

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS: PERSPECTIVAS DE APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Amanda Paulina Bezerra da Silva

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões Tabuleiro do Martins 57072-970 - Maceió-AL Amanda Paulina Bezerra da Silva

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS: PERSPECTIVAS DE APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia PPGQB da Universidade Federal de Alagoas -UFAL, como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Wander Gustavo Botero Coorientador: Prof. Dr Oseas Santos Silva

Maceió - AL 2024

Catalogação na fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos - CRB-4 - 2062





UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins 57072-970, Maceió-AL, Brasil Fone: (82) 3214-1144 Email: ppgqb@iqb.ufal.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda AMANDA PAULINA BEZERRA DA SILVA, intitulada: "Hidróxidos duplos lamelares com substâncias húmicas: perspectivas de aplicações ambientais e agrícolas", apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 8 de julho de 2024, às 14h, por meio de videoconferência.

Maceió, 08 de julho de 2024.



Lembre da minha ordem: "Seja forte e corajoso! Não desanime, nem tenha medo, porque eu, o Senhor, seu Deus, estarei com você em qualquer lugar para onde você for!" (Josué 1:9)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível. Obrigada Senhor por ter me sustentado em várias fases dessa jornada, por ser meu refúgio na hora da angústia. "*Confio em Deus e o louvo pelo que Ele tem me prometido; confio Nele e não terei medo de nada*". Salmos 56: 4.

Ao meu querido esposo, Antônio Rodrigues, sem você certamente tudo seria mais difícil. Obrigada por estar comigo, me consolar, me amar e quando preciso me mostrar a hora de seguir. Seu valioso e incansável apoio foi definitivo em todos os momentos para a realização desse sonho.

Aos meus pais Jailson Francisco e Nadja Bezerra por acreditar que eu seria capaz, por sempre me incentivarem e por não medirem esforços para que eu conseguisse realizar todos os meus objetivos durante a minha vida.

Ao meu orientador Prof^o. Dr. Wander Gustavo Botero, minha gratidão pela confiança, amizade e oportunidade de trabalhar na pesquisa, desde a iniciação científica.

Ao meu coorientador e amigo Prof^o Dr. Oseas Santos Silva pela ajuda e colaboração não só nesse trabalho, mas na minha vida acadêmica. Obrigada por me incentivar, puxar na minha orelha e direcionar nos momentos de desespero, rsrs.

Aos técnicos da UFAL – Campus Arapiraca, Sivaldo Soares e Adeildo Júnior por não medirem esforços para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos pela contribuição.

À Universidade Federal de Alagoas, a FAPEAL pela bolsa concedida e ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, pela oportunidade de aperfeiçoamento oferecida. Ao Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA), ao Laboratório de Química de Solo, ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GcaR), ao LINQa da UFAL e ao LABMULTI da UFBA pela contribuição e parceria nesse projeto.

A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A busca por métodos alternativos para a remoção de contaminantes por meio do processo de adsorção vêm sendo intensamente estudados nos últimos anos. As espécies fosfatadas podem afetar os ecossistemas aquáticos, pois o excesso deste nutriente pode causar eutrofização, gerando impactos ambientais. Além disso, devido aos efeitos preiudiciais dos metais potencialmente tóxicos e resíduos orgânicos ao ambiente e à saúde humana, torna-se necessário o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias eficazes para a remoção dessas espécies de águas residuais com o objetivo de diminuir o impacto do descarte dessas matrizes no ambiente. Os hidróxidos duplos lamelares têm se mostrado promissores nesse quesito e as substâncias húmicas (principal componente da matéria orgânica natural) apresentam forte influência na disponibilidade de contaminantes no ambiente. Neste contexto, foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares intercalados com três tipos de materiais, substâncias húmicas, nitrato e carbonato visando a aplicação como adsorventes de fosfatos, contaminantes orgânicos e metais potencialmente tóxicos presentes no ambiente. A caracterização dos materiais, realizadas por difração de raios X mostrou a presença de picos característicos de hidróxidos duplos lamelares e a análise termogravimétrica mostrou o comportamento de decomposição da estrutura lamelar, confirmando a estrutura dos hidróxidos duplos lamelares. A capacidade de adsorção atingiu o equilíbrio em aproximadamente 30 min, sendo mais eficiente para hidróxidos duplos lamelares com NO₃. A capacidade máxima de adsorção dos íons fosfato apresentou resultados de 35,03 e 44,20 mg g⁻¹ para hidróxidos duplos lamelares com substâncias húmicas e hidróxidos duplos lamelares com NO₃ respectivamente. A capacidade de complexação mostrou que a influência do pH está diretamente relacionada a complexação, sendo maior para hidróxidos duplos lamelares com substâncias húmicas em pH 6,5. Quanto ao estudo de adsorção, a isoterma para o metal Pb se ajustou melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem e para o Zn, obteve-se ajuste tanto ao modelo de pseudoprimeira ordem quanto para o modelo de pseu-do-segunda ordem, sugerindo que a adsorção pode ocorrer com formação de multicamadas, rápida e reversível. Assim, materiais nanoestruturados com substâncias húmicas são promissores para uso na remediação de contaminantes e a adsorção pode ser uma técnica rápida e eficiente para uso em água.

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar, Substâncias Húmicas, Fosfato, Adsorção.

ABSTRACT

The search for alternative methods for the removal of contaminants through the adsorption process has been intensively studied in recent years. Phosphate species can affect aquatic ecosystems, since excess of this nutrient can cause eutrophication, generating environmental impacts. In addition, due to the harmful effects of potentially toxic metals and organic residues on the environment and human health, it is necessary to develop and improve effective technologies for the removal of these species from wastewater in order to reduce the impact of the disposal of these matrices on the environment. Layered double hydroxides have shown promise in this regard, and humic substances (the main component of natural organic matter) have a strong influence on the availability of contaminants in the environment. In this context, layered double hydroxides intercalated with three types of materials, humic substances, nitrate and carbonate, were synthesized with the aim of applying them as adsorbents of phosphates, organic contaminants and potentially toxic metals present in the environment. The characterization of the materials, performed by X-ray diffraction, showed the presence of characteristic peaks of layered double hydroxides and the thermogravimetric analysis showed the decomposition behavior of the layered structure, confirming the structure of layered double hydroxides. The adsorption capacity reached equilibrium in approximately 30 min, being more efficient for layered double hydroxides with NO3. The maximum adsorption capacity of phosphate ions presented results of 35.03 and 44.20 mg g-1 for layered double hydroxides with humic substances and layered double hydroxides with NO3, respectively. The complexation capacity showed that the influence of pH is directly related to complexation, being greater for layered double hydroxides with humic substances at pH 6.5. Regarding the adsorption study, the isotherm for Pb metal fitted best to the pseudo-first order model and for Zn, it was found to fit both the pseudofirst order and the pseudo-second order models, suggesting that adsorption can occur with rapid and reversible multilayer formation. Thus, nanostructured materials with humic substances are promising for use in contaminant remediation and adsorption can be a fast and efficient technique for use in water.

Keywords: Lamellar Double Hydroxide, Humic Substances, Phosphate, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura da brucita
Figura 2 - Representação da estrutura de um HDL 19
Figura 3 - Representação esquemática da propriedade de efeito memória do HDL23
Figura 4 - Intervalos de pHs ótimos para síntese de HDLs de diferentes combinações de cátions24
Figura 5 - Esquema de fracionamento químico das substâncias húmicas 28
Figura 6 - Estrutura proposta para substâncias húmicas
Figura 7 - Hipótese da interação substâncias húmicas com HDL
Figura 8 - Esquema do processo de síntese dos HDLs
Figura 9 - Processo da síntese do HDL com substâncias húmicas de turfa 35
Figura 10 - Processo da síntese do HDL com nitrato
Figura 11 - Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial utilizado para determinação da capacidade de complexação
Figura 12 - Caracterização de TGA/DTG em função da temperatura: A) HDL- SH B) HDL-NO ₃ C) HDL-CO ₃ 43
Figura 13 - Difração de raios X em pó para amostras de HDL-NO ₃ , HDL-SH e HDL-CO ₃ . (Mg ₄ Al ₂ (OH)PDF#6296) - Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica
Figura 14 - Micrografias dos HDLs sintetizados46
Figura 15 - Efeito do tempo de contato nas diferentes concentrações de íons fosfato: A) HDL-SH; B) HDL-NO3

Figura 16 - Curva de capacidade de complexação para HDL-SH e HDL-NO ₃ com íons fosfato utilizando a técnica de ultrafiltração tangencial em pH 6,5 e
8,0
Figura 17 – Isotermas de adsorção do Pb e Zn para HDL-SH, HDL-NO ₃ e HDL- CO ₃ 54
Figura 18 - Curva de capacidade de complexação máxima para HDL-SH, HDL- NO ₃ e SH com bentazona utilizando a técnica de UF-FT57

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 - Capacidade de adsorção de alguns adsorventes relatados na literaturaem comparação com este trabalho.50

Tabela 4 – Capacidades de complexação de diferentes materiais por diferentesespécies químicas58

ABREVIATURAS

- AF Ácido Fúlvico
- AH Ácido Húmico
- CC Capacidade de Complexação
- CTA Capacidade de Troca Aniônica
- CTC Capacidade de Troca Catiônica
- DRX Difração de Raio-X
- DTG Análise Termogravimétrica Diferencial
- FAO Food and Agriculture Organization

FTIR - Espectroscopia de Infravermelhos (IR) com transformadas de Fourier Fourier

- HDL Hidróxido Duplo Lamelar
- HDL-NO3 Hidróxido Duplo Lamelar-Nitrato
- HDL-SH Hidróxido Duplo Lamelar-Substâncias húmicas
- HPLC Cromatografia líquida de alta eficiência
- HU Humina
- MET Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MOS Matéria Orgânica de Solo
- pH Potencial Hidrogeniônico
- SH Substâncias Húmicas
- TG Termogravimétrica
- UF-FT Ultra Filtração em Fluxo Tangencial
- UV-vis Espectroscopia ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	. INTRODUÇÃO	. 16
2	. REFERENCIAL TEÓRICO	. 18
	2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares	. 18
	2.2 Ânion interlamelar	. 21
	2.3 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	. 22
	2.4 Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares	. 24
	2.4.1 Estabilidade térmica	. 25
	2.4.2 Propriedades morfológicas	. 25
	2.4.3 Capacidade de troca iônica	. 26
	2.5 Matéria orgânica e substâncias húmicas	. 27
	2.6 Substâncias Húmicas	. 28
	2.7 O uso de HDLs na remoção de contaminantes e a importância da	
	matéria orgânica	. 31
3	OBJETIVOS	. 33
	3.1 GERAL	. 33
	3.2 ESPECIFICOS	. 33
4	. EXPERIMENTAL	. 34
	4.1 Reagentes e Soluções	. 34
	4.2 Síntese dos HDL intercalado com substâncias húmicas, nitrato e carbonato	. 34
	4.3 Caracterização dos materiais	. 36
	4.3.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	
	(TG/DTG)	. 36
	4.3.2 Difração de Raio-X (DRX)	. 37
	4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	. 37
	4.4 Estudo cinético de adsorção do HDL-SH e HDL-NO ₃ com íon fosfa	to . 37
	4.5 Estudo de complexação com íons fosfato e contaminante orgânico (bontazona)	0 28
	4 6 Determinação da bontazona por HPLC	. 50 20
	4.7 Estudo de adsorcão com metais notoncialmente tóvicos (Ph o 7n)	<u>د</u> د . ۸۵
	4.7 ± 3000 de ausorção com metais potencialmente toxicos (PD e 211)	40 10
F		. +U 12
J	51 Caractorização dos UDI s	. 42 12
	V.I VAIAUUTILAYAU UVƏ IIDLƏ	. 44

5.1.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG)	. 42
5.1.2 Difração de Raio-X (DRX)	. 44
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	. 46
5.2 Estudos de adsorção de fósforo	. 47
5.3 Capacidade de complexação do HDL intercalado com substâncias húmicas e nitrato por fosfato	; . 51
5.4 Estudos de adsorção com Zn e Pb	. 53
5.5 Estudo de complexação com bentazona	. 56
6. CONCLUSÃO	. 61
REFERÊNCIAS	. 63

1. INTRODUÇÃO

Em 2022 a população mundial atingiu o número de 8 bilhões de habitantes е estima-se que até 2037 esse número cheque а 9 bilhões (HTTPS://NEWS.UN.ORG/PT/STORY/2022/11/1805342ONU). Como consequência desse crescimento, destaca-se o aumento de problemas ambientais e desafios significativos relacionados ao aumento da demanda alimentícia da população mundial. Buscando suprir essa grande demanda por alimentos, a dependência excessiva de fertilizantes químicos prejudica tanto a ecologia ambiental quanto a saúde humana. O uso indiscriminado de fertilizantes químicos apresenta grande ameaça à natureza por poluir o ar, a água e o solo (SAVCI 2015; JARIWALA, et al., 2022)

Dentre os nutrientes aplicados no solo, a baixa disponibilidade de fósforo é realidade em grande parte dos solos brasileiros. Calcula-se que 5,7 bilhões de hectares de solo em todo o mundo são deficientes desse elemento (NIU et al., 2013). Por isso, a adubação fosfatada é necessária para aumentar os níveis de P no solo, uma vez que esse nutriente tem papel fundamental no processo de metabolismo das plantas, por desempenhar a função de armazenamento e transferência de energia da célula, na respiração e na fotossíntese, processo fundamental e relacionado com a produtividade. Em contrapartida, existe uma preocupação a longo prazo, visto que as reservas de minério fosfatado de alta qualidade são limitadas (LYNCH, 2011; WELLMER; SCHOLZ, 2015).

