

APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES EM PROCESSOS ADSORTIVOS DE FENOL EM MEIO AQUOSO: UMA REVISÃO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.5311124141010>

Data de aceite: 26/11/2024

Laís Simões de Moura Aires

Universidade Estadual de Goiás, Anápolis,
Brasil

Renato Rosseto

Universidade Estadual de Goiás, Anápolis,
Brasil

PALAVRAS-CHAVE: argilas aniônicas;
remoção de poluentes; química ambiental.

INTRODUÇÃO

A disposição adequada dos efluentes industriais é um grande desafio, especialmente quando esses efluentes contêm compostos tóxicos que, ao serem descartados inadequadamente, resultam na contaminação das águas. Como consequência, o desenvolvimento e a otimização de processos para a remoção desses contaminantes do meio aquoso têm despertado crescente interesse na comunidade científica (ZHANG e colaboradores, 2022).

Os fenóis são produtos de diversos processos industriais, como a fabricação de plásticos, pesticidas (GHOSH; BHATTACHARYA, 2017), corantes e medicamentos (LI; LIU; YANG, 2018) e por isso são comumente encontrados em efluentes.

RESUMO: Este estudo investigou o uso de hidróxidos duplos lamelares (HDL) na adsorção de compostos fenólicos em soluções aquosas, analisando tendências, mecanismos e parâmetros experimentais a partir de artigos científicos pesquisados na base de dados da Plataforma de Periódicos Capes. O HDL MgAl foi o mais utilizado, seguido por ZnAl, sendo que versões modificadas desses materiais demonstraram capacidades adsorptivas significativamente superiores em relação às não modificadas. Os estudos destacaram que o processo adsorptivo HDL – fenol é, geralmente, endotérmico, com melhores desempenhos observados em faixas de pH moderado (6 a 9) e temperaturas entre 20 a 60°C. No entanto, a falta de padronização em parâmetros como massa de adsorvente, concentração do fenol e volume de solução limita a comparação direta entre os resultados já publicados.

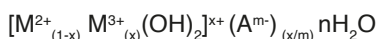
Esses compostos são classificados como perigosos devido à sua resistência à degradação microbiológica, o que lhes permite persistir no meio ambiente por longos períodos (CHEN e colaboradores, 2009). Em humanos, os fenóis podem ser absorvidos através da pele, do trato gastrointestinal ou por inalação, causando diversos problemas de saúde (MATUS e colaboradores, 2016).

As metodologias empregadas no tratamento desses efluentes variam conforme a concentração dos contaminantes e incluem processos físicos, biológicos, químicos e físico-químicos (FREITAS, 2017). Inúmeros métodos de tratamento de efluentes são conhecidos, como é o caso dos processos oxidativos avançados (BRITO; SILVA, 2012) e a adsorção (KAMEDA; UCHIYAMA; YOSHIOKA, 2015).

A adsorção é uma técnica eficaz, vantajosa e de simples operação para remoção de contaminantes presentes em meio aquoso (NAIME FILHO, 2009). Diversos materiais são conhecidos por sua eficiência como adsorvente, como carvão ativado (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) (COCHECI e colaboradores, 2022).

Os HDL são compostos inorgânicos com uma estrutura baseada no empilhamento de camadas positivamente carregadas contendo ânions e moléculas de água em seu domínio interlamelar. Esses compostos, comumente chamados de “argilas aniônicas” ou “compostos do tipo hidrotalcita”, apresentam uma textura de pó fino semelhante ao talco (CREPALDI; VALIM, 1998)

Esses compostos apresentam a fórmula geral:



sendo M^{2+} a representação do cátion metálico divalente, M^{3+} um cátion metálico trivalente; X é a razão entre o cátion trivalente e a soma dos cátions divalente e trivalente; A^{m-} representa o ânion com carga m^- intercalado e n é o número de mol de água (CREPALDI; VALIM, 1998).

Uma característica notável dos HDL é a sua capacidade de realizar troca iônica, incorporando moléculas negativamente carregadas em sua região interlamelar para neutralizar as cargas positivas de suas lamelas (FONTES, 2016). Tal característica faz dos HDL compostos adsorventes promissores em várias áreas de pesquisa, especialmente na remoção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais (VIEIRA, 2009; SANTOS, 2016; FREITAS, 2017).

