- e HC (WAGH, 2016; YANG et al., 2017; PAULETTO et al., 2021).

Em UHC os espectros de IR no material após adsorção (UHC-NO_3^-), na Figura 35e, apresentaram discretas mudanças. Após a adsorção, a intensidade do pico em torno de 3.385 cm^{-1} , obteve um leve aumento com o ombro mais nítido, o que, segundo Yang et al. (2017), pode ser devido à formação de grupos hidroxila livres sem associação, indicando que o mecanismo de adsorção foi parcialmente comandado por atração eletrostática (HU et al., 2016). Como discutido na secção sobre o efeito do pH inicial, o adsorvente UHC, em $\text{pH} < \text{pHPCZ}$ 9,6 a superfície do adsorvente UHC - MgFe/HDL é positiva e interage fortemente com os íons de nitrato negativo (LI et al., 2018). No entanto, em pHs altos, a repulsão ocorre entre adsorvente alterados e íons nitrato negativamente (NODEH et al., 2019; KAUR et al., 2021). Esse mecanismo de adsorção é bastante aceitável pois as interações eletrostáticas levam à formação de uma carga na interface das partículas mais estável (DUGYALA et al., 2016). A variação das distâncias nas reflexões 003 resultantes de do espaçamento basal (Figura 34f) permaneceram iguais, com valor correspondentes a 7,9 Å para UHC e UHC-NO_3^- , sugerindo que o mecanismo de adsorção por troca aniônica entre as camadas de HDL não representa o processo de interação entre o nitrato e as camadas de HDL-MgFe (PALIN et al., 2019; RAVURU et al., 2019; LING et al., 2016).

Com base nas comparações dos resultados dos espectros de IR e dos padrões de DRX, amostras antes e após adsorção, é aceitável prever que o mecanismo de adsorção de NO_3^- pelos três adsorventes (CC, HC e UHC) foi, primeiro, por interação eletrostática com as cargas positivas da superfície dos materiais e as moléculas de NO_3^- . Em segundo lugar, a adsorção de nitrato pelos HDLs foi, principalmente, adsorção química, adsorvido ou fixado na superfície dos materiais por meio da ação de grupos funcionais e/ou troca iônica (LI et al., 2020).

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nessa seção, as conclusões levantadas ao longo do trabalho estão dispostas a seguir. Logo depois, futuras perspectivas que poderão ser realizadas para melhoria do estudo.

6.1 Conclusões

Este estudo investigou as características físicas, químicas e morfológicas do Hidróxidos Duplos Lamelares com razão molar de $Mg^{2+}: Fe^{3+} = 2$, por diferentes métodos de preparação e sua eficiência para remoção de rifampicina, 17- α -metiltestoterona e nitrato, em solução aquosa.

Por sua vez, verificou-se, por meio da técnica de caracterização por DRX, a presença da estrutura típica de HDLs em todos os métodos de síntese. As partículas dos HDLs obtidos pelas sínteses tratadas hidrotermicamente apresentaram maior cristalinidade, bem como maiores valores de espaçamento basal, quando comparados as partículas resultantes das sínteses por coprecipitação, a exemplo das amostras HC, HCG, CCH, UHC e MHC, corroborando com o tamanho do ânion Cl^- intercalado nas duplas camadas dos hidróxidos MgFe.

No geral, os HDLs sintetizados apresentaram baixa área superficial específica, no entanto, os valores de área para os métodos por coprecipitação a pH constante e o de ultrassom seguido de hidrotérmico foram os mais expressivos, com 83,98 e 82,05 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente.

Os testes preliminares de eficiência de adsorção demonstraram que os adsorventes não foram seletivos com o contaminante 17- α -metiltestoterona, o que pode estar relacionado com a repulsão eletrostática. No entanto, as porcentagens de remoção da rifampicina e do nitrato foram satisfatórias para todos os adsorventes, com resultados acima de 60% para HC, CCH, UHC e MHC, para ambos contaminantes.

A análise de ciclo de vida mostrou que o uso a amostra CC que apontou menor impacto ambiental em todas as categorias avaliadas (acidificação, eutrofização, toxicidade humana e mudança climática), seguido do HC e o UHC. Como resposta a ACV, a eletricidade e o reagente NaOH foram os principais agentes responsáveis para o aumento dos impactos ambientais, atribuindo a eletricidade o elemento que apresentou maior aporte de contribuição. A Avaliação do Ciclo de vida em acordo com as informações a respeito do tempo de síntese, cristalinidade, espaçamento basal, área superficial, volume dos poros e a porcentagem de remoção, foram excepcionalmente importantes para seleção dos melhores adsorventes para os posteriores estudos de adsorção.

O estudo cinético do nitrato, mostrou que equilíbrio é estabelecido rapidamente, dentro de 120 min, e o modelo que melhor ajustou-se a adsorção cinética foi o de pseudo segunda ordem, $R^2 \geq 0,99$, nas amostras CC, HC e UHC. As formas das isotermas indicam que o modelo de Langmuir descreveu melhor o equilíbrio de adsorção para CC, HC e UHC. O material obtido pela síntese de ultrassom seguida da hidrotérmica exibiu uma interessante capacidade de adsorção de nitrato de 21,18 mg g⁻¹ a 30°C. A termodinâmica de adsorção a partir dos valores negativos da energia de Gibbs revelaram que a reação libera calor e pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente para os adsorventes CC, HC e UHC para adsorção de nitrato.

Os espectros de FT-IR e os difratogramas de Raio-X facilitaram a análise das interações NO₃⁻HDL/MgFe ao comparar os adsorventes CC, HC e UHC antes e após adsorção em solução. Diante das variações nos picos característicos dos HDL nos ângulos de difração (2 θ) e dos FT-IR, o estudo dos mecanismos de adsorção sugere que interações eletrostáticas estão presentes no processo de adsorção, além dos mecanismos de troca iônica.

6.2 Perspectivas futuras

Embora importantes resultados tenham sido apresentados por este estudo, questões complementares ainda precisam ser abordadas com os seguintes problemas:

- i) Realizar estudo de regeneração dos adsorventes;
- ii) Avaliar a adsorção de um sistema binário;
- iii) Avaliar estudos dos poluentes em matrizes reais;
- iv) Realizar estudo comparativo da avaliação do impacto do ciclo de vida entre o HDL-MgFe e outros adsorventes comerciais para remoção do mesmo contaminante;
- v) Realizar estudos em leito fixo.

REFERÊNCIAS

- ABDEL, M. S. A. et al. Synthesis and characterization of LDH -type anionic nanomaterials for effective removal of doxycycline from aqueous media. **Water and Environment Journal**. 2019.
- ABDERRAZEK, K.; SRASRA, F. N.; SRASRA, E. Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters. **J. Chinese Chem. Soc.** 2017.
- ABO EL-REESH, G.Y. et al. Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxides using urea and glycerol and their enhanced adsorption behavior for Cr (VI) removal. **Sci Rep** 10, 587, 2020.
- ADELANA, S. M. et al. Controls on species distribution and biogeochemical cycling in nitrate-contaminated groundwater and surface water, southeastern Australia. **Science of The Total Environment**, 138426. 2020.
- ADLNASAB, L.; SHAHDOUSTI, P.; AHMAR, H. Layered double hydroxide intercalated with tyrosine for ultrasonic-assisted microextraction of tramadol and methadone from biological samples followed by GC/MS analysis. **Microchimica Acta**, 187(5), 2020.
- AHADA, C.P.S.; SUTHAR, S. Groundwater nitrate contamination and associated human health risk assessment in southern districts of Punjab, India. **Environ Sci Pollut Res** 25, 25336–25347. 2018.
- AHMED, D. N. et al. Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution. **Scientific Reports**, 10(1). 2020.
- AHMED, M.B. et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. **Sci. Total Environ.** 532 pp. 112-126. 2015.
- AHMED, I.M.; GASSER, M.S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH). **Appl. Surf. Sci.**, 2012.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, 19, 716–723. 1974.