Uma alternativa para esse problema tem sido o uso de adubos orgânicos, pois proporcionam melhorias nos atributos físicos, químicos e biológicos do solo contribuindo para o crescimento das plantas (DAS et al., 2021; SACCO et al., 2015). No entanto, os fertilizantes orgânicos, como estercos e, ou composto, comumente utilizados em sistemas orgânicos apresentam baixos concentrações de nutrientes, inclusive fósforo, fato que implica no uso de elevados volumes, onerando os custos com transporte e aplicação (ARRUDA et al., 2011).

Além da sua ação como macronutriente essencial em culturas agrícolas, uma vez no ambiente em concentrações elevadas, torna-o um agente poluidor em águas naturais, atuando na proliferação de algas, eutrofização, diminuição do oxigênio dissolvido nessas águas e produção de toxinas. Além disso, há um forte interesse na descontaminação do meio ambiente gerada pelo descarte da água residuária industrial a fim de diminuir a quantidade dos metais potencialmente tóxicos, uma vez que não podem ser degradados por meio de formas químicas ou biológicas na natureza (LI, M. et al., 2014). A remediação de solo e água contaminados com metais tóxicos sempre foi um tema bastante discutido na ciência e tecnologia ambiental. Muitas tecnologias foram estabelecidas para o tratamento de águas residuais contendo metais tóxicos.

Nesse sentido, a busca por métodos de adsorção para remoção de fosfato em águas tem sido objeto de estudo de diferentes pesquisadores (FU et al., 2018, KUMAR et al., 2019; SILVA, 2022; BEZERRA, 2021). A remoção por adsorção de fosfato é particularmente atraente e a possibilidade de ser associada a recuperação e posterior reutilização do fosfato removido em ambientes agrícolas, faz com que seja ainda mais interessante do ponto de vista ambiental, social e econômico.

Os Hidróxidos Duplos Lamerares (HDL), tem despertado grande interesse na agricultura e na ciência ambiental devido à sua grande capacidade de troca aniônica e afinidade com o fosfato e outros ânions multivalentes.

As substâncias húmicas são os principais constituintes da matéria orgânica e possuem uma característica interessante de se ligar a metais catiônicos e formar complexos tornando-a útil em várias aplicações, como por exemplo, no transporte de micronutrientes do solo para as plantas.

O número de estudos envolvendo a utilização de compostos lamelares tem aumentado e avanços significativos têm sido feitos no desenvolvimento e aplicação de materiais à base de HDL na adsorção de fosfato.

Assim, este trabalho teve por objetivo sintetizar HDLs com substâncias húmicas, nitrato e carbonato pelo método de co-precipitação a pH constante, visando a aplicação dos mesmos como adsorventes de fosfatos, contaminantes orgânicos e metais potencialmente tóxicos presentes no solo e ambientes aquáticos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) fazem parte da classe de compostos nanoestruturados das argilas aniônicas. A estrutura e as propriedades dos HDLs foram demonstradas pela primeira vez por Allmann (1968) e Taylor (1969) através da difração de raios-X em pó.

A descoberta dessas argilas aniônicas foi marcada por um relato em 1842 na Suécia, descrevendo um mineral facilmente macerável em um pó branco e fino, denominado hidrotalcita (ZHAO, et al; 2012).

Devido as suas camadas de hidróxidos duplos com ânions interlamelares, o HDL dispõe de uma grande versatilidade e uma elevada capacidade de modificação da sua composição, gerando diversas possibilidades de combinações químicas nas camadas lamelares quanto ao ânion intercalado e a quantidade de água na estrutura do composto.

Em aplicações ambientais, entretanto, os HDLs devem consistir em componentes ecologicamente corretos, o que limita a combinação adequada de cátions metálicos a Mg, Ca, Al, Zn ou Fe (KEYIKOGLU et al., 2022).

O termo hidróxido duplo não significa que o material seja formado apenas por dois cátions metálicos, mas formado por cátions com duas valências diferentes na mesma lamela, tipicamente divalentes e trivalentes, apesar de existirem trabalhos utilizando-se cátions de outras valências também. Sendo assim, existe uma vasta possibilidade de combinações.

As estruturas dos compostos de HDL consistem em lamelas do tipo brucita (Mg(OH)₂) carregadas positivamente. As lamelas de brucita (Figura 1) são neutras, com cátions de magnésio localizadas no interior dos octaedros e com ânions de hidroxila em seus vértices, mantendo-se empilhadas através das ligações de hidrogênio. Quando certa quantidade de cátions divalentes dessa lamela M²⁺ (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes M³⁺ (Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Mn³⁺), gera-se uma lamela carregada positivamente (CREPALDI E VALIM, 1998).

Dessa forma, a fim de estabilizar essas lamelas, ânions hidratados, que podem ser inorgânicos ou orgânicos, são intercalados entre as lamelas (Figura

2), promovendo um empilhamento das camadas de hidróxidos. Assim, além das ligações de hidrogênio, essas lamelas também permanecem ligadas por meio das atrações eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions interlamelares.

Figura 1 - Representação da estrutura da brucita.



Fonte: adaptado de Crepaldi e Valim (1998).

Figura 2 - Representação da estrutura de um HDL.



Fonte: Adaptado de Crepaldi e Valim (1998)

Sua composição geral pode ser representada pela seguinte fórmula:

$$[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} n H_2 O$$

Onde M^{2+} e M^{3+} são, respectivamente, cátions metálicos divalentes e trivalentes, A⁻ é o ânion interlamelar e x é a razão molar que pode variar entre 0,1 e 0,5.

Quanto mais fraca a interação do ânion com a camada do HDL, maior será a facilidade de troca. Entretanto os ânions inorgânicos seguem uma ordem de interação:

$$CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$$

Pela sequência, os ânions carbonato não favorecem a troca iônica, já que tornam as lamelas mais estáveis, ao contrário dos nitratos e ou cloretos. Em resumo, independente do processo de síntese é importante levar em consideração a escolha do sal metálico que deve ter um contra-íon com menor interação que a espécie a ser intercalada (CREPALDI E VALIM, 1998).

De maneira geral, quanto maior a densidade da carga do ânion maior será sua interação com as lamelas, possuindo maior tendência de ser intercalado. Quando tratamos de ânions mais complexos, como os ânions orgânicos, as interações que ocorrem entre eles, são muito relevantes.

Os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica e, consequentemente devem possuir um raio iônico dentro de um intervalo, considerado por muitos pesquisadores entre 0,50 a 0,74 Å (SANTOS, 2017). Alguns cátions maiores podem fazer parte da estrutura, porém o ambiente octaédrico se torna instável, podendo resultar em uma coordenação 6+1, onde os cátions ficam fora do plano médio das camadas. Da mesma forma, cátions muito pequenos não podem fazer parte da estrutura, por apresentarem apenas coordenação tetraédrica (MELO et al., 2016).

A razão entre os cátions divalentes e trivalentes (M²⁺:M³⁺) também influencia nas propriedades dos HDL, pois as cargas positivas das lamelas são dadas pela quantidade do cátion trivalente. Dessa forma, quanto menor a razão, maior a densidade de cargas e maior a quantidade de ânions que serão intercalados para manter a sua neutralidade. Entretanto, é necessário que haja certa distância entre os ânions no espaço interlamelar para que sejam formados poros e favoreçam a formação de maior área interna, que tem fundamental importância em várias aplicações (THEISS et al., 2016).

2.2 Ânion interlamelar

Uma das principais características do HDL é que, na maioria dos casos, apenas ocorre uma ligação fraca entre os íons interlamelares ou moléculas com a estrutura do hospedeiro. Uma grande variedade de espécies aniônicas pode ser localizada entre as camadas durante a formação da estrutura lamelar ou por troca aniônica posterior. Um grande número de ânions, incluindo ânions inorgânicos e orgânicos, bem como biomoléculas de grande porte podem ocupar as regiões intercamadas do HDL (URBANOWSKA et al., 2018).

Em relação ao tamanho e carga dessas espécies interlamelares, o espaçamento basal das camadas é dramaticamente alterado. No entanto, a estrutura dos domínios interlamelares é mais difícil de caracterizar do que as camadas principais. Os ânions se orientam de forma a maximizar sua interação com as camadas de hidróxido carregadas positivamente. No HDL puro, os ânions CO₃²⁻ ficam paralelos às camadas de hidróxido para garantir a interação entre os átomos de oxigênio e a camada, formando ligações de hidrogênio (VREYSEN et al. 2008).

Os ânions orgânicos sempre interagem por meio de seus grupos aniônicos sendo fortemente ligados por hidrogênio à superfície dos grupos hidroxila, enquanto suas cadeiras de hidrocarbonetos hidrofóbicos são empurradas para longe das superfícies da camada hidrofílica, adotando uma conformação de menor energia (FERNON et al., 1994).

A troca aniônica com o ânion presente na intercamada ou atração eletrostática na superfície do HDL é responsável pela principal ligação entre o componente e a matriz HDL. No entanto, pouca atenção tem sido dada ao processo de coagulação ocorrido durante a preparação de HDL (ZOU et al., 2016).

As matérias primas para a síntese são comumente divalentes (Zn²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺) e sais de metais trivalentes (Al³⁺, Fe³⁺), alguns dos quais são coagulantes amplamente utilizados na purificação de água; portanto, a hidrólise e a precipitação da reação destes sais podem ser, aproximadamente, descrito como um processo de coagulação, especialmente quando o ânion é uma macromolécula orgânica (LIN et al., 2014; JUNG et al., 2005).

2.3 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais relativamente fáceis de obter em escala laboratorial ou industrial por serem economicamente viável, sendo também raramente encontrados na natureza em depósitos salinos (ZHANG et al., 2015). São minerais pouco abundantes na natureza, sendo o mais comum a hidrotalcita, que é um hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio, contendo carbonato intercalado em seu domínio interlamelar (LI et al., 2014). Os métodos de síntese podem ser escolhidos em função da composição e classificados em métodos diretos e indiretos.

A fim de obter compostos lamelares mais cristalinos e puros, o método de síntese implica diretamente no produto final, pois fatores como pH, concentração de sais metálicos, proporções de reagente e tempo de reação, precisam ser controladas (MILAGRES, 2015).

No método de síntese indireta o processo se dá por meio de um HDL previamente preparado por um método direto e tem seu ânion interlamelar substituído. Nos métodos indiretos são mais comumente utilizados a troca aniônica, troca aniônica com ataque ácido e reconstrução do precursor calcinado.

Os métodos indiretos são particularmente úteis na intercalação de ânions que apresentam tendência a formar sais pouco solúveis ou complexar com os cátions di ou trivalentes, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável no intervalo de pH ideal para a precipitação do HDL (FREITAS, 2017).

Outro método importante da síntese indireta é a reconstrução do precursor calcinado, que utiliza o "efeito memória" dos HDLs. Estes métodos indiretos de síntese são particularmente importantes quando existem restrições para intercalação de certos ânions, por exemplo, a formação de sais pouco solúveis com os cátions metálicos ou instabilidade destes no intervalo de pH da síntese (THEISS et al., 2016).

Uma interessante propriedade dos HDL é o "efeito memória". De acordo com Trujillano et al. (2006), o termo usado nesta propriedade mostra a capacidade de regeneração (Figura 3) que os HDL possuem a partir do processo de exposição de altas temperaturas (400 a 550 °C), promovendo a perda de água, desidroxilação das lamelas e decomposição parcial ou total do ânion interlamelar, formando óxidos mistos, que retornam a composição original da estrutura do HDL em contato com soluções aquosas.



Figura 3 - Representação esquemática da propriedade de efeito memória do HDL

Fonte: TICHIT et al., 2003.

Além do efeito de regeneração, o efeito memória promove uma propriedade de reciclagem, onde sua utilização pode chegar até quatro vezes apresentando uma redução de apenas 10% na sua eficácia (CAIADO et al., 2020). Estudos realizados indicaram que esses compostos com íons voláteis em sua estrutura podem apresentar ainda maior rendimento, chegando a um ciclo de reciclagem (regeneração/reutilização) de até seis vezes. Essas propriedades são de grande importância em pesquisas aplicadas na área de adsorção e sorção (CREPALDI et al., 1998)

No método de síntese direta, os HDLs são obtidos a partir de sais, óxidos e/ou alcoóxidos sendo os mais comumente utilizados os de coprecipitação, método sal-óxido, método hidrotermal, método da uréia e método Sol-Gel (SANTOS, 2017).

Um dos principais métodos utilizados é o de síntese direta por coprecipitação a pH constante, que fornece bons resultados para compostos com lamelas idênticas e diferentes espécies interlamelares. Neste método, uma solução contendo sais dos cátions é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Para manter o pH constante uma solução básica é adicionada. Neste caso, é necessário selecionar valores ótimos de pH para precipitação conjunta dos cátions, obtendo-se materiais bem ordenados e puros (Figura 4).

Além do pH, outras variáveis devem ser levadas em consideração, como a temperatura, a concentração das soluções e a velocidade de adição, além das características dos cátions e ânions e as propriedades desejadas no material.



Figura 4 - Intervalos de pHs ótimos para síntese de HDLs de diferentes combinações de cátions.