Desta forma, o presente trabalho objetivou produzir uma revisão bibliográfica abordando a compreensão de termos importantes a respeito da atuação dos HDL na adsorção de fenóis em meio aquoso, buscando, além disso, compreender e fornecer *insights* importantes sobre os fatores que influenciam o desempenho adsorativo, como a modificação química do HDL e as condições experimentais. Espera-se também que a análise e apresentação dos dados obtidos possa contribuir para o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis e economicamente viáveis no tratamento de efluentes industriais contendo fenóis.

DESENVOLVIMENTO

Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) consistem em camadas de cátions metálicos empilhadas, com ânions e moléculas de água intercalados em seu domínio interlamelar, conferindo-lhes uma estrutura altamente porosa e funcional (Figura 1) (CREPALDI; VALIM, 1998).

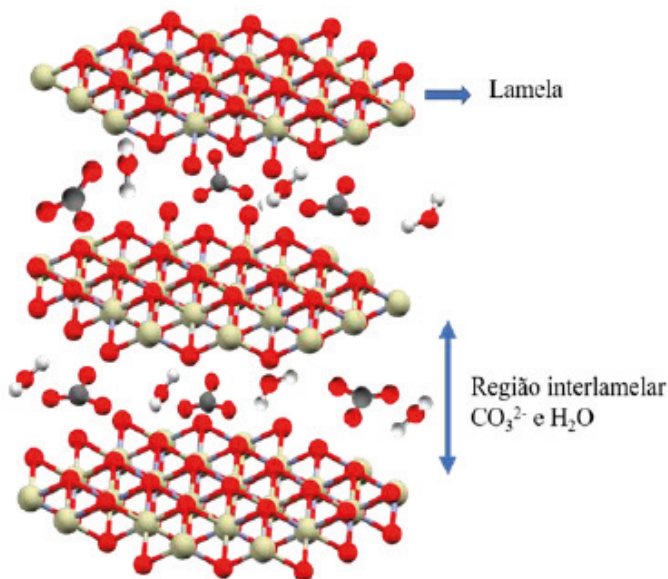


Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos HDL do tipo hidrotalcita.

Fonte: LEMES; RAMOS; ROSSETO, 2021.

Essa organização permite a formação de uma matriz acessível para adsorção de contaminantes, com alta área superficial e versatilidade química, características essenciais para aplicações em catálise, adsorção e liberação controlada de substâncias (RIVES, 2001; WANG e colaboradores, 2018).

As camadas metálicas são compostas por cátions divalentes (como Mg^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) e trivalentes (como Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}), coordenados por íons hidroxila (OH^-) em uma rede octaédrica. Ânions como carbonatos, nitratos e cloretos equilibram a carga positiva das camadas, enquanto as moléculas de água intercaladas contribuem para a estabilidade estrutural e facilitam a troca iônica (MIYATA, 1983; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os métodos de síntese, como co-precipitação, síntese hidrotérmica e método sol-gel, desempenham papel crucial na modulação das propriedades dos HDL. A co-precipitação é amplamente usada pela simplicidade e custo reduzido, embora possa apresentar limitações no controle preciso da estrutura cristalina (RIVES, 2001).

Por outro lado, a síntese hidrotérmica oferece alta cristalinidade e uniformidade, enquanto o método sol-gel é ideal para composições específicas, apesar de seu custo mais elevado e complexidade (KHAN; O'HARE, 2002; KAMELIYA e colaboradores, 2023).

A aplicação em larga escala de HDL ainda enfrenta desafios, especialmente no escalonamento de métodos mais avançados, como o sol-gel e o hidrotérmico. Alternativas como reatores de fluxo contínuo e processos de síntese automatizados têm potencial para superar essas barreiras, aumentando a eficiência e reduzindo custos (EVANS; SLADE, 2006; KUMAR e colaboradores, 2016).

Além disso, a regeneração e a reutilização dos HDL após a adsorção são questões importantes para garantir sua viabilidade econômica e ambiental. Estudos demonstram que esses materiais são eficazes na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, especialmente devido à sua capacidade de troca iônica e à formação de complexos de superfície (WANG e colaboradores, 2018).