ALAGHA, O. et al. Magnetic Mg-Fe/LDH Intercalated Activated Carbon Composites for Nitrate and Phosphate Removal from Wastewater: Insight into Behavior and Mechanisms. **Nanomaterials**, 10(7), 1361. 2020.

ALFONSO, M.P. et al. A review on pharmaceuticals removal from waters by single and combined biological, membrane filtration and ultrasound systems. **Ultrasonics Sonochemistry**, 76, 105656, 2021.

ALGHAMDI, A. A. et al. Efficient Adsorption of Lead (II) from Aqueous Phase Solutions Using Polypyrrole-Based Activated Carbon. **Materials**, 12(12), 2020. 2019.

AL-HASHIMI, O. et al. A Comprehensive Review for Groundwater Contamination and Remediation: Occurrence, Migration and Adsorption Modelling. **Molecules**, 26, 5913, 2021

ALIZADEH, S.; FALLAH, N.; NIKAZAR, M. An ultrasonic method for the synthesis, control and optimization of CdS/TiO₂ core-shell nanocomposites. **RSC Adv.**, 2019.

ALLOU, N.B. et al. Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects. **Colloid Polym. Sci.**, 2017.

ALMOISHEER, N. et al. Synthesis of Graphene Oxide/Silica/Carbon Nanotubes Composite for Removal of Dyes from Wastewater. **Earth Syst Environ** 3, 651–659 2019.

ANNEN, T.; EPPLE, M. A facile synthesis of dispersable NaCl nanocrystals. **J. Chem. Soc. Dalt. Trans.**, 2009.

ARPIN-PONT, L. et al. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 23, 4978–4991, 2016.

ASHEKUZZAMAN, S. M.; JIANG, J.-Q. Strategic phosphate removal/recovery by a re-usable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide. **Process Safety and Environmental Protection**, 107, 454–462. 2017.

ASIF, M. et al. Real-time tracking of hydrogen peroxide secreted by live cells using MnO₂ nanoparticles intercalated layered doubled hydroxide nanohybrids. **Analytica Chimica Acta**, 898, 34–41, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR ISO 14040: Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estrutura: ABNT, 2001.

BADAWI, A.A. et al. Formulation and stability testing of itraconazole crystalline nanoparticles. **AAPS PharmSciTech.**, 2011.

BAGHBANZADEH, M. et al. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48), 11312–11359, 2011.

BAHRIG, L.; HICKEY, S. G.; EYCHMÜLLER, A. Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment – a review. **CrystEngComm**, 16(40), 9408–9424, 2014.

BAI, X. et al. The drinking water treatment process as a potential source of affecting the bacterial antibiotic resistance. **Science of The Total Environment**, 533, 24–31. 2015.

BAKER, W. R. **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. California: John Wiley & Sons, 2004.

BAO, J. et al. A ternary cobalt-molybdenum-vanadium layered double hydroxide nanosheet array as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. **Chemical Communications**, vol. 55, no. 24, pp. 3521–3524, 2019.

BAYOMIE, O. S et al. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. **Scientific Reports**, 10(1). 2020.

BENÍCIO, L.P.F. et al. Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method. **Mater. Res.**, 2018.

BENITO, P. et al. Microporous Mesoporous. **Mater.** 110 (2008) 292–302.

BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K. V.; RIBEIRO, C. Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications. **Applied Clay Science**, 137, 143–150. 2017.

BHOSALE, M. A.; CHENNA, D. R.; BHANAGE, B. M. Ultrasound Assisted Synthesis of Gold Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Reduction of Various Nitro Compounds. **ChemistrySelect**, 2(3), 1225–1231, 2017.

BISWAS, B.; LABILLE, J.; PRELOT, B. Clays and modified clays in remediating environmental pollutants. **Environ Sci Pollut Res** 27, 38381–38383, 2020.

BOGDAL, D.; BEDNARZ, S.; MATRAS-POSTOLEK, K. Microwave-Assisted Polymerization. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering., 2017.

BOCLAIR, J. W. et al. Physical and Chemical Interactions between Mg:Al Layered Double Hydroxide and Hexacyanoferrate. **Journal of Solid State Chemistry**, 161(2), 249–258. 2001.

BOUGRIN, K.; LOUPY, A.; SOUFIAOUI, M. Microwave-assisted solvent-free heterocyclic synthesis. **J. Photochem. Photobiol.**, 6, 139-167, 2005).

BRAITHWAITE, R.S.W. et al. Iowaite, a re-investigation. **Mineral. Mag.**, 1994.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Nota técnica sobre as mudanças no tratamento da tuberculose no Brasil para adultos e adolescentes - versão 2. Brasília, 2009.

BRUNAUER, S.; SKALNY, J.; BODOR, E.E. Adsorption on nonporous solids. **J. Colloid Interface Sci.**, 1969.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Handbook of Hydrothermal Technology. **William Andrew Publishing**, Norwich, 618-690, 2001.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **J. Solid State Chem.**, 2019.

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**. Dec 6;5(12):e02553. 2019.

CAMENAR, E.L. et al. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe (III):Al com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. **Cerâmica.**, 2018.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catal. Today**, 1991.

CENGELOGLU, Y. A. et al. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. **Separation and Purification Technology**, vol. 51, no. 3, pp. 374–378, 2006.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous Mesoporous Mater.** 107, 3–15, 2008.

CERMELJ, K. et al. Layered double hydroxide nanosheets via solvothermal delamination. **J. Energy Chem.**, 2019.

CHAO, Y.F.; LEE, J.J.; WANG, S.L. Preferential adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetate from associated binary-solute aqueous systems by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with different nitrate orientations. **J. Hazard. Mater.**, 165 pp. 846-852. 2009.

CHEN, H. et al. Rapid synthesis of Ti-MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal method towards photocatalytic degradation of oxytetracycline. **J. Environ. Sci.** (China), 2016.

CHUNG, J. et al. An analytic method to characterize the crystal structure of layered double hydroxides: synthesis, characterization, and electrochemical studies of zinc-based LDH nanoplates. **Journal of Materials Chemistry A.** (2020).

CONDE, M. B. et al. III Brazilian Thoracic Association Guidelines on tuberculosis. **J Bras Pneumol.** 35(10):1018-48, 2009.

CÓRDOVA R. I. et al. Transesterification of canola oil catalized by calcined Mg-Al hydrotalcite doped with nitratine. **Chem. Eng. Sci.**, 2014.