Fonte: De Roy et al., 1992

Para este trabalho o método utilizado foi o de coprecipitação a pH constante. Uma das vantagens significativas desse método é a capacidade de preparar HDLs diretamente com uma ampla variedade de espécies intercalares.

Os compostos do tipo hidrotalcita possuem capacidades de troca por ânions orgânicos e inorgânicos, devido à sua carga estrutural positiva. A hidrotalcita contendo carbonato como ânion interlamelar é decomposta como material de suporte muito interessante para intercalação de moléculas orgânicas (HARAKETI et al., 2016).

2.4 Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Devido às diferentes composições e aos diferentes métodos de síntese, os HDL apresentam várias propriedades, interessantes para diversas aplicações como na ciência de materiais, tratamento de águas residuais, trocador de íons, retardador de chama livre de halogênio, antiácidos, estabilizadores para polímeros, produtos farmacêuticos e agrícolas, materiais eletro-fotoativos, catalisadores / precursores de catalisadores, etc (LI et al., 2018).

2.4.1 Estabilidade térmica

A decomposição de HDLs pode ser caracterizada por três transições endotérmicas e é determinada por meio da análise termogravimétrica. A primeira transição corresponde a perda da água de hidratação em um intervalo que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C. De 200 °C até cerca de 450 °C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um oxi-hidróxido duplo. De 450 °C até cerca de 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas, formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar (CREPALDI e VALIM, 1998; VACCARI, 1998; FORANO et al., 2006).

A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela, isto é, os tipos de cátions. Entretanto, é observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar esta decomposição. Este fato é atribuído ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion (MAIA, 2019).

2.4.2 Propriedades morfológicas

Propriedades físicas como morfologia, área superficial, porosidade e tamanho de partícula são extremamente importantes para descrever o HDL e, é claro, podem definir suas aplicações. Os métodos convencionais de preparação do HDL fornecem controle limitado sobre essas propriedades (TRONTO, 2006). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser usada para avaliar a morfologia desses materiais.

Além de estar relacionada a cátions e ânions constituintes, a área superficial específica da HDL também depende de métodos e condições de síntese. Para esses materiais, a área superficial específica do HDL pode variar amplamente entre 50 e 200 m² g⁻¹. Quando calcinado sob condições específicas de temperatura e atmosfera, o HDL pode formar óxidos e / ou hidróxidos mistos com áreas de superfície específicas maiores que o HDL precursor. Normalmente,

a porosidade do HDL pode variar bastante dentro de um intervalo de microporosa a mesoporosa.

Geraud et al. (2006) demonstraram a viabilidade da síntese de material macroporoso a partir da combinação de MgAI-HDL e cristais coloidais de poliestireno (PS). Os materiais macroporosos tridimensionais são criados usando esferas PS como modelo e abrem a estrutura bidimensional do HDL como "parede" (preenchendo as lacunas entre as esferas PS). Após a calcinação, a difração de raios X (DRX) e a imagem MES confirmam a presença de estrutura macroporosa tridimensional.

O tamanho das partículas de HDL pode variar amplamente devido a diferenças de composição e cristalinidade. Além disso, as várias técnicas usadas para medir o tamanho de partícula podem ter valores diferentes para os mesmos materiais. A equação de Scherrer determina os tamanhos dos cristalitos a partir das larguras dos picos a meia altura (algumas vezes referidas como FWHM - Largura total a meia máxima), que são obtidas a partir de difratogramas (PATTERSON, 1939). As técnicas de espalhamento a laser, MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET) também podem ser usadas para a medição do tamanho de partículas. A área superficial específica, a porosidade e o tamanho das partículas são fatores cruciais para determinar a aplicação de HDL na agricultura.

2.4.3 Capacidade de troca iônica

Para HDL, a capacidade de troca aniônica (CTA) depende da taxa de cátions metálicos, da capacidade do ânion envolvido na estabilização da estrutura lamelar e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos. Conforme relatado por Leroux e Besse (2004), os valores de CTA podem variar entre 200 e 450 cmolc kg⁻¹. Valores abaixo de 200 cmolc kg⁻¹ não são possíveis, uma vez que a proporção M²⁺ e M³⁺ é muito baixa para suportar a estrutura de HDL.

Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion de interesse, que será intercalado. O ânion de interesse precisa ser estável no pH de troca. Além disso, para manter a razão M²⁺/ M³⁺ do HDL precursor durante a troca aniônica, a lamela de hidróxido também precisa ser estável neste pH (CARDOSO, 2002).

Assim, integrar dois tipos de componentes de adsorção eficazes como o HDL e as substâncias húmicas podem apresentar um novo material com desempenho aprimorado ou com novas propriedades, uma vez que esse material pode reter sua capacidade de troca aniônica após o carregamento de substâncias húmicas, proporcionando a capacidade de adsorção tanto para troca aniônica quanto para complexação de metais potencialmente tóxicos.

O desenvolvimento de materiais à base de HDL com alta seletividade em relação ao fosfato pode alcançar altas eficiências de remoção em concentrações ultrabaixas de fosfato e minimizar o uso de sorventes. A remoção por adsorção de fosfato é particularmente atraente devido à possibilidade de recuperação e reutilização do fosfato removido.

2.5 Matéria orgânica e substâncias húmicas

A Matéria Orgânica do Solo (MOS) pode ser definida como todo material orgânico, vegetal ou animal resultado da degradação biológica através da atividade sintética de microrganismos (STEVENSON, 1994), e é responsável por controlar diversos processos químicos, físicos e biológicos nos ecossistemas terrestres.

A MOS é constituída basicamente de substâncias húmicas e substâncias não húmicas (SANTOS, 2014). As substâncias não húmicas (carboidratos, aminoácidos, proteínas, ácidos orgânicos de baixa massa molar, entre outras) pertencem a grupos bem conhecidos, possuindo características físicas e químicas definidas. Geralmente, correspondem aos compostos mais facilmente degradados por microorganismos, tendo normalmente tempo mais curto de vida no ambiente. As substâncias húmicas, por sua vez, são estruturas supramoleculares, com massa molar e estruturas variáveis (NARIMOTO, 2006).

2.6 Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas são os principais constituintes da matéria orgânica, possuindo estrutura supramolecular e elevada persistência no solo (PICCOLO, 1996), podem ser encontradas em solo de turfeiras, dissolvidas na água de rios, resíduos orgânicos fermentados ou vermicompostos (CANELLAS et al., 2000; SINGH et al., 2002; ZALLER, 2007; KOLODZIEJ et al., 2013).

As substâncias húmicas fazem parte de uma classe de materiais de ocorrência natural. Apresentam uma coloração escura e são uma mistura complexa de compostos com uma heterogeneidade molecular grande e massa molecular entre 500 e 5000. Elas estão presentes nos solos, nas águas superficiais, nas águas subterrâneas, nos rios e em sedimentos de lagos (BORGES, 2009).

A classificação das substâncias húmicas é dada em função da sua solubilidade em diferentes intervalos de pH dando origem aos denominados: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina (Figura 5).

 Substâncias não-húmicas

 Matéria Orgânica de Solo (MOS)

 Substâncias Húmicas

 Fracionamento baseado na solubilidade em meio aquoso

 Ácidos fúlvicos

 Ácidos fúlvicos

 Solúvel em todo intervalo de pH

 Insolúvel em ácido e solúvel em alcali

Figura 5 - Esquema de fracionamento químico das substâncias húmicas.

Fonte: Adaptado de Rosa, 1998.

Os ácidos fúlvicos (AF) são considerados compostos de maior solubilidade por apresentarem maior polaridade e menor tamanho molecular. São os principais responsáveis por mecanismos de transporte de cátions no solo.

Os ácidos húmicos (AH) definidos operacionalmente como a fração escura solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. São os compostos mais estudados e apresentam pouca solubilidade na acidez normalmente encontrada em solos tropicais e são responsáveis pela maior parte da CTC (Capacidade de troca catiônica) de origem orgânica em camadas superficiais do solo.

A humina (HU) é a única fração pouco solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Apesar de apresentar baixa reatividade, é responsável pela agregação das partículas e, na maioria dos solos tropicais, representa boa parte do carbono humificado do solo (BENITES et al., 2003).

A capacidade das SH de se ligar a metais catiônicos e formar complexos os torna úteis em várias aplicações, como por exemplo, no transporte de micronutrientes do solo para as plantas (STEVENSON, 1986).

O papel dos íons metálicos em solução é o mesmo dos íons H⁺, ou seja, neutralização de carga, e quanto maior a carga, maior a eficácia do cátion na formação de pseudo-micelas. O mecanismo dessa interação diz que, a interação entre as moléculas de SHs e os cátions metálicos é inicialmente eletrostática, e os cátions se movem para seus locais termodinamicamente preferidos dentro da estrutura. Este processo forma complexos SH-metal esféricos (VON WANDRUSZKA).

Quanto a sua estrutura, são apresentadas algumas propostas pouco satisfatórias devido à complexidade e heterogeneidade. A estrutura do ácido húmico apresenta espaços vazios que podem alojar outros compostos orgânicos, inorgânicos, pesticidas e etc (SCHAUMAN & THIELE-BRUHN, 2011).

O conceito de química supramolecular para SH destaca associação de pequenas moléculas unidas por interações não covalentes, explicando o tamanho molecular aparente (Figura 6). Os ácidos fúlvicos seriam pequenas micelas dispersas pela repulsão eletrostática das cargas negativas originadas da dissociação de grupos ácidos presentes (SANTOS et al., 2015).

Figura 6 - Estrutura proposta para substâncias húmicas.



Fonte: Lag J. et al. (2008)

O efeito das SH na produtividade vegetal se verifica no estímulo da produção de hormônios vegetais naturais que influenciam os mecanismos fisiológicos no desenvolvimento vegetal (OLK et al., 2018; BALDOTTO et al., 2014). Nesse processo, os AH presentes nas SH otimizam a absorção da água e de nutrientes que se encontram presentes no solo, que é estimulada pelo aumento da síntese de H⁺-ATPase da membrana (OLAETXEA et al., 2018).

Devido a esse efeito, SH podem ser classificadas como bioestimulantes, que são substâncias que podem, mesmo não contendo elementos nutritivos em sua composição, estimular o crescimento das plantas, melhorar a absorção de nutrientes e, consequentemente, aumentar a produtividade, mesmo sob condições de estresse ambiental (OLAETXEA et al., 2018).

Nesse contexto, as substâncias húmicas, macromoléculas existentes como íon negativo em solução aquosa quando pH > 2, podem ser coaguladas e ancoradas no HDL durante a hidrólise (Figura 7). Embora o ânion convidado, especialmente o ânion orgânico com grupo carboxila, deva ser facilmente intercalado na intercamada do HDL durante o processo de coprecipitação (LIN et al., 2014), a substâncias húmicas com os raios hidrodinâmicos na faixa de 22-71 Å não podem ser intercaladas no espaço interlamelar do HDL devido à sua densidade de carga insuficiente (KAWAHIGASHI et al., 2005; VREYSEN & MAES, 2008).



Figura 7 - Hipótese da interação substâncias húmicas com HDL

Fonte: Adaptado de Li et al., 2018.

As substâncias húmicas podem não ocupar a intercamada do HDL, deixando o ânion equivalente ao Cl⁻ ou NO₃⁻ como ânion intercalar, porém este material pode reter sua capacidade de troca aniônica após o carregamento de substâncias húmicas, fornecendo a capacidade de adsorção para troca aniônica e complexação de metal tóxico (URBANOWSKA et al., 2018).

2.7 O uso de HDLs na remoção de contaminantes e a importância da matéria orgânica

A poluição por metais potencialmente tóxicos é um problema ambiental generalizado que pode representar sérias ameaças à saúde humana e ao ecossistema (BRANDL, 2005). Os metais potencialmente tóxicos são relatados como poluentes prioritários devido à sua toxicidade e mobilidade na água natural e nos ecossistemas do solo.

Também tem havido um interesse considerável na utilização de HDLs para remover contaminantes ambientais ((FORANO, 2004; ROJAS, 2012; GOH et al., 2008). Os íons desses metais são contaminantes ambientais estáveis e persistentes, uma vez que não podem ser degradados ou destruídos. A remediação de solo e água contaminados com metais sempre foi um tema bastante discutido da ciência e tecnologia ambiental.

Os HDLs e seus produtos de decomposição térmica (óxidos e oxihidróxidos mistos) podem ser usados para remover ânions contaminantes da

água e do solo. Uma vez que as espécies aniônicas são adsorvidas, a versatilidade do HDL permite que as espécies aniônicas sejam usadas novamente nos processos de dessorção por meio de liberação gradual.

Desta forma, espécies aniônicas comumente utilizadas na agricultura, como nitratos, fosfatos e agroquímicos em geral, podem ser removidas do meio ambiente por meio de processos de adsorção e posteriormente recicladas para o crescimento das plantas ou no controle de pragas por meio de um processo lento e gradual (BENÍCIO et al., 2015).

O HDLs também tem sido utilizados como matrizes para controlar a liberação de contaminantes orgânicos. Há relatórios sobre o uso dessa matriz para remover esses contaminantes da fase de solução pelo processo de troca iônica. Isso é particularmente importante do ponto de vista de problemas globais de redução da concentração dos contaminantes (CASSIANO et al., 2020).