Por apresentarem estabilidade térmica, resistência a condições químicas adversas e versatilidade estrutural, os HDL têm se destacado em aplicações ambientais e industriais, com perspectivas promissoras para avanços tecnológicos na remoção de contaminantes e na proteção ambiental (KHAN; O'HARE, 2002; KUMAR e colaboradores, 2016).

Novas abordagens no campo da adsorção com HDL

Diversos estudos têm demonstrado a eficácia dos HDL na remoção de contaminantes presentes na água. Por exemplo, Khan, Hassan, Jhung (2011) mostraram que HDL intercalados com dodecilbenzenossulfonato (DBS) apresentaram alta capacidade de adsorção para fenol e derivados. Desta forma, os autores verificaram que modificações na superfície dos HDL, como a intercalação de agentes quelantes ou moléculas orgânicas, aumentam a sua seletividade e capacidade de adsorção.

A capacidade de adsorção (q_t) é um parâmetro importante nos trabalhos de adsorção de contaminantes. Ela pode ser calculada a partir da Equação 1:

$$q_t = ((C_0 - C) * V) / m \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração inicial da solução do contaminante (mg L^{-1}), C é a concentração do contaminante (mg L^{-1}) em determinado tempo de cinética, q_t é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em determinado tempo, V o volume da solução aquosa (L) e m (g) é a massa do material (ELMOUBARKI e colaboradores, 2017).

A funcionalização do HDL também foi estudada por Cochechi e colaboradores (2022) cuja incorporação do HDL MgAl em líquido iônico mostrou melhorias significativas na performance adsorvente de Pd presente em meio aquoso. Inicialmente, o HDL MgAl apresentou uma capacidade de adsorção (q_t) igual a $142,9 \text{ mg.g}^{-1}$. Após a funcionalização via sonicação, a q_t aumentou para $227,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e na funcionalização via co-síntese, esse valor alcançou $277,8 \text{ mg.g}^{-1}$.

Goh, Lim, Dong (2008) verificaram a melhoria na adsorção de compostos orgânicos após a intercalação de moléculas surfactantes e ácidos carboxílicos devido ao aumento da área superficial e da hidrofobicidade do HDL. Já Kameda, Takeuchi, Yoshioka (2012) mostraram que a intercalação de ftalocianina de cobre nos HDL aumentou a capacidade de adsorção de metais tóxicos.

A incorporação de metais de transição, como cobalto, níquel e cobre, na estrutura dos HDL pode melhorar a capacidade de adsorção de contaminantes específicos. Estudos demonstram que HDL dopados com cobalto têm uma capacidade de adsorção aumentada para íons de fosfato em comparação com HDL não dopados (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Alagha e colaboradores (2020) investigaram a eficiência dos HDL na remoção de íons nitrato e fosfato de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o HDL MgFe modificado com carvão ativado de lodo apresentaram uma capacidade de adsorção promissora devido à formação de mais ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π .

Portanto, os HDL costumam ser calcinados ou funcionalizados com diferentes grupos químicos ou metais para aumentar sua seletividade e capacidade de adsorção. Por outro lado, a modificação da composição dos cátions metálicos e dos ânions intercalados pode ajustar as propriedades dos HDL para aplicações específicas (RIVES, 2001).

O estudo da modificação da composição dos cátions é promissor e apresenta campo para ser realizado. Velazquez-Herrera e colaboradores (2022) verificaram a atuação dos HDL MgAl, ZnAl e ZnMgAl frente à adsorção de contaminantes aromáticos. Os resultados mostraram que os fatores mais importantes no processo de adsorção foram a composição química dos materiais, que determinaram a interação sólido-adsorbato (determinada pelo metal zinco) e pela estrutura do material.

Fenol

Dentre os exemplos de poluentes orgânicos pode-se citar os derivados fenólicos. Eles apresentam desafios ambientais, pois são altamente tóxicos para organismos aquáticos, causando efeitos adversos na reprodução e crescimento de peixes e invertebrados (CAO; LI; ZHANG, 2020).