COXAN, M. R.; JOHN-ALDER, B. H. Testosterone has opposite effects on male growth in lizards (*Sceloporus* spp.) with opposite patterns of sexual size dimorphism. **The Journal of Experimental Biology** 208, 4679 - 4687, 2005.

CREPALDI, R. L.; VALIM, J. B. Hidroxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

DANTAS, M. J., SILVA, L. M. G., SANTOS FILHO, P. F. Um estudo em química analítica e a identificação de cátions do grupo III. **Educación Química**, 22(1), 32–37, 2011.

DAS, J. et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Appl Clay Sci.** 2006; 32:252–60. 2012.

DAS, S.; DASH, S. K.; PARIDA, K. M. Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Study for Ultrafast Adsorption of Azo Dye by an Efficient Sorbent: Ternary Mg/(Al + Fe) Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**, 3(3), 2532–2545. 2018.

DAUD, M. et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. **Journal of Molecular Liquids**, 110989. 2019.

DEBORD, J. et al. A modified Sips distribution for use in adsorption isotherms and in fractal kinetic studies. **RSC Advances**, 6(70), 66266–66274. 20216.

DÍAZ-ORTIZ, Á; PRIETO, P.; DE LA HOZ, A. A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. **The Chemical Record**, 2018.

DICKSON, M.; BAIRD, D. Significance Testing. **Philosophy of Statistics**, 199–229, 2011.

DOLORES, R.; RAQUEL, S.; ADIANEZ, G. L. Sonochemical synthesis of iron oxide nanoparticles loaded with folate and cisplatin: Effect of ultrasonic frequency, **Ultrasonics Sonochemistry** 391-398, 2015.

DRICI, S. N.; LELLI, P.; JOUINI, N. LDH-Co-Fe-Acetate: A New Efficient Sorbent for Azoic Dye Removal and Elaboration by Hydrolysis in Polyol, Characterization, Adsorption, and Anionic Exchange of Direct Red 2 as a Model Anionic Dye. **Materials** (Basel). Jul 16;13(14):3183. 2020.

DUARTE, J.L. DA S. et al. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **J. Water Process Eng.** 22, 250–257, 2018.

DUARTE, J.L.S. et al. Electrochemical degradation of 17- α -Methyltestosterone over DSA® electrodes. **Chem. Eng. Process.** - Process Intensif. 107548, 2019.

DWIASI, D. W.; MUDASIR, M.; ROTO, R. Ion Exchange of Benzoate in Ni-Al-Benzoate Layered Double Hydroxide by Amoxicillin. **Open Chemistry**, 17(1), 1043–1049, 2019.

ELMOUBARKI, R. et al. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, 6(3), 271–283. 2017.

ENOMOTO, N. Ultrasonic Synthesis of Ceramic Materials: Fundamental View. Handbook of **Ultrasonics and Sonochemistry**, 395–421, 2016.

EZEH, C.I. et al. Sonochemical surface functionalization of exfoliated LDH: Effect on textural properties, CO₂ adsorption, cyclic regeneration capacities and subsequent gas uptake for simultaneous methanol synthesis. **Ultrason. Sonochem.**, 2017.

FARMAGUINHOS/FIOCRUZ, M. TERAPÊUTICO. Rifampicina (rmp). p. 261 266, 2006.

FENG, S.H.; LI, G. H. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**, 73–104, 2017.

FERNANDES, F. M.; BARADARI, H.; SANCHEZ, C. Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. **Applied Clay Science**, 100, 2–21, 2014.

FERNÁNDEZ, J.M. et al. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. **J. Mater. Chem.**, 1998.

FERREIRA, O.P; ALVES, O.L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 2, 464-467, 2007.

FERREIRA, O.P. et al. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds. **J. Solid State Chem.**, 2004.

FIGUEIREDO, M. P. et al. Iron-Based Layered Double Hydroxide Implants: Potential Drug Delivery Carriers with Tissue Biointegration Promotion and Blood Microcirculation Preservation. **ACS Omega**, 3(12), 18263–18274. 2018.

FLOSS, H. G.; YU, T.W. Rifamycin Mode of Action, Resistance, and Biosynthesis. **Chemical Reviews**, 105(2), 621–632, 2005.

FROST, R.L.; ADEBAJO, M.O.; ERICKSON, K.L. RAMAN spectroscopy of synthetic and natural iowaite. **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.**, 2005.

GANESH, I. et al. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel powder. **Ceram.Inter.**31, pp.67-74, 2005.

GAO, Y., QIU, L., O'HARE, D., WANG, Q. Thermal properties and flame-retardant characteristics of layered double hydroxide polymer nanocomposites. **Layer. Double Hydroxide Polym. Nanocomposites** 311–345, 2020.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides, in: **Catalysis Today**, 2011.

GIL, A. et al. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. **Environmental Technology**, 1–14, 2018.

GIL, A. et al. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: Synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(5), 105808. 2021.

GLOGIC, E. et al. Life cycle assessment of emerging Ni–Co hydroxide charge storage electrodes: impact of graphene oxide and synthesis route. **RSC Advances**, 9(33), 18853–18862, 2019.

GOLBAN, A. et al. Synthesis of MgFe layered double hydroxide from iron-containing acidic residual solution and its adsorption performance. **Crystals**, 2019.

GONÇALVES, R. G. L. et al. Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts. **Applied Clay Science**, 187, 105477. 2020.

GONZÁLEZ, M.A.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C. Cu (II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors. **Chem. Eng. J.** 269, 221–228. 2015.

GONZALEZ R. P. et al. Porous Layered Double Hydroxides Synthesized using Oxygen Generated by Decomposition of Hydrogen Peroxide. **Sci. Rep.**, 2017.

GOODWIN, J. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction, John Wiley & Sons: Chichester, 2004.

GOSWAMEE, R. L. et al. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, 13(1), 21–34. 1998.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Second Edition**, New York, Academic Press., 1982.

GUDE, V. et al. Microwave energy potential for biodiesel production. **Sustainable Chemical Processes**, 1(1), 5., 2013.

GUO, Q. et al. Enhanced removal of arsenic from water by synthetic nanocrystalline iowaite. **Sci. Rep.**, 2017.

GUO, Y. et al. Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions. **Journal of Environmental Sciences**, 25(5), 944–953. 2013.

GUPTA, V.K. et al. Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. **RSC Adv.**, 2 pp. 6380-6388. 2012.

HALAJNIA, A. et al. The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution. **Applied Clay Science**, 70, 28–36, 2012.

HAN, D. et al. Revealing the Role of Surfactant on the Nucleation and Crystal Growth of Thiamine Nitrate: Experiments and Simulation Studies. **CrystEngComm**. 04-27, 2019.

HE, J. et al. Preparation of layered double hydroxides. **Struct. Bond.**, 2005.

HENRIQUE, D.C. et al. Calcined *Mytella falcata* shells as alternative adsorbent for efficient removal of rifampicin antibiotic from aqueous solutions. **J. Environ. Chem. Eng.** 103782., 2020.

HJAILA, K. et al. Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. **Journal of Environmental Management**, 130, 242–247. 2013.

HIBINO, T. Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2018.

HINMAN, J. J.; SUSLICK, K. S. Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. **Topics in Current Chemistry**, 375(1), 2017.