A influência da matéria orgânica na sorção de muitos metais também é significativa e tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos. Estudos anteriores descobriram que a maioria dos metais (por exemplo, Cu, Zn, Pb e Cd) foram complexados com matéria orgânica dissolvida de origem aquática, resultando na desintoxicação desses metais (LINNIK e VASILCHUK, 2005; AL-REASI et al. 2011; WATANABE et al., 2023). As substâncias húmicas interagem com metais, afetando sua mobilidade e disponibilidade no ambiente.

Alguns estudos mostraram uma diminuição da toxicidade de oligoelementos na presença de SH, atribuindo a sua potencial biodisponibilidade à concentração de íons livres (KOUKAL et al. 2003, ZHONG et al. 2012).

Portanto, é necessário estabelecerem-se estratégias tecnológicas que diminuam o uso de insumos químicos e seu consequente impacto ambiental, sem prejudicar a produção de alimentos.

Além dos HDL, as substâncias húmicas são de grande interesse ambiental, tecnológico e agrícola, pois apresenta elevados teores de grupos carboxilas, hidroxilas fenólicas, alquis e nitrogenados, o que proporcionam interação com nutrientes e contaminantes, influenciando sua disponibilidade no ambiente (COSTA et al., 2022; ROSA et al. 2018; LIMA SOBRINHO et al., 2021; ROSA et al. 2022)

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Sintetizar HDLs pelo método de co-precipitação a pH constante, intercalar com diferentes espécies químicas (substâncias húmicas, nitrato e carbonato) visando a aplicação como adsorventes de fosfatos, contaminantes orgânicos e metais potencialmente tóxicos presentes no solo e ambientes aquáticos.

3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar os HDLs com substâncias húmicas, nitrato e carbonato pelo método de co-precipitação a pH constante;
- Caracterizar os HDLs por Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG)
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção do HDL-SH e HDL-NO₃ com íon fosfato;
- ✓ Avaliar a Capacidade de Complexação do HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ com bentazona;
- ✓ Avaliar o tipo de adsorção dos materiais sintetizados (HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ com metais (Pb e Zn);

4. EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida do sistema Gehaka (São Paulo, Brasil) com 18,2 M Ω cm (a 25 °C). Antes do uso, todos os materiais de trabalho foram previamente lavados com 10% (v/v) de HNO₃ e água ultrapura. Para estudos de nutrientes e contaminantes, soluções padrões dos elementos químicos foram preparadas por diluição de soluções estoque comerciais de 1000mgL⁻¹ (Merck, São Paulo, Brasil)

4.2 Síntese dos HDL intercalado com substâncias húmicas, nitrato e carbonato

Para a síntese do HDL-SH foi utilizado substâncias húmicas extraídas de turfa amplamente estudada pelo nosso grupo de pesquisa (ROSA et al., 2000; BOTERO et al., 2010). A síntese de HDL-SH foi realizada pelo método de coprecipitação em pH 10, conforme metodologia adotada por REICHLE (1986). Foi preparada na proporção molar (5:1) a partir de soluções metálicas misturadas contendo nitrato de magnésio hexa-hidratado (Mg(NO₃)₂·6H₂O) e nitrato de alumínio nona-hidratado (Al(NO₃)₃·9H₂O) dissolvido em água deionizada.

A solução de metais foi gotejada lentamente na solução de substâncias húmicas (100 mg L⁻¹) e simultaneamente também foi realizada adição lenta de uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L⁻¹ usada para manter o pH constante em aproximadamente 10, conforme ilustrado na Figura 8.



Figura 8 - Esquema do processo de síntese dos HDLs

Fonte: Adaptado de Santos, 2017.

O procedimento foi realizado sob agitação magnética e temperatura ambiente. Após a adição de toda a solução metálica, o HDL foi envelhecido por 2h. O composto formado (Figura 9) foi centrifugado por 10 min, a fim de separar as fases e em seguida foi lavado 5 vezes com água deionizada para remover o excesso de substâncias húmicas. O gel resultante foi deixado em estufa a 60°C por 24h e o material obtido foi macerado com pestilo até obtenção de um pó (Figura 9).

Figura 9 - Processo da síntese do HDL com substâncias húmicas de turfa



Para a síntese do HDL-NO₃ e HDL-CO₃ o mesmo procedimento foi adotado, usando uma solução de nitrato de sódio (NaNO₃) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) respectivamente, que continha quantidade de NO₃⁻ e CO₃²⁻ suficiente para que a relação molar com M³⁺ fosse quatro vezes maior do que a necessária para a intercalação dos íons, o qual é proporcional ao teor de íons Al³⁺ na estrutura. O material obtido pode ser observado na Figura 10.





Fonte: autora do trabalho

4.3 Caracterização dos materiais

As caracterizações dos três materiais de HDLs foram feitas por análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial (TG/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração por Raio-X.

4.3.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG)

As medidas de análise térmica (TG/DTG) foram realizadas no laboratório de Grupo de Catálise e Reatividade Química – GcaR utilizando equipamento TA Instruments, que permite a realização simultânea das análises termogravimétrica e análise térmica diferencial. O intervalo de temperatura foi de ambiente à 900 °C, e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera inerte (N₂). Para todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 mL e massa de amostra de aproximadamente de 10 mg, utilizando um DTG. -60TG (Shimadzu, Japão), simulando condições de pirólise (MANYÀ, 2012).

4.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com um monocromador de grafite, operando a 40 kV e 30 mA e radiação Cu k_a (λ = 0,1542 nm), operados na faixa de 1,4 a 80° (20) e velocidade de varredura a 2° min⁻¹. Essas análises objetivaram a identificação e determinação das fases cristalinas, bem como as propriedades estruturais dos materiais. A partir do difratograma obtido, foi possível a identificação estrutural, bem como a determinação dos espaçamentos basais. A análise foi realizada no LABMULTI da Universidade Federal da Bahia.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da UFG. A morfologia dos materiais produzidos foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio de varredura FEG-MEV (JEOL 7500F). As amostras foram suportadas sobre fita adesiva dupla face condutora e recoberta com um filme fino de ouro.

4.4 Estudo cinético de adsorção do HDL-SH e HDL-NO₃ com íon fosfato

Os experimentos de adsorção foram realizados a fim de investigar a cinética de adsorção de íons fosfato pelos materiais HDL-SH e HDL-NO₃. Uma massa de 0,1g do HDL-SH foi adicionada a quatro soluções de fosfato de concentrações de 15, 20, 25 e 50 mg L⁻¹, respectivamente. As suspensões foram agitadas à temperatura ambiente. O pH foi mantido em 8,0 utilizando NaOH 0,1mol L⁻¹, para garantir a boa preservação da estrutura da HDL. O mesmo procedimento foi realizado com HDL-NO₃.

Uma alíquota de 5 mL da suspensão foi retirada nos intervalos de tempo determinados (30, 60, 120, 180, 240, 360, 720 e 1440 min). Posteriormente, a absorbância foi medida por meio do método colorimétrico amarelo de vanadato (STANDARD METHODS, 1998).

O método consiste em um reativo misto contendo duas soluções. Solução A: molibdato de amônio (NH₄)₆Mo₂)₂₄.4H₂O a 5% e solução B: metavanadato de amônio (NH₄VO₃) a 0,25%. Foi feita uma mistura 50/50 das duas soluções e em seguida 2 mL da amostra foi colocado em contato com 0,5 mL da solução mista, agitada e após 15 min foi realizado leitura em espectrofotômetro a 420 nm. As análises foram realizadas em duplicata.

A reação deste com molibdato em meio ácido produz um complexo misto molibdato/fosfato que, na presença do íon vanadato, forma o ácido molibdovanadofosfórico, de cor amarelada. A intensidade da cor amarela é proporcional à concentração de íons fosfato na amostra.

4.5 Estudo de complexação com íons fosfato e contaminante orgânico (bentazona)

Para determinar a capacidade complexante do HDL intercalado com SH e nitrato por íons fosfato, 250 mL de uma solução 100 mg L⁻¹ de HDL-SH ou HDL-NO₃ foram submetidos a um sistema de ultrafiltração tangencial equipado com membrana de celulose de 1 kDa (Millipore) em pH 6,5 e 8,0. Este sistema avalia a especiação de íons fosfato, separando o fosfato livre do fosfato complexado, HDL-SH e HDL-NO₃. Após condicionamento da membrana por 5 min, a primeira alíquota denominada T₀ (cerca de 2 mL) foi filtrada, correspondendo ao tempo zero (sem adição da solução de íons fosfato). As alíquotas subsequentes foram obtidas pela adição de 0,02; 0,02; 0,02; 0,02; 0,02; 0,1; 0,2; 0,6; 1 e 2 mL de solução de 500 mg L⁻¹ de fosfato (II) sendo filtrados após 30 min de contato entre cada adição.

Para determinar a capacidade complexante das SH e de HDL intercalado com SH e nitrato por bentazona utilizou-se o mesmo sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial (Figura 11) proposto por Burba et al., 2001, onde 250 mL de uma solução 20 mg L⁻¹ de HDL-HS ou HDL-NO₃ foram submetidos a um sistema de ultrafiltração tangencial equipado com membrana de celulose de 1 kDa (Millipore) em pH 8,0. Este sistema avalia a especiação de bentazona, separando a bentazona livre da bentazona complexada, HDL-SH e HDL-NO₃. Após condicionamento da membrana por 5 min, a primeira alíquota denominada T₀ (cerca de 2 mL) foi filtrada, correspondendo ao tempo zero (sem adição da solução padrão de bentazona). As alíquotas subsequentes foram obtidas pela adição de solução padrão de bentazona 1000 mg L⁻¹ até as concentrações finais de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ mL sendo filtrados após 30 min de contato entre cada adição.



Figura 11 - Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial utilizado para determinação da capacidade de complexação

Fonte: Sobrinho, 2020

O sistema de ultrafiltração apresenta diversas vantagens tais como trabalhar com sistemas abertos, redução de efeitos da polarização e/ou entupimento das membranas, menor volume do filtrado diminuindo o tempo de filtração e minimizando deslocamentos no equilíbrio da solução, além da maior rapidez na filtração (BURBA, 2001).

4.6 Determinação da bentazona por HPLC

A concentração de bentazona nas amostras preparadas para avaliar a capacidade de complexação dos materiais produzidos foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nas análises cromatográficas foram utilizados reagentes de graus específicos. Como fase móvel, foram utilizados metanol grau HPLC da marca Merck[®] e solução aquosa de ácido acético a 0,1%, previamente preparada com água deionizada. Antes de serem injetadas no cromatógrafo, as amostras foram filtradas à vácuo com membranas de porosidade de 0,22 µm.

As análises cromatográficas foram realizadas em aparelho HPLC Shimadzu, modelo LC-20A. O sistema HPLC era composto de um degaseificador online (DGU-20A), bomba binária (LC-20AD), detector de absorção molecular UV-Vis (SPD-20A) e um controlador de sistema (CBM-20A). As corridas foram controladas pelo software LC Solutions (Shimadzu). As análises foram realizadas em coluna cromatográfica Shim-pack ODS-C18 (150 mm x 4,6 mm x 5 µm).

Foi usado como padrão analítico Bentazona. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de concentração de 10,0 mg L⁻¹ em metanol, da qual preparou-se por diluição as soluções padrões para a construção da curva de calibração. Para este fim, foram preparadas soluções de bentazona nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, as quais foram analisadas para a obtenção dos cromatogramas, em seguida, foram determinadas as áreas dos picos correspondentes ao analito.

4.7 Estudo de adsorção com metais potencialmente tóxicos (Pb e Zn)

Os experimentos de adsorção com Pb e Zn no HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ foram realizados suspendendo amostras de 0,1 g do material em 25 mL de solução aquosa de sais nitratos de Pb e Zn em diferentes concentrações (25; 50; 100; 150; 200; 300 e 400 mg L⁻¹) durante 24 horas a temperatura ambiente.

Os sobrenadantes foram separados para determinar a quantidade de metal adsorvido pelos HDLs por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS). Esta quantidade foi determinada a partir da diferença entre a concentração inicial e final do íon metálico nas soluções.

4.7.1 Quantificação de Zinco e Chumbo no Estudo de Adsorção

As amostras foram diluídas em solução de HNO₃ 1% e as concentrações de zinco e chumbo determinadas por espectroscopia de absorção atômica, em aparelho Agilent (modelo 240FS AA) no modo de atomização por chama, empregando mistura de ar acetileno com fluxo na proporção de 13,5 e 2,0 L min⁻¹ (ar/acetileno). A calibração foi realizada com padrões de referência dos metais analisados, empregando intervalos de concentrações de 0,1 a 1,5 mg L⁻¹ para o

Zn e 0,5 a 10 mg L⁻¹ para Pb. Para a detecção dos analitos foram selecionados os comprimentos de onda de 213,9 nm para Zn e 217,0 nm para Pb, com as respectivas aberturas de fenda de 0,5 e 1,0 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos HDLs

5.1.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG)

Analisando as curvas da análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTG) foi possível identificar intervalos de decomposição e perda de massa nos materiais produzidos. Segundo Neto (2020), as regiões de decomposição podem variar de acordo com a natureza dos cátions e sua proporção, com o ânion interlamelar e a cristalinidade do material.

Os termogramas dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 12. O comportamento térmico dos materiais corrobora com a literatura com eventos de perdas importantes. A primeira etapa da perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 30 - 210 °C, com perda de massa de 14,4%, 12,9% e 19,2% de HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ respectivamente, o que está associado à remoção de água da camada intermediária e moléculas de água adsorvidas sem colapso da estrutura.