O fenol apresenta fórmula química C_6H_5OH e é classificado como um álcool por ter o grupo -OH ligado diretamente a um anel aromático (Figura 2). Ele se caracteriza como um hidrocarboneto aromático mono substituído e é um contaminante oxigenado presente em efluentes industriais (CAVALCANTE, 2016).

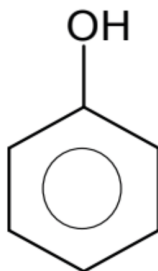


Figura 2. Forma estrutural do fenol.

Fonte: os autores (2024).

Os fenóis são encontrados em diversas fontes industriais (SAPUTERA e colaboradores, 2021), incluindo a fabricação de plásticos, pesticidas, corantes, medicamentos (PAVITHRA e colaboradores, 2023) e na indústria petroquímica (MANISALIDIS e colaboradores, 2020), podendo contaminar rios, lagos e aquíferos caso seus efluentes não sejam tratados adequadamente.

Os fenóis são conhecidos por sua toxicidade, persistência no ambiente e potencial de bioacumulação em organismos, aumentando os riscos ao longo da cadeia alimentar (AL-KHALID; EL-NAAS, 2012). Isso faz com que eles sejam um problema de saúde pública, pois a presença deles em águas superficiais e subterrâneas pode levar à contaminação de fontes de água potável. A persistência desses compostos no ambiente aquático compromete a qualidade da água e a saúde dos ecossistemas (KUNDU; CHERWOOD; KUMAR, 2023).

A exposição a altas concentrações de fenóis pode causar irritação na pele, olhos e trato respiratório, além de efeitos tóxicos em órgãos internos e estudos têm mostrado que certos compostos fenólicos, mesmo expostos em baixas concentrações, possuem potencial carcinogênico e mutagênico (LI e colaboradores, 2024). Alguns fenóis atuam como disruptores endócrinos, interferindo no funcionamento hormonal dos organismos (VANDENBERG e colaboradores, 2016).

A remoção de compostos fenólicos do meio ambiente é uma questão necessária devido aos seus efeitos adversos à saúde humana e aos ecossistemas. Desta forma, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o valor de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para a concentração máxima de fenóis nos corpos de água.

Já a Portaria GM/MS nº 888/2021, ao dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, determina que o valor máximo permitido (VMP) de alguns tipos de fenóis é: $9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de pentaclorofenol e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de 2,4,6 triclorofenol e 2,4-diclorofenol (BRASIL, 2021).

A remoção eficaz de compostos fenólicos do meio ambiente é fundamental para mitigar seus efeitos adversos. Diversos métodos têm sido estudados e implementados, como processos oxidativos avançados, biodegradação e adsorção (SILVA AIRES e colaboradores, 2024).

Os processos oxidativos usam oxidantes fortes, como peróxidos, para degradar os contaminantes orgânicos em moléculas menores que serão mais facilmente eliminadas do meio (RUBALCABA e colaboradores, 2007). Esse método degrada o fenol mesmo em baixas concentrações e não requer montagem e manutenção constantes, o que o torna eficiente. Em contrapartida, o uso de reagentes durante as etapas pode levar à produção de resíduos que demandem tratamento posterior (SILVA-AIRES e colaboradores, 2024).

Já a utilização de microrganismos para degradar compostos fenólicos é uma abordagem sustentável e promissora. Várias cepas de bactérias e fungos têm sido identificadas como eficazes na biodegradação de fenóis (SILVA AIRES e colaboradores, 2024). Diferentemente dos resíduos produzidos nos processos oxidativos, na biodegradação eles não apresentam risco de poluição, mas por outro lado, ele se limita ao tratamento de água contaminadas com baixas concentrações para não interferir na ação dos microrganismos (PRADEEP e colaboradores, 2015).

A adsorção é uma técnica comumente utilizada para a remoção de fenóis devido à sua eficiência e custo-benefício. Materiais como carvão ativado (MA e colaboradores, 2013), zeólitas (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011) e HDL (CHEN e colaboradores, 2009) têm mostrado alta capacidade de adsorção de compostos fenólicos.