HIRATA, R. et al. Nitrate Contamination in Brazilian Urban Aquifers: A Tenacious Problem. **Water.**; 12(10):2709. 2020.

HO, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem.** 34, 451–465. 1999.

HOMKLIN, S.; ONG, S. K.; LIMPIYAKORN, T. Degradation of 17 α -methyltestosterone by *Rhodococcus* sp. and *Nocardioides* sp. isolated from a masculinizing pond of Nile tilapia fry. **J. Haz. Mat.** 221-222, 35–44, 2012.

HU, X. et al. Transformation and reduction of androgenic activity of 17 α -methyltestosterone in Fe₃O₄/MWCNTs–H₂O₂ system. **Appl. Catal. B: Environmental.** 127, 167–174, 2012.

HU, C. et al. Nitrate electro-sorption/reduction in capacitive deionization using a novel Pd/NiAl-layered metal oxide film electrode. **Chem. Eng. J.** 335,475–482, 2018.

HU, X. et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. **Appl. Catal. B Environ.** 107, 274–283, 2011.

HUNO, S. K. M. et al. Nitrate removal from groundwater: a review of natural and engineered processes. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, 2018.

HUO, S. H. et al. **Aluminium powder metallurgy**. Fundamentals of Aluminium Metallurgy, 655–701, 2011.

HUSSAIN, A. et al. Application of Green Nanoemulsion for Elimination of Rifampicin from a Bulk Aqueous Solution. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 18(11), 5835. (2021).

IKEDA, T.; AMOH, H.; YASUNAGA, T. Stereoselective exchange kinetics of L- and D-histidines for chloride ion in the interlayer of a hydrotalcite-like compound by the chemical relaxation method. **Journal of the American Chemical Society**, 106(20), 5772– 5775, 1984.

ITO, M. Improvement of nitrate-leaching control technology using an anion exchange compound on agriculture 1: synthesis of a Mg-Fe system layered double hydroxide and its anion exchange characteristics. **Soil Sci. Plant Nutr.**, 2018.

IUPAC. **Pure and applied chemistry**. 1985.

JENKINS, B. D. Nitrogen in the Marine Environment Molecular Approaches to the Nitrogen Cycle. 1303–1344, 2008.

JIA, Y. et al. A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb^{2+} from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.**, 2019.

JIA, Z. et al. An explorative analysis of the prognostic value of lactate dehydrogenase for survival and the chemotherapeutic response in patients with advanced triple-negative breast cancer. **Oncotarge**, 2018.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, 27(5), 734–738. 2004.

JOHNSTON, A.L. et al. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(4). 2021.

JOY, M. et al. Layered double hydroxide using hydrothermal treatment: morphology evolution, intercalation and release kinetics of diclofenac sodium. **Front. Mater. Sci.** 11, 395–408, 2017.

KAIRIGO, P. et al. Contamination of Surface Water and River Sediments by Antibiotic and Antiretroviral Drug Cocktails in Low and Middle-Income Countries: Occurrence, Risk and Mitigation Strategies. **Water**, 12(5), 1376. 2020.

KAIS, H.; YEDDOU M. N.; TRARI, M. Biosorption of rifampicin from wastewater using cocoa shells product. **Sep. Sci. Technol.** 1-10, 2019.

KANG, J. et al. Nanostructured MgFe and CoCr layered double hydroxides for removal and sequestration of iodine anions. **Chem. Eng. J.** 380 122408, 2020.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. Practical microwave synthesis for organic chemists: strategies, instruments, and protocols. **John Wiley & Sons.**, 2008.

KARA, S. et al. Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. **Desalination**, 212(1-3), 282–293. 2007.

KARIMI, M. H. et al. Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration. **J. Mol. Liq.** 2020.

KATAGIRI, K. et al. Mechanistic Insight on the Formation of GaN:ZnO Solid Solution from Zn-Ga Layered Double Hydroxide Using Urea as the Nitriding Agent. **Inorg. Chem.**, 2018.

KAZEMI, A. et al. Life cycle assessment of nanoadsorbents at early stage technological development. **Journal of Cleaner Production**, 174, 527–537, 2018.

KHALIL, A.M. et al. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. **Chem. Eng. J.** 2020.

KHAN, J. A. et al. Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern. **Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater**, 299–365. 2020.

KHAN, A.I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications, in: *Journal of Materials Chemistry*, 2002.

KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. Variations of interlayer spacing in carbon nanotubes. **RSC Adv.**, 4(58), 30807–30815, 2014.

KIM, T.-H.; LUNDEHØJ, L.; NIELSEN, U. G. An investigation of the phosphate removal mechanism by MgFe layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, 189, 105521. 2020.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; BAYRAMOGLU, M. Modelling the Effects of Adsorbent Dose and Particle Size on the Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions. **Adsorption Science & Technology**, 22(7), 583–594. 2004.

KOKILA, T.; RAMESH, P.S.; GEETHA, D. Biosynthesis of silver nanoparticles from Cavendish banana peel extract and its antibacterial and free radical scavenging assay: a novel biological approach. **Appl Nanosci** 5, 911–920, 2015.

KOLTHOFF, I. M. Theory of coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860-881, Jan. 1932.

KOOLI, F. et al. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge. **Chem Mater** 8:1969–1977, 1997.

KÜHL, S. et al. Cu,Zn,Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming - PH-controlled synthesis by microemulsion technique. **J. Mater. Chem.**, 2012.

KUMAR, A.; DIXIT, C.K. Methods for characterization of nanoparticles, **in: Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids.**, 2017.

KUMAR, P. S. et al. Kinetics and equilibrium studies of Pb²⁺ in removal from aqueous solutions by use of nano-silversol-coated activated carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 27(2), 339–346. 2010.

KUMURA, T. et al. Process for the preparation of hydrotalcite. Depositante: assignors to Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan, a corporation of Japan. US3539306A. Depósito: 21 jul. 1967. Concessão: 10 nov. 1970.

KURODA, Y. et al. Tripodal ligand-stabilized layered double hydroxide nanoparticles with highly exchangeable CO_3^{2-} . **Chem. Mater.**, 2013.

LEONELLI, C.; MASON, T. J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 49(9), 885–900. 2010.

LI, M. et al. MgFe-layered double hydroxide modified electrodes for direct electron transfer of heme proteins. **Biosens. Bioelectron.**, 2012.

LI, L. et al. Directed nucleation and growth by balancing local supersaturation and substrate/nucleus lattice mismatch. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 115(14), 3575–3580, 2018.

LI, H. et al. The application of power ultrasound to reaction crystallization. **Ultrason. Sonochem.** 13, 359–363, 2006.

LI, B. G. et al. Ultrasonic Effect on Fabrication of Intercalated MgAl-LDH/PVA Nanocomposites via Exfoliation-Adsorption Route. **Key Engineering Materials**, 727, 532–536, 2017.

LI, J.; BAI, X.; LV, H. Ultrasonic-assisted Reduction for Facile Synthesis of Ultrafine Supported Pd Nanocatalysts by Hydroxyl Groups on the Surfaces of Layered Double Hydroxides and Their Catalytic Properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, 104746. 2019.

LI, A. et al. Fabrication and Characterization of Novel ZnAl-Layered Double Hydroxide for the Superadsorption of Organic Contaminants from Wastewater. **ACS Omega**. 2020.