Na segunda etapa, de 210 – 420 °C, a decomposição térmica da hidrotalcita e consequentemente perda, foram de 17,3%, 12,4% e 24,1%, o que pode ser atribuído à decomposição de grupos hidroxila nas camadas e carbonatos e nitratos intercalados (KOVANDA et al., 2006).

A terceira etapa de decomposição ocorre de 420°C a 590°C. Nesta etapa a perda de massa foi de 12,5%, 10,3% e 8,7%, o que possivelmente está relacionado à desidroxilação do OH ligado ao cátion alumínio presente no interior da lamela e a OH ligada a um cátion magnésio e principalmente a descarbonatação pelo CO₂ (SILVA NETO, et al., 2021).

Por fim, a quarta etapa ocorreu entre 590° e 720° com perda de 9,3% para HDL-SH e 13,7% para HDL-NO₃ no conteúdo de massa resultante da decomposição dos demais grupos hidroxila (KOVANDA et al., 2006), que varia de acordo com a natureza química da amostra.

É importante ressaltar que para HDL-SH e HDL-NO₃ ocorreram quatro etapas de perda de massa, enquanto para HDL-CO₃ apenas três etapas de perda de massa. Isto pode estar relacionado à decomposição de impurezas pouco solúveis, que não puderam ser removidas durante o processo de lavagem dos materiais sintetizados (NETO et al.,2021).



Figura 12 - Caracterização de TGA/DTG em função da temperatura: A) HDL-SH B) HDL-NO $_3$ C) HDL-CO $_3$.

Fonte: autora do trabalho

Os termogramas das amostras mostraram o comportamento de decomposição da estrutura lamelar, confirmando que os produtos sintetizados são hidróxidos duplos lamelares.

A maioria dos estudos realizados sobre a decomposição térmica dos HDLs referem-se ao uso da própria hidrotalcita sintética. O aquecimento da hidrotalcita em si é típico e procede sucessivamente pela perda de água interlamelar adsorvida, do dióxido de carbono e da desidroxilação e é acompanhada pela formação de microporos (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). A análise quantitativa dos traços de TG pode ser usada para determinar a quantidade de moléculas de água no espaço interlamerlar dos HDLs (RIVES, 2001).

Na síntese de hidróxidos lamelares, a difração de raios X é de grande importância, pois é a partir desta análise que se identifica a formação do material lamelar. Para confirmar as estruturas lamelares, as amostras foram caracterizadas por DRX.

Foram obtidos materiais do tipo hidrotalcita, evidenciados pela presença de picos de difração bem definidos e característicos como os planos 110 e 113 (Figura 13) (STELMACHOWSKI et al., 2014).

Figura 13 - Difração de raios X em pó para amostras de HDL-NO₃, HDL-SH e HDL-CO₃. ($Mg_4AI_2(OH)PDF\#6296$) - Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica.



Fonte: autora do trabalho

As distâncias interlamelares foram calculadas utilizando a equação de Bragg: $n\lambda$ = 2dhkl. Os valores obtidos (Tabela 1) indicam que a substituição parcial ou total dos íons magnésio afetou o espaçamento basal na estrutura da hidrotalcita (LI et al., 2008).

A partir das posições das linhas (003) e (006), os espaçamentos basais da hidrotalcita foram calculados e utilizados para determinar o parâmetro de rede c, que corresponde a 3 vezes a distância entre camadas adjacentes de hidróxido.

HDL-SH					HDL-NO ₃			HDL-CO ₃				
Planos	Picos (2θ)	d(Å)	a(nm)	c/Å C = 3x d(003)	Picos (2θ)	d(Å)	a(nm)	c/Å C = 3x d(003)	Picos (2θ)	d(Å)	a(nm)	c/Å C = 3x d(003)
(003)	10,94°	8,09	2,42	24,27	11,01°	8,03	1,39	24,09	10,88	8,13	1,41	24,39
(006)	22,14°	4,01	0,80	12,03	22,87°	3,88	0,77	11,64	22,11	4,02	0,80	12,06
(009)	29,36°	3,04	1,05	9,12	29,42°	3,03	0,85	9,09	34,20	2,62	0,74	7,86
(101)	31,86°	2,81	1,22	8,43	31,94°	2,80	1,22	8,40	38,62	2,33	1,01	6,99
(012)	35,38°	2,53	0,87	7,59	35,46°	2,53	0,87	7,59	45,19	2,00	0,69	6,00
(015)	38,94°	2,31	0,92	6,93	39,01°	2,30	0,92	6,90	61,10	1,51	0,60	4,53
(107)	42,48°	2,12	0,92	6,36	42,65°	2,12	0,92	6,36	-	-	-	-
(018)	47,90°	1,89	0,84	5,67	48,46°	1,87	0,83	5,61	-	-	-	-
							4	-				

Tabela 1 - Resultados de espaçamento entre camadas e bordas calculados para as amostras HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃.

Fonte: autora do trabalho

A diminuição do parâmetro c (espaçamento basal) está relacionada ao teor de Al³⁺ nas amostras. O maior teor de íons Al³⁺ nas lamelas aumenta as forças atrativas de Coulomb entre as camadas carregadas positivamente e os ânions CO_3^{2-} , diminuindo o espaçamento basal. O aumento do parâmetro também está relacionado ao teor de Al³⁺ nas amostras. Com a diminuição do teor de Al³⁺, que possui raio iônico menor que Mg²⁺ (rMg = 0,72 e rAl = 0,53), há aumento no valor do parâmetro a.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 1, é possível observar um pequeno aumento no espaçamento basal, o que indica uma possível intercalação de grupos de ácidos fúlvicos e húmicos entre as camadas de HDL. De acordo com Li e colaboradores (2018), as frações de SH podem ser ancoradas de forma eficaz e estável na superfície do HDL por meio do processo de coagulação, ocupando a camada intermediária do HDL.

É improvável que ocorra intercalação de moléculas inteiras de SH na camada intermediária de HDL. Provavelmente, apenas pequenas partes das moléculas podem ser intercaladas entre as folhas tipo brucita, o que pode ser confirmado pelo pequeno aumento no espaçamento d003 destes HDLs após a intercalação das substâncias húmicas.

A diminuição das distâncias basais ocorre devido à diminuição do raio iônico médio dos metais precursores que compõem esses materiais (FONSECA, 2022).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Quando se trata de um material com importantes características de adsorção, o estudo de suas propriedades texturais são necessários. As imagens representativas da morfologia dos materiais foram feitas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e são apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Micrografias dos HDLs sintetizados.



Fonte: autora do trabalho

Para ambas as amostras de HDL é possível averiguar contrastes morfológicos e heterogeneidade nos seus constituintes. Para a amostra de HDL-CO₃ (Figura 14c) há claros indícios que houve um maior acúmulo de flocos, entretanto, para o HDL-SH esses flocos encontram-se mais dispersos. A morfologia dos flocos ocorre por aglomeração sendo mais intensa para o HDL-CO₃.

Alguns autores, estudaram a hidrotalcita e observaram que sua morfologia se apresenta em um formato hexagonal, o que não foi observado na Figura 14. Neste trabalho os materiais sintetizados não passaram por processos que buscassem a melhor cristalinidade do material, focando-se apenas na obtenção para a realização do processo de adsorção (TIAN & GUO, 2014; ZHANG, P. et al., 2011; MILAGRES, 2015).

5.2 Estudos de adsorção de fósforo

O tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente em uma determinada concentração inicial de adsorbato. A figura 15 mostra o efeito do tempo de contato para adsorção de íons fosfato em HDL-SH e HDL-NO₃ submetido a diferentes concentrações de fósforo.

A adsorção está entre as melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos, fármacos e outros contaminantes (NETO et al., 2021). Os HDLs são utilizados para remover vários tipos de íons em soluções aquosas por adsorção, pois possuem características que favorecem esse processo, como boa estabilidade térmica e química (LAIPAN et al., 2020; ELMOUBARKI et al., 2017).

O tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente em uma determinada concentração inicial de adsorbato. O efeito do tempo de contato para adsorção de íons fosfato em HDL-SH e HDL-NO₃ submetidos a diferentes concentrações de fosfato indicou adsorção máxima em torno de 30 min de contato (Figura 15).





A adsorção dos íons fosfato são variáveis durante os tempos iniciais. Segundo Yu e colaboradores (2018) isso se deve à quantidade de sítios ativos disponíveis para sorção na superfície. No entanto, com o aumento da cobertura superficial, o número de sítios de ligação restantes diminui, resultando numa diminuição das forças repulsivas entre moléculas adsorvidas e livres, levando ao estado de equilíbrio.

Todas as concentrações analisadas apresentam adsorção rápida, nota-se que a quantidade adsorvida permanece variável nos primeiros 300 minutos (HDL-SH) e permanece constante após esse tempo. Para HDL-NO₃, o comportamento de adsorção foi semelhante para todas as concentrações analisadas. O tempo de equilíbrio foi aproximadamente o mesmo independente das concentrações e do material (Figura 15) corroborando com outros estudos da literatura com materiais utilizados em estudos de adsorção (JARUWONG et al., 2003; ANIRUDLHAN et al., 2007; HUANG et al., 2021)

Na concentração de 50 mg L⁻¹, o percentual de adsorção foi de ~70%, o que corresponde a 35,00 mg g⁻¹ para HDL-SH, enquanto para HDL-NO₃ na mesma concentração foi de ~88%, equivalente a 44,00 mg g⁻¹. Huang e colaboradores (2021), em seu estudo utilizando hidrotalcita (Mg-Al-CO₃) para remoção de fosfato em água potável, obtiveram um percentual de 19,6% que corresponde a 9,68 mg quando utilizada a concentração de 50 mg L⁻¹ de fósforo,

mostrando assim que materiais sintetizados com substâncias húmicas e nitrato apresentam resultados promissores.

De modo geral, quando comparamos o percentual de adsorção para as duas amostras (HDL-SH e HDL-NO₃) percebe-se que a adsorção de HDL-NO₃ é mais eficiente que a de HDL-SH, o que pode ser atribuído a estrutura do material produzido e ao ânion intercalado, uma vez que as substâncias húmicas possuem estruturas maiores.

Estudos propostos por Li e colaboradores (2018) indicam que a estrutura e o tamanho do ânion desempenham um papel importante na interação específica entre o HDL e o ânion intercalado.

Embora o HDL-NO₃ apresente maior percentual de adsorção, a variação de adsorção é baixa (~10%) quando analisamos a variação da concentração (15 a 50 mg L⁻¹), mostrando que a concentração não é um fator determinante para este tipo de material. Já para o HDL-SH, essa diferença percentual (~40%) é mais evidente, com melhor adsorção às concentrações analisadas.

Outro fator importante a ser destacado é a influência do pH na adsorção desses materiais, visto que ambos os experimentos foram realizados no mesmo pH 7, nota-se que para o HDL-SH o percentual de adsorção foi menor. Segundo Borges (2009), a eficiência na adsorção de substâncias húmicas é maior em meio ácido (pH < 7,0) devido às ligações hidrofóbicas que ocorreram entre a superfície da areia e da argila com o adsorbato.

Segundo Borges (2009), em pH mais baixo, as moléculas de ácido húmico ficam mais contraídas porque os grupos carboxílicos estão mais protonados causando menor repulsão eletrostática intramolecular. Com isso, há maior adsorção devido ao aumento da facilidade das moléculas de ácido húmico penetrarem nos poros do adsorvente.

Os testes realizados por Petzold e colaboradores (2004) tiveram como objetivo avaliar a influência da adsorção de ácidos húmicos em argila na floculação destas argilas. Nas análise da isoterma de adsorção do ácido húmico em argila a 20°C e pH entre 7 e 8, foram observadas as características aniônicas das suspensões de argila. Eles observaram um aumento nas cargas negativas na argila após a adsorção do ácido húmico e também que apenas 40% do ácido húmico húmico foi adsorvido nessas condições.

A adsorção de ácido húmico na argila também foi relatada por Liu e Gonzalez (1999). Segundo os pesquisadores, com o aumento do pH, houve uma diminuição de 50% na adsorção de ácido húmico nas argilas. Este fato foi explicado pelo aumento da repulsão entre as cargas negativas da superfície da argila e as cargas negativas das moléculas de ácidos húmicos presentes no SH.

Comparando os resultados obtidos com os da literatura (Tabela 2), é possível observar que a capacidade máxima de adsorção dos materiais sintetizados apresentou melhores resultados.

Material	Massa (mg)	Adsorbato	Capacidade Máxima de Adsorção (mg g ⁻¹)	Referência		
HDL-CO ₃	100	Fosfato	23,79	Edanõl et al., 2020		
HDL-Biochar	800	Arsênio	10,4	Gao et al., 2020		
Biochar	800	Arsênio	0,42	Gao et al., 2020		
MgAI-HDLs modificados com Biochar derivados do caule do tabaco	100	Fosfato	30,69	Santos et al.,2021		
Humina	100	Fosfato	11,53	Oliveira et al., 2017		
HDL-SH	100	Fosfato	35,03	Este trabalho		
HDL-NO ₃	100	Fosfato	44,2	Este trabalho		
Eante: autora do trabalho						

Tabela 2 - Capacidade de adsorção de alguns adsorventes relatados na literatura em comparação com este trabalho.