Adsorção

A adsorção é um método eficiente para remover contaminantes de meios aquosos devido à sua simplicidade, baixo custo operacional e alto desempenho. Por isso, o desenvolvimento de adsorventes econômicos e eficazes tem atraído grande interesse (HUANG e colaboradores, 2015; ZHANG e colaboradores, 2022).

Esse processo envolve a transferência de moléculas da fase gasosa ou líquida para a superfície de um sólido, guiada por interações como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Na prática, essas forças capturam e fixam contaminantes na superfície do adsorvente (BRUNCH; COLE; ZAREMBA, 1997).

Entre os materiais amplamente utilizados, o carvão ativado destaca-se por sua alta área superficial e porosidade, que permitem adsorver uma ampla gama de contaminantes, mas é menos eficaz para certos ânions e compostos polares (BANSAL; GOYAL, 2005; MA e colaboradores, 2013). Zeólitas possuem microporos seletivos e boa estabilidade química, embora sejam menos eficazes em pH extremos e, em alguns casos, tenham menor capacidade de troca iônica comparadas aos HDL (XU e colaboradores, 2007).

Materiais à base de carbono, como grafeno e óxido de grafeno, combinam alta área superficial com propriedades químicas ajustáveis, mas enfrentam desafios de custo e escalabilidade (DREYER e colaboradores, 2010).

Os HDL destacam-se por sua versatilidade química e capacidade superior de troca iônica, oferecendo vantagens na adsorção de compostos fenólicos e outros contaminantes específicos (GOH; LIM; DONG, 2008). Em termos de estabilidade térmica e química, podem ser mais robustos que o carvão ativado, e sua combinação de área superficial e capacidade de troca iônica pode superar limitações de outros adsorventes (KHAN; O'HARE, 2002).

Estudos comparativos podem posicionar os HDL como uma solução competitiva, destacando áreas de otimização e possíveis complementaridades com outras tecnologias. Contudo, testes em condições reais são essenciais para validar sua aplicação prática em sistemas de tratamento de água.

Mecanismos de adsorção

A capacidade de troca iônica dos HDL, como anteriormente apresentado, permite a substituição de ânions intercalados por ânions fenólicos, facilitando a remoção desses compostos da solução. Sotiles (2021) comentou como a capacidade de troca iônica em HDL é eficaz para a adsorção devido à flexibilidade da estrutura lamelar em acomodar diferentes tipos de ânions.

Esse mecanismo de adsorção é, provavelmente, o mais discutido e apresentado por estudiosos desse campo. Entretanto, autores diversos têm dado luz aos mecanismos adsorptivos que consideram as interações que podem ocorrer com a superfície e lamelas dos HDL ao invés de apenas explicarem a adsorção usando os conceitos da troca iônica.

Considerando as formas de interação entre HDL e adsorbatos, temos a fisorção (ou adsorção física) e a quimissorção (ou adsorção química). A fisorção em HDL é impulsionada principalmente pela alta área superficial e pela presença de espaços interlamelares que podem acomodar as moléculas de interesse. Nesse caso, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular (NASCIMENTO e colaboradores, 2014).

Já a quimissorção de compostos fenólicos em HDL pode ocorrer através da formação de ligações covalentes ou coordenação com os metais presentes na estrutura dos adsorventes, isto é, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta numa nova ligação química e, portanto, mais forte que no caso da fisorção (NASCIMENTO e colaboradores, 2014).

Os mecanismos de adsorção podem ser aprimorados com o conhecimento da variação dos parâmetros cinéticos. O pH afeta a ionização dos compostos fenólicos e a carga superficial dos HDL, influenciando os mecanismos de adsorção. Tabana, Labuschagne, Tichapondwa (2020) estudaram o efeito do pH na adsorção de fenol em HDL e observaram que a adsorção máxima ocorre em pH 7. Outros ensaios foram realizados nos valores de pH igual a 9 e 12, mas não foram realizados em pH ácido pois eles danificam a estrutura do HDL.

A temperatura pode influenciar a adsorção, afetando tanto a energia cinética das moléculas de adsorbato quanto a estabilidade das interações entre o adsorbato e o adsorvente. Esse parâmetro afeta a adsorção física e química, com a adsorção física geralmente diminuindo com o aumento da temperatura devido à natureza exotérmica do processo (BIANCONI e colaboradores, 2022).