LIFSHITZ, M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **J. Phys. Chem. Solids**, 19, 35-50, 1961.

LINS, P. V. S. et al. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite - experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 124217, 2019.

LINS, S. P.V. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 2019.

LIU, J. et al. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. **Powder Technol.** 2014.

LIU, Q. et al. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite. **Chemical Engineering Journal**, 175, 33–38. 2011.

LOPERA, E. C. A.; SANTIAGO G. R.; ALONSO, J. M. Q. Removal of Emerging Contaminants from Wastewater Using Nanofiltration for Its Subsequent Reuse: Full-scale Pilot Plant. **Journal of Cleaner Production** 214, 2019.

LUCAS, A. V. Ultrassom na Engenharia Química. Utilização industrial, pesquisas e perspectivas para o futuro. / Alan Victor Lucas; orientador Domingos Sávio Giordani. - Lorena, 2015. 46 p.

LUNG, Y.F. et al. Synthesis of Mg-Fe-Cl hydrotalcite-like nanoplatelets as an oral phosphate binder: Evaluations of phosphorus intercalation activity and cellular cytotoxicity. **Sci. Rep.**, 2016.

LV, F. et al. Composition and ionic change capacity variation of surfactant-intercalated MgFe-layered double hydroxides in the one step synthesis. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 2014.

MA, Y. et al. Hierarchical MgFe-layered double hydroxide microsphere/graphene composite for simultaneous electrochemical determination of trace Pb (II) and Cd (II). **Chem. Eng. J.**, 2018.

MADHURA, L. et al. Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**. 2018.

MAHJOUBI, F.Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **J. Taibah Univ. Sci.** 2017.

MAIA M.A. et al. Phosphate removal from industrial wastewaters using layered double hydroxides. **Environ Technol.** 2020 Feb 6:1-11.

MOHAMMADI, M. et al. Synthesis ratios of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides efficiency and selectivity in nitrate removal from solution. **Global Journal of Environmental Science and Management**, 5(4), 485-500. 2019.

- MAJLESI, M. et al. Improvement of aqueous nitrate removal by using continuous electrocoagulation/electroflotation unit with vertical monopolar electrodes. **Sustainable Environment Research** 26(6), 287–290. 2016.
- MANOHARA, G. V.; PRASANNA, S. V.; KAMATH, P.V. Structure and composition of the layered double hydroxides of Mg and Fe: Implications for anion-exchange reactions. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2011.
- MARSH C. et al. Low total motile sperm in transgender women seeking hormone therapy. **J Assist Reprod Genet.** 2019;36(8):1639-1648.
- MAS, P.J.; MENCIO, A. Groundwater nitrate pollution and climate change: learnings from a water balance-based analysis of several aquifers in a western Mediterranean region (Catalonia). **Environ Sci Pollut Res** 26, 2184–2202, 2019.
- MATIJEVIĆ, E. Controlled colloid formation. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 1(2), 176–183, 1996.
- MAZARJI, M. et al. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, 233, 139–148, 2017.
- MEILI, L. et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, 168, 11–20, 2019.
- METCALF; EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. **Boston: McGraw-Hill**, 2016.
- MIKAMI, N. et al. Kinetic study of ion exchange of phosphate ions for chloride in a hydrotalcite-like compound, $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.25}\cdot\text{mH}_2\text{O}$, using the pressure-jump technique. **The Journal of Physical Chemistry**, 88(9), 1716–1719, 1984.
- MISHRA, P.C.; PATEL, R. K. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. **J. Environ. Manage.** 90, 519–522, 2009.
- MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays Clay Miner.** 31, 305–311.1983.

MIYAZAKI, K. et al. Structural insights into ion conduction of layered double hydroxides with various proportions of trivalent cations. **Journal of Materials Chemistry A**, 1(46), 14569, 2013.

MIZUTA, K. et al. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. **Bioresour. Technol.** 95, 255-257. 2004.

MOATY, S. A. A. et al. Remediation of waste water by Co–Fe layered double hydroxide and its catalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 71, 441–453. 2017.

MOHAMMADPOUR, A. et al. Nitrate in Groundwater Resources of Hormozgan Province, Southern Iran: Concentration Estimation, Distribution and Probabilistic Health Risk Assessment Using Monte Carlo Simulation. **Water**. 14, 564, 2022.

MOHSIN, S.M. et al. Optimization of UV absorptivity of layered double hydroxide by intercalating organic UV-absorbent molecules. **J Biomed Nanotechnol.**;10(8):1490-500. 2014.

MONDAL, N.K. et al. Efficacy of onion peel towards removal of nitrate from aqueous solution and field samples. **Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.** 11,100222. 2019.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 545–610, 2000.

MUSTAPHA, S. et al. Estudos isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos de adsorção para a remoção dos íons Pb (II), Cd (II), Zn (II) e Cu (II) de soluções aquosas usando vagens de *Albizia lebeck*. **Appl Water Sci** 9, 142. 2019.

NAMASIVAYAM, C.; Prabha, D.; Kumutha, M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**, 64(1), 77–79. 1998.

NASCIMENTO, R.S. et al. From mining waste to environmental remediation: a nanoadsorbent from Amazon bauxite tailings for the removal of erythrosine B dye, **Applied Clay Science**, Volume 222, 106482, ISSN 0169-1317. 2022.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorcao: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: imprensa universitária, 2014. 256 p.

NARITA, E.; KAVIRATNA, P.; PINNAVAIA, T. J. Synthesis of Heteropolyoxometalate Pillared Layered Double Hydroxides via Calcined Zinc-Aluminium Oxide Precursors. **Chemistry Letters**, 20(5), 805–808,1991.

NCUBE, P. et al. Consequences of pH change on wastewater depth filtration using a multimedia filter. **Water Research**, 128, 111–119, 2018

NG, T.Y.S. et al. Zeolite RHO Synthesis Accelerated by Ultrasonic Irradiation Treatment. *Sci Rep* **9**, 15062

NOGUEIRA, L. P . P. et al. Crystalline structure of the marketed form of Rifampicin: a case of conformational and charge transfer polymorphism. **Journal of Molecular Structure** , v. 1155, p. 260-266, 2018.

NORA, F. B. D. et al. Adsorptive potential of Zn–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for the removal of 2–nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8(4), 103913. 2020.

OCAÑA, M.; RODRIGUEZ, C.; SERNA, C. J. *Adv. Mater.* 1995, 7, 212, 2019.

OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (Eds.). *Expanded Clays and Other Microporous Solids*.1992.

OGAWA, M., ASAI, S. **Chem. Mater.** 12 (2000).

OSTWALD, R. Crystal Size Distribution, and Polymorph Selection. **Nucleation and Crystal Growth**, 361–421, 2018.

OUASSIF, H. et al. Zinc-Aluminum layered double hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, 2020.

PADMAVATHY, K. S.; MADHU, G.; HASEENA, P. V. A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles. **Procedia Technology**, 24, 585–594. 2016.

PALIN, L. et al. Understanding the Ion Exchange Process in LDH Nanomaterials by Fast In Situ XRPD and PCA-Assisted Kinetic Analysis. **Journal of Nanomaterials**, 2019, 1–9. 2019.