Fonte: autora do trabalho

Os HDLs possuem boa capacidade de troca iônica, que atua substituindo o ânion convidado entre as camadas pelo ânion alvo, como espécies de fosfato (KEYIKOGLU et al., 2022). Nesse sentido, o HDL-SH tem uma vantagem em sua aplicação, uma vez que essas trocas de frações húmicas por espécies de fosfato podem beneficiar o solo.

Para o HDL-NO₃, a capacidade de adsorção apresentou melhores resultados que podem estar relacionados ao tipo de ânion intercamada, uma vez que o ânion intercamada e a densidade de carga são responsáveis pela capacidade de troca aniônica de um HDL. O valor de densidade de carga mais alto é desfavorável porque o deslocamento do ânion intercamada com o ânion alvo se torna mais difícil (TAMURA et al., 2019).

Portanto, o HDL do tipo Mg tendo NO³⁻ como ânions intercamadas são bons trocadores de ânions devido à fraca interação eletrostática intercamada. Uma vantagem da troca aniônica é que o ajuste do pH não é necessário e o HDL pode funcionar em um amplo intervalo de pH sem ser danificado (KHITOUS et al., 2016).

O fato do fosfato ser um recurso não renovável incentiva os pesquisadores a encontrar formas de recuperá-lo. Entretanto, a acumulação de fosfato nas fontes de água devido a atividades agrícolas ou descargas de águas residuais causa graves problemas ambientais, como a eutrofização. Portanto, a recuperação do fosfato é de grande importância, pois além de evitar a poluição ambiental, resulta em uma matéria-prima com valor econômico.

Nesse sentido, nas últimas décadas, os HDL têm atraído considerável atenção como materiais ecológicos devido também à sua excelente capacidade de remover vários ânions nocivos (HUANG et al., 2021; TAMURA et al., 2019), metais potencialmente tóxicos (TAMURA et al., 2019) e poluentes orgânicos (ZANG et al., 2021; PAHALAGEDARA et al., 2014; DARMOGRAI et al., 2015).

5.3 Capacidade de complexação do HDL intercalado com substâncias húmicas e nitrato por fosfato

Diversas técnicas têm sido utilizadas para determinar a capacidade complexante, como voltametria, potenciometria, ultrafiltração e cromatografia. A vantagem da ultrafiltração sobre outras estratégias analíticas está associada à sua versatilidade, podendo ser utilizada em diferentes adsorventes ou materiais adsorvidos, visto que o método de separação é um processo físico, permitindo sua utilização em diferentes valores de pH e forças iônicas (NIFANT'EVA et al. 2001; BUFFLE & STAUB, 1984; BURBA et al., 1998).

A capacidade complexante (CC) é geralmente expressa pela quantidade de analito que satura os sítios de interação com os materiais (HDL-SH e HDL-NO₃). A CC é influenciada por fatores como concentração do adsorvente, concentração de espécies a serem complexadas (adsorvidas), pH, temperatura, forças iônicas e outros aspectos (BOTERO et al., 2010; CUNHA et al., 2015; SOUZA, 2016).

A capacidade de complexação de HDL-SH e HDL-NO₃ pelo fosfato (Figura 16) foi determinada pela interseção das duas curvas relacionadas à concentração de fosfato livre (não ligado ao HDL) e total (BOTERO et al., 2010). O pH é um dos fatores mais importantes na capacidade complexante, pois está relacionada à protonação dos grupos funcionais das substâncias húmicas, favorecendo ou não a complexação (COSTA et al., 2022) das espécies químicas. Os valores de capacidade complexante por íons fosfatos para HDL-SH são 23,32 mg g⁻¹ em pH 6,5 e 13,21 mg g⁻¹ em pH 8,0 e para HDL-NO₃ é 19,11 mg g⁻¹ em pH 6,5 e 21,52 mg g⁻¹ em pH 8,0.







Oliveira e colaboradores (2017) determinou o teor de CC para humina com íons fosfato e obteve valores de 11,53 mg g⁻¹ de humina. Ao comparar os resultados obtidos, observa-se que o HDL-SH apresentou maior capacidade de complexação com íons fosfato do que o HDL-NO₃ em pH 6,5.

Este aumento pode estar associado ao aumento de grupos funcionais, derivados da SH, no HDL, contribuindo para uma maior interação e corroborando os dados de adsorção. Botero e colaboradores (2010) determinou que a CC para amostras de substâncias húmicas provenientes de turfa obteve valores de 8,73 mg g⁻¹ para Cu(II). Souza e colaboradores (2014) determinou CC para substâncias húmicas de solos e águas com íons CN⁻ e obteve valores entre 3,69 e 7,2 mg g⁻¹, respectivamente.

Porém, em pH 8,0, ocorre diminuição da capacidade complexante para HDL-SH e íons fosfato e aumento para HDL-NO₃, corroborando os dados de adsorção e que pode estar associado a uma maior repulsão dos grupos funcionais de SH no HDL-SH, diminuindo assim sua capacidade complexante. Nesse sentido, em geral, as maiores complexações ocorreram com HDL-SH em pH 6,5, o que sugere uma alta interação entre este material e os íons fosfato.

5.4 Estudos de adsorção com Zn e Pb

A inserção antropogênica de metais tóxicos no ambiente é preocupante, pois estão presentes nas águas, solos e sedimentos. Alguns destes elementos, como Cu, Co, Se e Zn, são essenciais à vida, enquanto outros, como As, Cd, Hg e Pb, não têm função biológica e são tóxicos em concentrações muito baixas (FACEY et al. 2019). No entanto, a quantidade destes elementos pode ser elevada no ambiente como consequência das atividades humanas, levantando preocupações relacionadas com a sua toxicidade tanto para o homem como para a vida selvagem (HALIM et al., 2003). Estudos de adsorção tem sido proposto nos últimos anos como uma estratégia útil para reduzir rapidamente a contaminação do solo por metais tóxicos.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos metais com os HDLs sintetizados foram encontrados pelas regressões lineares mediante as plotagens dos gráficos de dois modelos (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) (Figura 17). A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R²), sendo que, quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste matemático.



Fonte: autora do trabalho

Os valores calculados de $q_{máx}$, R^2 , k_1 e k_2 estão listados na tabela 3, demonstrando que os resultados de maneira geral, são melhor ajustados ao modelo pseudo-segunda ordem.

Observa-se que entre os modelos avaliados, para o Zn o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou R^2 de 0,945; 0,909 e 0,936 e para o pseudosegunda ordem R^2 de 0,994; 0,943 e 0,931 para HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ respectivamente, conforme mostrado na tabela 4, sugerindo que para o Zn de forma geral os dados experimentais foram bem ajustados à ambos os modelos. Para o Pb o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R² de 0,912 e 0,935 para HDL-SH e HDL-NO₃ respectivamente. Embora os modelos estudados não descrevam o mecanismo de adsorção, os dois assumem que a força motriz que ocasiona a adsorção é a diferença entre a concentração média da fase sólida e a concentração de equilíbrio. Dessa forma, a taxa de adsorção seria proporcional à força motriz para o modelo de pseudo-primeira ordem e proporcional ao quadrado da força motriz para o modelo de pseudo-segunda ordem (LINS 2018).

Zn							
Modelo	HDL-SH	HDL-NO ₃	HDL-CO ₃				
Pseudo-primeira ordem							
q _{máx} (mg/g)	766,822	1346,651	1898,201				
k₁ (min⁻¹)	0,130	0,013	0,323				
R ²	0,945	0,909	0,936				
Pseudo-segunda ordem							
q _{máx} (mg/g)	3,147	1,800	1,625				
k₂ (min⁻¹)	183,784	59,478	465,118				
R ²	0,994	0,943	0,931				
Pb							
Modelo	HDL-SH	HDL-NO ₃	HDL-CO ₃				
Pseudo-primeira ordem							
q _{máx} (mg/g)	1194,761	718,360	-				
k 1 (min ⁻¹)	0,360	0,469	-				
R ²	0,912	0,935	-				
Pseudo-segunda ordem							
q _{máx} (mg/g)	2,236	3,766	-				
k ₂ (min ⁻¹)	315,395	246,248	-				
R ²	0,821	0,949	-				

Tabela 3 – Parâmetros de linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de adsorção dos metais (Pb e Zn) para HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Fonte: autora do trabalho

De acordo com Pacheco (2019), as forças de Van der Waals atuam na superfície do HDL, por meio de atrações intermoleculares fracas com as

moléculas adsorvidas e por não haver alterações químicas na superfície do sólido e quebra de ligações, o processo caracteriza-se como rápido e reversível, o que torna o HDL passível de reutilização.

Outra peculiaridade desse tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (multicamadas), ocorrendo em toda a superfície adsorvente.

O mecanismo de adsorção de metais por HDLs pode ser de diferentes tipos para cátions metálicos. Essas espécies podem interagir com os grupos hidroxila presentes na superfície lamelar e serem adsorvidos ou precipitarem na forma de hidróxidos. Ainda em relação à estrutura da lamela, pode ocorrer substituição isomórfica entre os cátions metálicos presentes e os metais em solução (AQUINO, 2021).

5.5 Estudo de complexação com bentazona

Há um interesse considerável na utilização de HDLs para remover contaminantes ambientais. Os mecanismos de sorção de poluentes orgânicos dependem da carga e do caráter hidrofóbico. Para compostos aniônicos, a troca aniônica e a reconstrução são os principais mecanismos de captação, entretanto estudos de complexação também podem ser realizados.

A bentazona, (2,2-dióxido de 3-isopropril) é um herbicida seletivo de ação sistêmica que apresenta classificação toxicológica nível I e ambiental III. É utilizada no controle de plantas daninhas e classificada como um inibidor da fotossíntese (SOUSA, 2016). A degradação da bentazona ocorre de forma rápida sendo considerada muito móvel no ambiente (MACEDO et al., 2008), contribuindo para que resíduos desse herbicida sejam facilmente arrastados para mananciais, águas superficiais e subterrâneas.

A capacidade de complexação caracteriza a máxima quantidade de herbicida, que podem ser complexados ao material sintetizado em solução aquosa. Assim, trata-se de um importante parâmetro de qualidade ambiental, pois devido a esta capacidade, a disponibilidade de várias espécies para participar de reações no ambiente, incluindo herbicidas, pesticidas, metais potencialmente tóxicos é minimizada (CUNHA *et al.*, 2015).

A capacidade de complexação (CC) dos materiais sintetizados reflete a máxima afinidade e foi analisada para três materiais, sendo eles HDL-SH, HDL-NO₃ e Substâncias Húmicas.

A concentração dos materiais foi de 20 mgL⁻¹ a pH 8 e a concentração máxima de bentazona analisada foi de 10 mgL⁻¹, utilizando sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial e membrana de celulose 1 kDa. A Figura 18, os gráficos obtidos do herbicida bentazona em que a capacidade complexante é determinada pela intersecção das duas curvas relacionadas à concentração de bentazona livre e total (BOTERO *et al.*, 2010).

Na Figura 18, o eixo x expressa a quantidade de contaminante total em mgL⁻¹ e o eixo y se refere a quantidade de contaminante livre em mg L⁻¹. A reta apresenta a quantidade de contaminante adsorvida, sendo a intersecção o valor da capacidade complexante, expressa pela quantidade de bentazona dividida pela quantidade do material analisado.





Fonte: autora do trabalho

De acordo com os dados analisados (Tabela 4), a capacidade de complexação foi de 24,5; 36,5 e 11,5 mg g⁻¹ para HDL-SH, HDL-NO₃ e substâncias húmicas, respectivamente. De modo geral, podemos notar que para o HDL-NO₃ o valor complexado foi maior, mostrando uma maior afinidade do material com o herbicida analisado. De acordo com Plaza *et al.*, (2005) as maiores capacidades complexantes estão associadas a interação dos contaminantes com grupos oxigenados e nitrogenados presentes nas estruturas das substâncias húmicas.

Tabela 4 – Capacidades de complexação de	e diferentes materiais po	r diferentes espécies
químicas.		

Adsorventes	Espécie	Capacidade de complexação (mg g ⁻¹)	Referências
HDL-MgMn	Fosfato	7,3	Chitrakar et al.,
calcinado			(2005)
Humina	Fosfato	11,5	Oliveira et al., (2017)
SHA	Bisfenol-A	3,7	Botero et al., (2010)
Turfa	Cu (II)	8,7	Botero et al., (2013)
HDL-SH	Bentazona	24,5	Este trabalho
HDL-NO3	Bentazona	36,5	Este trabalho
SH	Bentazona	11,5	Este trabalho

Fonte: autora do trabalho

Os menores valores de complexação para HDL-SH e SH comparado ao HDL-NO₃ podem estar associados ao tamanho e impedimento estérico dos compostos com substâncias húmicas, o que dificulta a interação com sítios mais internos da molécula. Os complexos formados entre SH e compostos orgânicos possuem diferentes estabilidades, as quais são altamente dependentes do pH, espécies metálicas, força iônica, concentração de SH e condições redox (NINFANT'EVA *et al.*, 1999).

Nota-se que o HDL-SH apresentou elevada afinidade com a bentazona, quando comparado com as SH, corroborando os resultados de interação com metais e íons fosfato, sugerindo que a incorporação das SH nos HDLs aumentou a capacidade de adsorção. Quando comparamos os resultados do HDL-SH e SH com os demais adsorventes analisados, os resultados indicam uma melhor capacidade de complexação do HDL-SH e SH com a bentazona, o que pode ser justificado pela matéria orgânica presente. A matéria orgânica dissolvida (MOD), um dos componentes mais ativos da matéria orgânica do solo, desempenha um papel vital na absorção de poluentes orgânicos (YANG et al., 2020).

Estes resultados indicam que o MOD pode combinar poluentes no solo e reduzir a sua biodisponibilidade. Da mesma forma, o conteúdo de certos componentes no MOD pode aumentar a sua capacidade de ligação a poluentes (ZHANG et al., 2021).

Quando comparamos o HDL-SH com HDL-NO₃ é possível observar que o material contendo SH apresentou menor capacidade de complexação. A variação na capacidade de complexação nem sempre é discutida em detalhe, o que pode levar a dificuldades na compreensão do impacto das diferentes propriedades do poluente. O número de grupos funcionais e a carga associada no poluente orgânico também podem impactar a sorção por meio de diferentes locais de sítios ativos ocupados, desempenhando também um papel na capacidade geral de sorção (JOHNSTON et al., 2021).

Os estudos anteriores mostram que o ácido húmico (AH) pode de fato afetar o mecanismo pelo qual removem poluentes (JOHNSTON et al., 2021). No entanto, esta pesquisa foi conduzida em nível supramolecular e não utiliza um modelo simples de grupo funcional para explorar ainda mais sua interação com a hidrotalcita. Outro fator importante a se destacar é que compostos aromáticos presentes no AH podem complexar com íons metálicos dissolvidos durante a transformação estrutural dos HDLs, o que provavelmente afetará o mecanismo pelo qual removem contaminantes e pode até afetar outros compartimentos ambientais (XU et al., 2019).

A intercalação de estruturas supramoleculares como as substâncias húmicas interfere na camada intermediária de argila. A formação de dupla camada no espaço interlamelar do HDL, como foi confirmado por difração de raios X, dá origem a cargas negativas na superfície do HDL acarretando na diminuição que é observada na complexação do herbicida com HDL-SH.

Para efeitos de comparação dos resultados com diferentes poluentes, é importante considerar que, embora existam semelhanças gerais nos resultados,

as características do poluente desempenham um papel importante na capacidade de complexação dos HDLs, sendo necessário mais estudos comparativos.

Quando comparamos os HDLs estudados com outros materiais, observase a elevada potencialidade de interação desses materiais com a bentazona, o que sugere sua utilização como remediador ambiental.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho propôs sintetizar e empregar os HDLs na remoção de íons como fosfato e contaminantes. De acordo com os resultados apresentados no presente trabalho, conclui-se que a síntese dos HDLs contendo substâncias húmicas, nitrato e carbonato por meio do método de coprecipitação a pH constante foram satisfatórios.

Através das curvas de análise termogravimétrica (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) foi possível identificar as faixas de decomposição, perda de massa e transições de temperatura nos materiais produzidos, ocorrendo maior perda para HDL-NO₃ (57,3%) e menor para HDL-SH (53,5%). O aquecimento da hidrotalcita em si é típico e procede sucessivamente pela perda de água adsorvida, interlamelar, do dióxido de carbono e da desidroxilação. Para HDL-SH e HDL-NO₃ ocorreram quatro eventos de perda, enquanto para HDL-CO₃ apenas três eventos de perda. Isto pode estar relacionado à decomposição de impurezas pouco solúveis, que não puderam ser removidas durante o processo de lavagem.

Para a análise de DRX dos materiais sintetizados o gráfico apresentou picos de difração bem definidos (planos 110 e 113) e característicos da estrutura tipo hidrotalcita. As distâncias interlamelares calculadas pela equação de Bragg, mostraram um aumento no espaçamento basal o que indica uma possível intercalação de grupos de ácidos fúlvicos e húmicos entre as camadas de HDL.

Nas análises de MEV e MET é possível averiguar contrastes morfológicos e heterogeneidade nos constituintes dos materiais, sendo que para a amostra de HDL-CO₃ há claros indícios que houve um maior acúmulo de flocos e para o HDL-SH esses flocos se apresentaram mais dispersos.

Nos últimos anos tem havido um aumento considerável de casos de poluição dos recursos hídricos, como a eutrofização causada pela concentração excessiva de fosfato. Com o potencial uso de HDL como adsorventes para remoção dessas espécies, estudos relatam que essa capacidade de adsorção geralmente ocorre para uma solução sintética contendo altas concentrações iniciais de fosfato.

Os estudos cinéticos com fósforo apresentaram bons resultados de adsorção com ~70% para o HDL-SH e para HDL-NO₃ de ~88% de íons fosfatos, onde a

menor taxa de porcentagem pode estar relacionado ao pH do estudo, uma vez que as substâncias húmicas apresentam melhor eficiência de adsorção em meio ácido. É possível observar também que após 300 min a taxa de adsorção se mantém constante para ambos os materiais.

Quanto ao estudo de adsorção, a isoterma para o metal Pb se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem (R² 0,912; 0,935 para HDL-SH e HDL-NO₃). Já para o Zn, obteve-se ajuste tanto ao modelo pseudo-segunda ordem (R² de 0,994; 0,943 e 0,931 para HDL-SH, HDL-NO₃ e HDL-CO₃ respectivamente), quanto para o modelo de pseudo-primeira ordem, (R² de 0,945; 0,909 e 0,931) sugerindo que a adsorção pode ocorrer também processo físico, com formação de multicamadas, rápido e reversível, fator que favorece a recuperação do HDL, uma vez que o seu efeito memória permite a regeneração da estrutura lamelar após o tratamento térmico.

Para os estudos de complexação com o contaminante bentazona é possível observar uma maior eficiência para o HDL-NO₃, mostrando que este tem um maior potencial para remoção de contaminantes no ambiente.

Neste sentido, o uso do HDL para remoção de íons fosfato, metais potencialmente tóxicos e resíduos de pesticidas é viável, podendo ser utilizado no tratamento de efluentes, devido ao baixo custo e à alta capacidade de adsorção em tão pouco tempo e demonstra o potencial uso desses materiais na remediação ambiental, e com possibilidades de aplicações também em sistemas agrícolas.

REFERÊNCIAS

ALLMAN, R. Double Layer Structures with Layer Ions (Me (II)(1-Me (III)(x)(OH)2)(X+) of Brucite Type. **Chimia**. v. 24, p. 99–108, 1970.

AL-REASI, Hassan A.; WOOD, Chris M.; SMITH, D. Scott. Physicochemical and spectroscopic properties of natural organic matter (NOM) from various sources and implications for ameliorative effects on metal toxicity to aquatic biota. **Aquatic Toxicology**, v. 103, n. 3-4, p. 179-190, 2011.

ANIRUDHAN, T.S., RAMACHANDRAN, M. "Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters". **Applied Clay Science**, v.35, pp.276-281, 2007.

AQUINO, R. V. S. Uso de hidróxidos duplos lamelares como adsorventes para a remoção de pb2+ de soluções aquosas sintéticas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2021.

BALDOTTO, A. B. E.; BALDOTTO, L. E. B.; Rev. Ceres, 61, 856, 2014.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1-13, 2015.

BENITES, V.M.; MADARI, B. & MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: Um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 7p. (Comunicado Técnico). 2003.

BORGES, R. S. Remoção de ácido húmico presente na água por adsorção em argila modificada por surfatante catiônico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Rio de Janeiro. 2009

BOTERO, W. G. et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **J. Haz. Mat.** v. 177, p. 307–311, 2010.

BOTERO, W. G. Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes. Tese de Doutorado. IQAr, UNESP Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara.2010.

BRADL, H. B. "Sources and origins of heavy metals." Interface science and technology. Vol. 6. Elsevier, 1-27, 2005.

BUFFLE, J.; STAUB, C.; Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: measurement of equilibrium constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. **Anal. Chem**. *56*, 2837. 1984. [https://doi.org/10.1021/ac00278a047]

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humicrich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques Fresenius. **J. Anal. Chem.** v.371, p.660-669, 2001. CAIADO, D. M.; GOMES, G. C.; ROSSETO, R. Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção de agroquímicos. Ambiente em foco: Ensino, educação ambiental e tecnologias. - Alessandro Silva de Oliveira (org.) - Goiânia/Kelps, 2020.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; AGUIAR, N. O.; JONES, D. L.; NEBBIOSO, A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A.; **Sci. Hortic**. *15*, 196, 2015.

CARDOSO, L. P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO3. 2002. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2002.

CASIANO A. DHEIN. D. P. DICK. A. C. BENDER. Comparação de métodos para determinação de substâncias húmicas em fertilizantes líquidos comerciais. **Quím. Nova**. vol.43 no.8. São Paulo. 2020.

COSTA, A. S.; NASCIMENTO, A. L.; BOTERO, W. G.; CARVALHO, C. M.; TONHOLO, J.; SANTOS, J. C.; ANUNCIAÇÃO, D. S.; Interaction between humic substances and arsenic species simulating environmental conditions. **Sci. Total Environ**. *802*, 149, 2022. [https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149779].

CREPALDI, E. L; VALIM J. B. Hidróxidos duplos lamelares, Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUNHA, G. C.; GOVEIA, D.; ROMÃO, L. P. C.; OLIVEIRA, L. C. Efeito da competição de Cu (II) e Ni (II) nas estabilidades cinética e termodinâmica de complexos de ligantes orgânicos Cr (III) utilizando troca competitiva de ligantes (EDTA). Journal of Environmental Management, v. *154*, p. 259-265, 2015.

DAS, J.; PATRA, B. S.; BALIARSINGH, N.; PARIDA, K. M.; Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Appl. Clay Sci**. 2006, *32*, 252. [https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005].

DE ARRUDA, M. C.; FISCHER, I. H.; ZANETTE, M. M.; DA SILVA, B. L.; SANTOS, C. D. J.; **Citrus Res. Technol**. *32*, 103, 2011. [https://doi.org/10.5935/2236-3122.20110012].

DE ROY, A. et al. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: OCCELLI, M.; ROBSON, H. (Ed.). Expanded clays and other microporous solids. New York: **Springer Science**, c1992. Chap. 7, p. 108-169. (Synthesis of microporous materials, v. 2).

EDAÑOL, Y. D. G.; POBLADOR, J. A. O.; TALUSAN, T. J. E.; PAYAWAN JR, L. M.; Coprecipitation synthesis of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides and its adsorption kinetics with phosphate(V) ions. **Mater. Today: Proc**. 2020, *33*, 1809. [https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.059]

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; SADIQ, M. H.; BARKA, N.; Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **J. Mater. Res. Technol.** *6*, 271. 2017. [https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.007]

FONSECA, I.: Synthesis, characterization and electrochemical behavior of a lamellar double hydroxide based on nickel and aluminum as electrode material for energy storage systems; MSc Dissertation, Federal University of Goias, Goiânia, Brazil, 2022. [https://repositorio.bc.ufg.br/tede/items/c555f080-d8fc-47a5-9468-a98f5e7863cf].

FORANO, C. et al. Chapter 13.1-Layered Double Hydroxides. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 1021–1095, 2006.

FORANO, CLAUDE. "Environmental remediation involving layered double hydroxides." Interface science and technology. Vol. 1. Elsevier, 425-458, 2004.

FREITAS, L. L. Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para a adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para a aplicação como eletrodo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2017.

GAO, X.; PENG, Y.; GUO, L.; WANG, Q.; GUAN, C. Y.; YANG, F.; CHEN, Q.; Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils. **J. Environ. Manage**. 2020, *271*, 111045. [https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111045]

GERAUD, E.; PREVOT, V.; GHANBAJA, J. & LEROUX, F. Macroscopically ordered hydrotalcite-type materials using self – assembled coloidal Crystal template. **Chem. Mat.** 2006.

GOH, KOK-HUI, TEIK-THYE LIM, ZHILI DONG. "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review." **Water research** 42.6-7, 1343-1368, 2008.

HALIM, M.; CONTE, Piccolo; PICCOLO, Alessandro. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. **Chemosphere**, v. 52, n. 1, p. 265-275, 2003.

HARAKETI, M., HOSNI, K. & SRASRA, E. Intercalação de ácido salicílico em hidróxidos duplos em camadas de ZnAI e MgAI para uma formulação de liberação controlada. **Colloid J** 78, 533-541 (2016).

HUANG, P.; LIANG, Z.; ZHAO, Z.; CUI, F.; Synthesis of hydrotalcite-like compounds with drinking water treatment residuals for phosphorus recovery from wastewater. **J. Cleaner Prod.** 301, 126976, 2021. [https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126976]

JARIWALA, H., SANTOS, R.M., LAUZON, J.D. *et al.* Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and effect on environmental parameters. **Environ Sci Pollut Res**. 53967–53995, 2022. https://doi.org/10.1007/s11356-022-20890-y

JARUWONG, P.; WIBULSWAS, R.; **Asian J. Energy Environ.** *4*, 41, 2003. [https://www.thaiscience.info/journals/Article/AJEE/10262379.pdf] accessed in November 2022.

JOHNSTON, Amy-Louise et al. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105197, 2021. KAWAHIGASHI, M.; SUMIDA, H.; YAMAMOTO, K. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight. **J. Colloid Interface Sci**., 284, pp. 463-469, 2005.

KEYIKOGLU, R.; KHATAEE, A.; YOON, Y.; Layered double hydroxides for removing and recovering phosphate: Recent advances and future directions. **Adv. Colloid Interface Sci**. *300*, 102598, 2022. [https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102598]

KHITOUS, M.; SALEM, Z.; HALLICHE, D.; Removal of phosphate from industrial wastewater using uncalcined MgAI-NO₃ layered double hydroxide: batch study and modeling. **Desalin. Water Treat**. *57*, 15920, 2016. [https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1077745]

KOUKAL, B. et al. Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga Pseudokirchneriella subcapitata. **Chemosphere**, v. 53, n. 8, p. 953-961, 2003.