PAPANICOLAOU, G. C.; PORTAN, D. V. Carbon and titanium dioxide nanotube polymer composite manufacturing – characterization and interphase modeling. **Structural Integrity and Durability of Advanced Composites**, 735–761, 2015.

PENG, T. et al. Treatment of nitrate-contaminated groundwater by heterotrophic denitrification coupled with electro-autotrophic denitrifying packed bed reactor. **Biochem. Eng. J.** 134, 12–21, 2018.

PENG, F.; LUO, T.; YUAN, Y. Controllable synthesis of Mg–Fe layered double hydroxide nanoplates with specific Mg/Fe ratios and their effect on adsorption of As(v) from water. **New Journal of Chemistry**, 38(9), 4427. 2014.

PERERA-SOLIS, D. D. et al. Adding Value to Waste Minerals in a Circular Economy Framework: Ochre-Derived Layered Double Hydroxide Catalysts in Fatty Acid Ketonisation. **Minerals**. 9(11):681. 2019.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al In situ investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres. *Journal of Materials Chemistry*, 11(3), 821–830. 2001.

PEROTTI, G. F. et al. Intercalation of Apocarotenoids from Annatto (*Bixa orellana* L.) into Layered Double Hydroxides. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 00, No. 00, 1-13, 2020.

PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

PINNAVAIA, T.J. Approaches to the Synthesis of Supergallery Pillared Clays, **in: Expanded Clays and Other Microporous Solids**. 1992.

PODILA, S. et al. MgFe and Mg–Co–Fe mixed oxides derived from hydrotalcites: Highly efficient catalysts for CO_x free hydrogen production from NH₃. **Int. J. Hydrogen Energy.**, 2020.

PRIYA, A.K. et al. Occurrences and Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Aquatic Systems Using Advanced Treatment- A Review. **Environmental Research** 204, 2022.

PRIYANKASHRI, K. N.; SURENDRA, H. J. Low cost bench scale community level water treatment system and adsorption method for removal of nitrate from groundwater. **Sustainable Water Resources Management**, 6(6), 2020.

PROCTOR, J.F.; TORO-VAZQUEZ. The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing, second ed., **American Oil Chemists' Society**, 2009.

PUZYRNAYA, L.N. et al. Removal of Cu (II), Co (II) and Cd (II) from water solutions by layered-double hydroxides with different [Mg (II)] / [Fe (III)] molar ratios. **Bull. Mater. Sci.** 2020.

QIAO, W. et al. Effects of Coal Mining on Shallow Water Resources in Semiarid Regions: A Case Study in the Shennan Mining Area, Shaanxi, China. **Mine Water Environ.** 2017, 36, 104–113.

RAJAEIFAR, A. et al. Tabatabaei Environmental impact assessment of olive pomace oil biodiesel production and consumption: a comparative lifecycle assessment. **Energy**, 106 pp. 87-102, 2016.

RAMAROSON, V. et al. Nitrate contamination of groundwater in Ambohidrapeto–Antananarivo-Madagascar using hydrochemistry and multivariate analysis. **Appl Water Sci** 10, 178. 2020.

RAMOS, S. N. do C. et al. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, 74, 357–371. 2015.

RATHI, B.S. et al. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: current trends and scope for further research J. **Hazard Mater.** 2021.

RATKE, L.; VOORHEES, P.W. Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing. **Springer**, 2002, pp. 117–118.

RAVURU, S. S.; JANA, A.; DE, S. Synthesis of NiAl- layered double hydroxide with nitrate intercalation: application in cyanide removal from steel industry effluent. **Journal of Hazardous Materials.** 2019.

REZVANI, F. et al. Remoção de nitrato de água potável com foco em métodos biológicos: uma revisão. **Environ Sci Pollut Res** 26, 1124–1141, 2019.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/C carbon Catalyst Preparation. University of Illinois, Chicago, 2004.

ROBY, K. F. Methyltestosterone, in **Reference Module in Biomedical Sciences**, 2019.

ROY, A. et al. Anionic clays: Trends in pillaring chemistry. In: Ocelli ML, Robson HE, editors. Synthesis of microporous materials. New York: Van Nostrand Reinhold; 1992. p.108-69.

ROUAHNA, N. et al. Zn-Al Layered Double Hydroxide: Synthesis, Characterization and Application for Orthophosphates Ions Adsorption in Aqueous Medium. **Mater. Res. Express** 7 045502, 2020.

ROUQUEROL, F. et al. Adsorption by Powders and Porous Solids; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014.

RUAN, Q. et al. Irradiation-Assisted Oriented Assembly of Ordered Monetite Nanosheets Stacking. **The Journal of Physical Chemistry B**, 113(4), 2009.

SALAK, A. et al. High-Power Ultrasonic Synthesis and Magnetic-Field-Assisted Arrangement of Nanosized Crystallites of Cobalt-Containing Layered Double Hydroxides. **Chem Engineering**, 3(3),62. 2019.

SALUTSKY, ML In: Wilson CL, Wilson DW (eds) Comprehensive analytical chemistry, Vol 1C. Elsevier, Amsterdam, p 450.,1962.

SAKR, A. A.-E. et al. Mg-Zn-Al LDH: Influence of intercalated anions on CO₂ removal from natural gas. **Applied Clay Science**, 160, 263–269. 2018.

SEPEHR, M. N. et al. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, 10(5), 611–623. 2017.

SANTOS, L.C. et al. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 2020.

SANTOS, S.G.E. et al. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar. **Powder Technol.**, 2020.

SÃO PAULO. Conselho Estadual de Recursos Hídricos, Câmara Técnica de Águas Subterrâneas. Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual / São Paulo. Conselho Estadual de Recursos Hídricos, Câmara Técnica de Águas Subterrâneas; Claudia Varnier (coord.). - São Paulo: SIMA / IG, 2019. 128p. (versão online) ISBN: 978-85-87235-25-1

SAOUD, K.M. et al. Microwave Assisted Preparation of Magnesium Hydroxide Nano-sheets. **Am. J. Nanomater.** 2014.

SARKAR, B. et al. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. **Science of The Total Environment**, 612, 561–581, 2018.

SASAI, R.; NORIMATSU, W.; MATSUMOTO, Y. Nitrate-ion-selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of Mg II and Fe III. **J. Hazard. Mater.**, 2012.

SCAPIM, L. C. M. et al. Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1182-1191, 28 set. 2017.

SCHOONHEYDT, R.A. et al. Pillared clays and pillared layered solids. **Pure Appl. Chem.** 71, 2367–2371, 1999.

SCHRECK, C.B. Elimination of methyltestosterone from intensive masculinization systems: Use of ultraviolet irradiation of water. PD/A CRSP seventeenth annual technical report, Oregon State University, Corvallis, Oregon, U.S.A. p.185-195., 2000.

SCHMELZER, J. W. P.; ABYZOV, A. S. How Do Crystals Nucleate and Grow: Ostwald's Rule of Stages and Beyond. **Thermal Physics and Thermal Analysis**, 195–211, 2017.

SEIDA, Y.; NAKANO, Y. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. **Water Res.**, 2000.

SEIDA, Y.; NAKANO, Y.; NAKAMURA, Y. Rapid removal of dilute lead from water by Pyroaurite-like compound. **Water Res.**, 2001.