KOVANDA, F.; ROJKA, T.; DOBEŠOVÁ, J.; MACHOVIČ, V.; BEZDIČKA, P.; OBALOVÁ, L.; GRYGAR, T.; Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic Properties. **J. Solid State Chem**. *179*, 812, 2006. [https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.12.004]

LAG J. et al. (2008) Substâncias Húmicas. Em: Chesworth W. (eds) Encyclopedia of Soil Science. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Dordrecht.

LAIPAN, M.; YU, J.; ZHU, R.; ZHU, J.; SMITH, A. T.; HE, H.; SUN, L.; Functionalized layered double hydroxides for innovative applications. **Mater. Horiz**. *7*, 715, 2020. [https://doi.org/10.1039/C9MH01494B].

LEROUX, F.; GACHON, J.; BESSE, J.-P. Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 1, p. 245-250, 2004.

LI, C.; WEI, M.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents. **Small**, 10, pp. 4469-4486, 2014.

LI, Y.; XIE, X.; LIU, J.; CAI, M.; ROGERS, J.; SHEN, W.; Synthesis of α -Ni(OH)₂ with hydrotalcite-like structure: Precursor for the formation of NiO and Ni nanomaterials with fibrous shapes. **Chem. Eng. J**.*136*, 398, 2008. [https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.001].

LI. L; QI, G.; WANG, B.; YUE, D.; YI W.; SATO, T. Fulvic acid anchored layered double hydroxides: A multifunctional composite adsorbent for the removal of anionic dye and toxic metal. **Journal of Hazardous Materials**. Volume 343, Pages 19-28, 2018.

LIN, J. L.; HUANG, C.; DEMPSEY, B.; HU, J. Y. Fate of hydrolyzed AI species in humic acid coagulation. **Water Res**., 56, pp. 314-324, 2014.

LINS, P. V. S. Síntese de compósito MgAI-HDL/biocarvão de osso bovino aplicado como agente adsorvente. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió. 2018.

LINNIK, P. N.; VASILCHUK, T. A. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs. **by IV Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn — NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser.—Dordrecht: Springer**, v. 52, p. 135-154, 2005.

LIU, A., GONZALEZ, R.D.; "Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals", **Journal of Colloid and Interface Science**, v.218, pp.225-232, 1999.

LYNCH, J. P. Root Phenes for Enhanced Soil Exploration and Phosphorus Acquisition: Tools for Future Crops. **Adv. Plant Physiol**. *156*, 1041, 2011. [https://doi.org/10.1104/pp.111.175414]

MACEDO, R. S. et al. Effect of the herbicide bentazona on growth and photosystem II maximum quantum yeil of the marine diatom Skeletonema costatum. **Toxicology in Vitro**, v. 22, n. 3, p. 716-722, 2008.

MAIA, M. A. Adsorção de ânions de soluções aquosas utilizando hidroxicarbonatos de Mg-AI, Zn-AI e Ca-AI. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.

MANYÀ, J. J.; Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. **Environ. Sci. Technol**. *46*, 7939, 2012. [https://doi.org/10.1021/es301029g]

MELO, B. A.G.; MOTTA, F. L.; SANTANA, M. H. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. **Materials Science and Engineering**: C Volume 62, 1, Pages 967-974, 2016.

MILAGRES, J. L. Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio na remoção de cobre(ii), níquel(ii), zinco(ii) e cromo(vi) de solução aquosa. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais – MG. 2015.

NARIMOTO, K. M. Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. 2006. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NETO, L. D. Síntese de hidróxido duplo lamelar: efeitos do processo de secagem. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos. 2020.

NIFANT'EVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. Y.; BURBA, P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. **Talanta**, v. 48, p. 257-267,1999.

OLAETXEA, M.; HITA, D.; GARCIA, A.; FUENTES, M.; BAIGORRIC, R.; MORAD, V.; GARNICA, A.; URRUTIA, O.; ERRO, J.; ZAMARREÑO, A.; BERBARA, L.; GARCIA-MINA, J. M.; **Appl. Soil Ecol**. *123*, 521, 2018.

OLIVEIRA, D. A. V.; BOTERO, W. G.; SANTOS, J. C. C.; SILVA, R. M.; PITOMBO, L. M.; CARMO, J. B.; OLIVEIRA, L. C.; Interaction Study Between Humin and Phosphate: Possible Environmental Remediation for Domestic Wastewater. **Water, Air, Soil Pollut**. 228, 1, 2017. [https://doi.org/<u>10.1007/s11270-017-3447-9]</u>.

OLK, D. C.; DINNES, D. L.; SCORESBY, R.; CALLAWAY, C. R.; DARLINGTON, J. W. J.; **Soils Sediments**. *18*, 2881, 2018.

PACHECO, I. S. Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Uberlândia. Minas Gerais. 2019.

PAHALAGEDARA, M. N.; SAMARAWEERA, M.; DHARMARATHNA, S.; KUO, C. H.; PAHALAGEDARA, L. R.; GASCÓN, J. A.; SUIB, S. L.; Removal of Azo Dyes: Intercalation into Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. *J.* **Phys. Chem. C**. *118*, 17801, 2014. [https://doi.org/10.1021/jp505260a]

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Dtermination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.

PETZOLD, G.; GEISSLER, U.; SMOLKA, N.; SCHWARZ, S.; Influence of humic acid on the flocculation of clay. **Colloid Polym. Sci**. 282, 670, 2004. [https://doi.org/<u>10.1007/s00396-003-0989-8</u>].

PLAZA C.; D'ORAZIO V.; SENESI N. Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOILS by total luminescence spectroscopy, **Geoderma**. V.125, p.177- 186, 2005.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.

RIVES, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. In: VICENTE RIVES (Ed.). Layered Double Hydroxides: Presente and Future. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2001. p. 127–152.

ROJAS, R. "Layered double hydroxides applications as sorbents for environmental remediation." **Hydroxides: Synthesis, types and applications**. 40-73, 2012.

ROSA, A.H. Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfa utilizando-se hidróxido de potássio. Instituto de Química da UNESP, Araraquara, 1998.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. Química Nova. 2000. <u>https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400008</u>

ROSA, L. M. T.; BOTERO, W. G.; DO CARMO, J. B.; GABRIEL, G. V.; WALDMAN, W. R.; CAVAGIS, A. D.; DE OLIVEIRA, L. C.; Application of natural organic residues in the remediation of metals from e-waste. **Environ. Technol. Innovation**. *27*, 102452, 2022. [https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102452]

ROSA, L. M. T.; BOTERO, W. G.; SANTOS, J. C. C.; CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R.; DO CARMO, J. B.; DE OLIVEIRA, L. C.; Natural organic matter residue as a low cost adsorbent for aluminum. **J. Environ. Manage**. *215*, 91, 2018. [https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.048].

SANTOS, C. H. Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. 2014. 173f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica e Inorgânica) – Universidade de São Paulo – São Carlos - SP. 2014.

SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; NICOLODELLI, G.; CARVALHO, C.M.; VLILLAS-BOAS, P. R.; MARTON-NETO, L.; MONTES, C. R.; MELF, A.J.; MILORI, D. M. B. P. Performance evaluation of a portable laser-induced fluorescence spectroscopy system for the assessment of the humification degree of the soil organic matter. **J. Braz. Chem. Soc.** V.26, n 4, 775-783, 2015.

SANTOS, G. E. D. S.; SANTOS LINS, P. V.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; SILVA, E. O.; Anastopoulos, I.; Erto, A.; Meili, L.; Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives. **J. Cleaner Prod.** 284, 124755, 2021. [https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124755]

SANTOS, R. M. M. et al. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 132–139, 2017.

SAVCI, S.; An Agricultural Pollutant: Chemical Fertilizer. **International Journal of Environmental Science and Development** vol. 3, no. 1, pp. 73-80, 2012.

SCHAUMANN, G. E.; THIELE-BRUHN, S. Molecular modeling of soil organic matter: Squaring the circle? **Geoderma**. Volume 166, Issue 1, Pages 1-14, 2011.

SILVA NETO, L. D.; ANCHIETA, C. G.; DUARTE, J. L.; MEILI, L.; FREIRE, J. T.; Effect of Drying on the Fabrication of MgAI Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**. *6*, 21819, 2021. [https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03581]

SINGH, B.K.; GONZALES, C.; ARRIETA, H.; ARAYA, C. Ácidos húmicos en la agricultura: Eco-Hum DX. Universidad EARTH, Costa Rica, 58p, 2002.

SOBRINHO, G. L.; DE OLIVEIRA, A. J.; SOBRINHO, F. S. L.; DA SILVA, R. R.; DE OLIVEIRA, L. C.; FERNANDES, A. P.; BOTERO, W. G.; Application of natural organic residue to remove sulfanilamide in an aquatic environment. **Environ. Challenges**. *2*, 110, 2021. [https://doi.org/10.1016/j.envc.2020.100010]

SOUSA, P. R. Avaliação ecotoxicológica de herbicidas empregado no cultivo de arroz irrigado, desenvolvimento e validação de método analítico para detecção e quantificação de bentazona em água. Dissertação. Lorena – SP. 2016

STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. American public health association., 20th ed. Washington, 1998.

STELMACHOWSKI, P.; MANIAK, G.; KACZMARCZYK, J.; ZASADA, F.; PISKORZ, W.; KOTARBA, A.; SOJKA, Z.; Mg and Al substituted cobalt spinels as catalysts for low temperature deN₂O—Evidence for octahedral cobalt active sites. **Appl. Catal. B: Environ.** *146*, 105, 2014. [https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.027

STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reaction. New York: Wiley Intersciense, 1994, p. 443.

STEVENSON, F.J.; CHEN,Y.; Soil organic matter interactions with trace elements. Y. Chen, Y. Avnimelech (Eds.), **The Role of Organic Matter in Modern Agriculture**. pp. 73-116, 1986. TAMURA, K.; KAWASHIRI, R.; IYI, N.; WATANABE, Y.; SAKUMA, H.; KAMON, M.; Rosette-like Layered Double Hydroxides: Adsorbent Materials for the Removal of Anionic Pollutants from Water. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. *11*, 27954, 2019. [https://doi.org/10.1021/acsami.9b08719]

TAYLOR, H. F. W. Mineralogical Magazine, 37, 338-341, 1969.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**. Volume 383, Pages 200-213, 2016.

TICHIT, D.; COQ, B. **Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials**. Cattech, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 206-217, 2003.

TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo (USP). Ribeirão Preto (SP), p. 42-44. 2006.

TRUJILLANO, R. et al. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with CO3 2– and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer. **Physica B: Condensed Matter**, v. 373, n. 2, p. 267-273, 2006.

United Nations, ONU News, https://news.un.org/, accessed in June 2023.

URBANOWSKA, A.; KABSCH-KORBUTOWICZ, M. Isolation and fractionation of humic substances present in water with the use of anion-exchange resins and ultrafiltration. **Braz. J. Chem. Eng.** vol.35 no.4 São Paulo. 2018

VACCARI, A.; Catalysis Today, 41, 53-71, 1998.

VELASCO, L. & CAPANEMA, L. (2006). "O setor de agroquímicos". *BNDES Setorial* 24: 69-96.

VREYSEN, S.; MAES, A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. **Appl. Clay Sci**., 38, pp. 237-249, 2008.

WATANABE, CH, GONTIJO, ESJ, DOMINGUES, MT *et al.* Impacto de substâncias húmicas aquáticas na especiação e toxicidade de arsênico e cobalto para *Ceriodaphnia dubia*. *Environ Sci Pollut Res* **30**, 77238–77245. 2023. <u>https://doi-org.ez9.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-023-27994-z</u>

WELLMER, F. W.; SCHOLZ, R. W.; The Right to Know the Geopotential of Minerals for Ensuring Food Supply Security: The Case of Phosphorus. **J. Ind. Ecol**. *19*, 3, 2015. [https://doi.org/10.1111/jiec.12230]

YU, S.; LIU, Y.; AI, Y. WANG, X.; ZHANG, R.; CHEN, Z.; WANG, X. Rational design of carbonaceous nanofiber/Ni-AI layered double hydroxide nanocomposites for high-efficiency removal of heavy metals from aqueous solutions. **Environmental pollution**, v. 242, p. 1-11, 2018.

ZALLER, J.G. Vermicompst in seedling potting media can affect germination, biomass allocation, yields and fruit quality of three tomato varieties. **European Journal Soil Biological**, p.332-336, 2007.

ZHANG, T. et al. Synthesis of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) for efficient fluoride removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 35, p. 11490-11498, 2015.

ZHANG, Ying et al. Mechanism for various phytotoxicity of atrazine in soils to soybean: insights from soil sorption abilities and dissolved organic matter properties. **Journal of Environmental Management**, v. 297, p. 113220, 2021.

ZHAO, X. et al. Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl2O4 nanocomposite with ZnAl2O4 dispersed inside ZnO network. **Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena**, v. 58, n. 2, p. 573-582, 2012.

ZHONG, Huan; EVANS, Douglas; WANG, Wen-Xiong. Uptake of dissolved organic carbon-complexed Cu by the green mussel Perna viridis. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 4, p. 2383-2390, 2012.