SEKERKA, R. F. Equilibrium and growth shapes of crystals: how do they differ and why should we care? **Crystal Research and Technology**, 40(4-5), 291, 2005.

SEOK, H. K. et al. Shift of nitrate sources in groundwater due to intensive livestock farming on Jeju Island, South Korea: With emphasis on legacy effects on water management, **Water Research**, Volume 191, 2021, 116814, ISSN 0043-1354.

SHAN, R. et al. efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, 21, 561–568. 2015

SIDIROPOULOS, P. et al. Groundwater Nitrate Contamination Integrated Modeling for Climate and Water Resources Scenarios: The Case of Lake Karla Over-Exploited Aquifer. **Water**, 11(6), 1201, 2019.

SILVA, A.F; DUARTE, J. L.S.; MEILI, L. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern, **Separation and Purification Technology**, Volume 264, 118353, ISSN 1383-5866. 2021.

SILVA, V. A. G. et al. Determinação do hormônio 17-alfa-metiltestosterona em amostras de peixe. **Revista de Educação Continuada em Medicina Veterinária e Zootecnia do CRMV-SP**, v. 9, n. 3, p. 61-61, 2011.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5a. ed., Editora Guanabara Koogan S.A: Rio de Janeiro, 1994.

SING, K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure Appl. Chem.**, 1985.

SING, K.S.W.; WILLIAMS, R.T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. **Adsorpt. Sci. Technol.**, 2004.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, 18(8), 1024–1026. 1950.

SIRAJUDHEEN, P. et al. Effective removal of organic pollutants by adsorption onto chitosan supported graphene oxide-hydroxyapatite composite: A novel reusable adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, 114200, 2020.

SIREGAR, J. A.; NURLELY, SARI, Y. W. The Impact of Mg Concentration, Microwave Irradiation Time, and Sintering on Magnesium-Hydroxyapatite Synthesis. **Journal of Physics: Conference Series.**, 2020.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, p.678. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOLTANI, R. et al. Um método de síntese verde novo e fácil para preparar nanocompósito de LDH / MOF para remoção de Cd (II) e Pb (II). **Sci Rep** 11, 1609, 2021.

SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bull Mater Sci** 23, 453–460, 2000.

SOTILES, A. R.; WYPYCH, F. Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chemical Communications**, 2019.

SRILAKSHMI, C.; THIRUNAVUKKARASU, T. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution. **Inorganic Chemistry Communications** 100, 107–117, 2019.

SRIVASTAVA, S.; AGRAWAL, S.; MONDAL, M. Isotermas de biossorção e cinética na remoção de Cr (VI) usando casca de Lagerstroemia speciosa nativa e quimicamente modificada. **Ecological Engineering**. 85, 56-66. 2015.

STUCCHI, M.; CERRATO, G.; BIANCHI, C. L. Ultrasound to improve both synthesis and pollutants degradation based on metal nanoparticles supported on TiO₂. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2018.

SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, 28, 65–108, 1987.

SUN, X.; NEUPERGER, E.; DEY, S.K. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 1. Optimization and controlled synthesis of chloride-intercalated LDH. **J. Colloid Interface Sci.**, 2015.

SUSENO, D.N. et al. Residual impact of 17α -methyltestosterone and histopathological changes in sex-reversed Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Asian Pac J Reprod.** 2020.

SUSLICK, K. S., IN: K. S. SUSLICK (ED.), *Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects*, VCH Press: New York, 1988, p. 123.

SZABADOS, M. et al. Structural reconstruction of mechanochemically disordered CaFe-layered double hydroxide. **Appl. Clay Sci.**, 2019.

TABASSUM, S.; ZHANG, Z. A combined treatment method of Novel Mass Bio System and Ion exchange for the removal of ammonia nitrogen from micro-polluted water bodies. **Chemical Engineering Journal**, 122217, 2019.

TAMMARO, L. et al. Nanohybrids for controlled antibiotic release in topical applications. *Int. J. Antimicrob. Ag.*, 29, 417, 2007.

THAKUR, K.; KANDASUBRAMANIAN, B. Graphene and Graphene Oxide-Based Composites for Removal of Organic Pollutants: A Review. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2019.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quim. Nova.**, 2001.

TEZUKA, S. et al. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms. **Green Chem.**, 2004.

TEWES, F. et al. Formulação de complexos rifampicina-ciclodextrina para nebulização pulmonar. **J. Controle.** 129, 93-99. 2008.

THEISS, F.L.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. Iodide removal using LDH technology. **Chem. Eng. J.**, 2016.

TORRES, M. J. A. et al. Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model. **Environmental Pollution**, 115445. (2020).

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671– 2682, 2016.

TRONTO, J. et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 65, 475, 2004.

TRUJILLO, B. N. J. Bayesian Model Inference. **Brain Mapping**, 535–539. 2015.

VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies. **Bior. Techn.** 100(7), 2189, 2009.

WANG, J. et al. Arsenic removal from water/wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents, a critical review. **RSC Adv.**, 2018.

WANG, Z. et al. Study on Simultaneous Removal of Dye and Heavy Metal Ions by NiAl-Layered Double Hydroxide Films. **ACS Omega**, 5(34), 21805–21814. 2020.

WANG, Y. et al. In Situ Growth of Highly Active MgAl Layered Double Hydroxide on η -Al₂O₃ for Catalytic Hydrolysis of Urea in Wastewater. **Catal. Letters.**, 2018.

WEBER, W. J.; MCGINLEY, P. M.; KATZ, L. E. The Nature and Effects of Sorption Processes in Subsurface Systems. **Transport Processes in Porous Media**, 541–582. 1991

WENK, H. R. Preferred orientation patterns in deformed quartzites. In: *Reviews in Mineralogy*. Editores :P. J. Heaney, C. T. Prewitt e G. V. Gibbs. Mineralogical Society of America, vol. 29, p. 177-208,1994.

WILD, L. M.; MAYER, B.; EINSIEDL, F. Decadal delays in groundwater recovery from nitrate contamination caused by low O₂ reduction rates. **Water Resources Research**, 54, 9996–10,012. 2018.

World Health Organization. **Water safety and quality**. Disponível em www.who.int/water_sanitation_health/sanitation-waste/en/ Acesso em 29 de julho de 2020.

WHO. World Health Organization. Treatment of Tuberculosis: Guidelines for National Programmes. Geneva: World Health Organization; 2003.

WU, T.; MAO, L.; WANG, H. Adsorption of fluoride on Mg/Fe layered double hydroxides material prepared via hydrothermal process. **RSC Advances**, 5(30), 23246–23254. 2015.

XAVIER, C. S. et al. A new processing method of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powders: Photoluminescence and growth mechanism. **Solid State Sciences**, 11(12), 2173–2179, 2009.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. **Appl. Clay Sci.** 48, 92-96, 2010.

XU, Z. P. et al. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 326(2), 522–529. 2008.

XU, Z. P. et al. Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110(34), 16923–16929. 2006.

XUE, L. et al. High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, 2016.

XUE, X.; ZHANG, H.; ZHANG, S. Preparation of MgAl LDHs Intercalated with Amines and Effect on Thermal Behavior for Poly (vinyl chloride). **Adv. Mater. Phys. Chem.**, 2014.

YANG, Z. et al. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **RSC Advances**, 6(83), 79415–79436. 2016.

YAZDANI, P. et al. Layered double hydroxide nanoparticles as an appealing nanoparticle in gene/plasmid and drug delivery system in C_2C_{12} myoblast cells. **Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.**, 2019.

YE, S et al. Da-KGM based GO-reinforced FMBO-loaded aerogels for efficient arsenic removal in aqueous solution. **Int J Biol Macromol**; 94:527–34, 2017.

YE, R. W.; THOMAS, S. M. Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 307–312, 2001.

YOKO, A. et al. Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles, in: Nanoparticle Technology Handbook, 2018.

YU, G. et al. The analysis of groundwater nitrate pollution and health risk assessment in rural areas of Yantai, China. **BMC Public Health** 20, 437. 2020.

YU, W. et al. Specific Ion Effects on the Colloidal Stability of Layered Double Hydroxide Single-layer Nanosheets. *Langmuir*. 2020.

ZAWRAH, M.F. et al. Synthesis, characterization and sinterability of pure and Ni-doped nano layered double hydroxides from aluminum dross. **Ceram. Int.**, 2019.

ZENDEHBAD, M. et al. Source identification of nitrate contamination in the urban aquifer of Mashhad, Iran. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, 25, 100618. 2019.

ZHANG, H.; QI, R.; DUAN, X. Studies on structures and properties of MgAl and MgFe Layered Double Hydroxides. **Chinese J. Inorg. Chem.** 8:833-838., 2002

ZHANG, W. et al. Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using MgAlCO₃ layered double hydroxide. **Appl. Clay Sci.** 174, 100–109, 2019.

ZHANG, H. et al. Occurrence, removal, and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian, China. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 24 (2017) 16478–16487.

ZHANG, Y. et al. Nucleation- controlled growth of superior lead-free perovskite Cs₃Bi₂I₉ single-crystals for high- performance X-ray detection. **Nature Communications**, 11(1), 2020.

ZHAO, S. et al. One-pot formation of magnetic layered double hydroxide based on electrostatic self-assembly to remove Cr(VI) from wastewater. **Applied Clay Science**, 182, 105297. 2019.

ZHAO, Y.; XIAO, F.; JIAO, Q. Hydrothermal synthesis of Ni/Al layered double hydroxide nanorods. *J. Nanotechnol.*, 2011.

ZHOU, H. et al. Selective nitrate removal from aqueous solutions by a hydrotalcite-like absorbent FeMgMn-LDH. *Sci Rep* **10**, 16126. 2020.

ZHU, Y.-J.; CHEN, F. *Chem. Rev.* 2014, 114, 6462. 132.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A.; M.; MENEGUZZI, Á. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 21(1), 29–42, 2016

APÊNDICES

Apêndice A – Dados dos rendimentos dos materiais de HDLs MgFe-Cl obtidos por diferentes métodos.

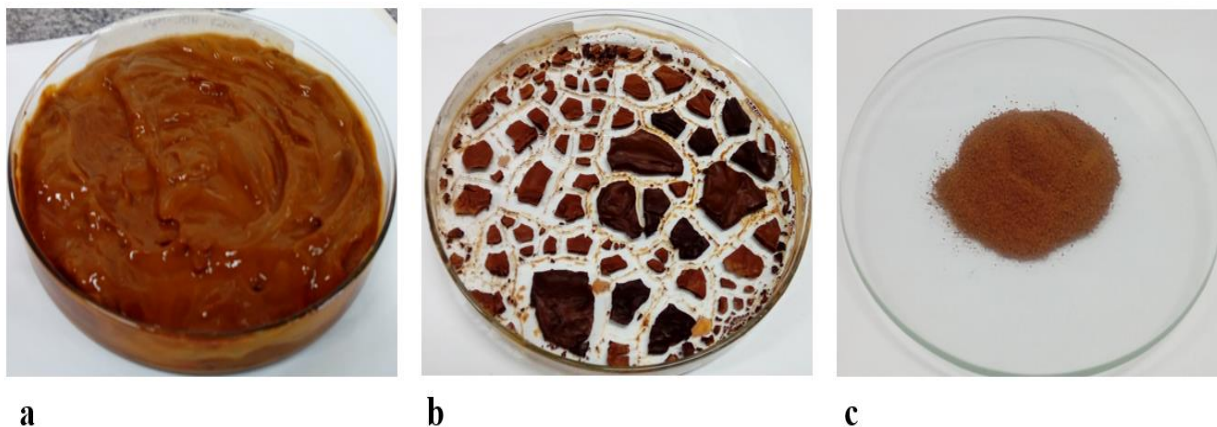
Tabela 19 - Valores dos rendimentos dos HDLs MgFe-Cl sintetizados

Materiais	Razão Molar	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)
CV	2:1	50,61	17,65	34,87
CC	2:1	50,60	17,63	34,24
HC	2:1	7,3	2,25	30,82
HCG	2:1	7,3	2,14	29,31
CCH	2:1	7,3	2,21	30,27
UHC	2:1	7,3	2,23	30,54
MHC	2:1	7,3	2,00	27,40

Fonte: A autora (2022).

Apêndice B - Principais etapas para formação do MgFe/HDL: (a) após lavagem, (b) após secagem e (c) após moagem.

Figura 35 - Principais etapas de formação do HDL/MgFe-Cl: (a) após lavagem, (b) após secagem e (c) após moagem.



Fonte: A autora (2022).

Apêndice C – Dados estatísticos de análise da variância (ANOVA).

Tabela 20 - Análise de variância ANOVA de fator único, comparando os métodos de síntese para remoção do nitrato rifampicina e o hormônio

Nitrato					
Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Níveis	Média das somas (MQ)	F	p valor
Regressão	12768.45	6	2128.075	57.11	1.36E-08
Resíduos	484.3885	13	37.26065	321	
Total	13252.84	19			
Rifampicina					
Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Níveis	Média das somas (MQ)	F	p valor
Regressão	1576.244	6	262.7074	27.38	1.17587E-06
Resíduos	124.712	13	9.593233	46	
Total	1700.956	19			
17 α -metiltestosterona					
Variação	Soma dos quadrados (SQ)	Níveis	Média das somas (MQ)	F	p valor
Regressão	6	10.42657	4.174973	4.174	0.033563
Resíduos	8	2.497398		973	
Total	14				

Fonte: A autora (2022).

Apêndice D – Dados estatístico pela análise do teste Tukey.

Tabela 21 - Teste de Tukey para os diferentes métodos de síntese na remoção da Rifampicina

Métodos	CV	CC	HC	HCG	CCH	UHC	MHC
CV		0.006619	0.898	0.002413	0.01324	0.000179	0.00018
CC	6.541		0.04891	0.995	0.9995	0.002333	0.005291
HC	1.637	4.904		0.01681	0.0968	0.000183	0.000191
HCG	7.412	0.8712	5.775		0.9403	0.006405	0.01519
CCH	5.97	0.5709	4.33	1.442		0.001261	0.002734
UHC	13.98	7.44	12.34	6.568	8.01		0.9984
MHC	13.27	6.729	11.63	5.858	7.3	0.7107	

Fonte: A autora (2022).