Kameda e colaboradores (2022) estudaram o efeito da temperatura na adsorção de compostos fenólicos em HDL e observaram que a adsorção diminui com o aumento da temperatura. Logo, os autores relataram que a adsorção física é o mecanismo predominante dos sistemas testados. Futuros estudos devem focar na compreensão detalhada dos mecanismos de adsorção em HDL, para otimizar as condições de operação.

Estado da arte: adsorção de fenol utilizando HDL

Com o objetivo de investigar o estado da arte no uso de HDL na adsorção de fenóis em meio aquoso, foi realizada uma busca por trabalhos utilizando as palavras-chave “*layered double hydroxide*”, “*phenol*” e “*adsorption*”. A busca foi realizada na plataforma de periódicos da Capes, permitindo identificar estudos publicados nos últimos 5 anos (2019-2023) que exploraram a eficácia e os mecanismos envolvidos nesse processo de adsorção.

O critério de seleção inicial dos trabalhos (etapa de seleção) baseou-se no fato dos artigos de pesquisa apresentarem as palavras-chave utilizadas na busca no título e/ou no resumo. Após a leitura de ambos, se fosse constatado que os autores utilizaram HDL para adsorver fenóis em meio aquoso, o trabalho seria classificado como “aceito”.

A busca resultou no encontro de 70 artigos, mas a extração dos dados apontou que, na última meia década, 19 artigos com o objetivo proposto foram publicados, pois a utilização de HDL na remoção de fenol é mais comum nos processos de fotodegradação e catálise.

Os HDL mais utilizados nos ensaios foram os de MgAl (6 artigos) e ZnAl (3 artigos) com seus derivados/modificados. O primeiro foi estudado por He, Wang, Zhang (2019); Tabana, Labuschagne, Tichapondwa (2020); Mu’azu, Zubair, Ihsanullah (2021), Zhang e colaboradores (2022), Zhang e colaboradores (2019) e Velásquez-Herrera e colaboradores (2022).

O HDL ZnAl foi estudado por Badaruddin e colaboradores (2022), Mohadi e colaboradores (2023) e Su e colaboradores (2022). Em apenas 3 trabalhos os HDL MgAl (HE; WANG; ZHANG, 2019), ZnAl (BADARUDDIN e colaboradores, 2022) e MgCo (GAO; XU; YANG, 2022) foram utilizados sem modificação.

O fenol e para-nitrofenol foram as espécies mais testadas, mas a avaliação dos trabalhos selecionados aponta que a adsorção de outros derivados fenólicos, como aminofenol e clorofenol, também tem sido estudada na última meia década. Isso indica uma ampliação das aplicações dos HDL para a remoção de diferentes tipos de contaminantes aromáticos, aumentando sua relevância em processos de descontaminação ambiental.

Os processos adsorptivos nestes sistemas costumam acontecer de forma endotérmica, resultado encontrado em 8 trabalhos: Mu'azu, Zubair, Ihsanullah (2021), Badaruddin e colaboradores (2022), Khomeyrani e colaboradores (2022), Mohadi e colaboradores (2023), Kameda e colaboradores (2022), Mu'azu e colaboradores (2020), Wijaya e colaboradores (2022) e Balbino e colaboradores (2020).

Temperaturas variando de 20 a 60°C foram estudadas nos trabalhos selecionados, mas percebeu-se que a maior quantidade dos trabalhos realizou os ensaios cinéticos em temperaturas de até 30°C. A maioria dos estudos relata que a adsorção de compostos fenólicos em HDL ocorre de forma endotérmica, sugerindo que o processo é favorecido por temperaturas mais altas.

No entanto, os testes realizados até 30°C sugerem que, mesmo em temperaturas moderadas, o processo ainda é eficiente, sendo que a adsorção ocorre com sucesso em condições experimentais controladas, em escala de bancada. Isso reflete a viabilidade de aplicar HDL em cenários práticos e ambientais, onde as temperaturas tendem a ser mais moderadas.

Os HDL CuAl modificado (KAMEDA e colaboradores, 2022), CaAl modificado (KHOMEYRANI e colaboradores, 2022) e NiAl modificado (UTAMI e colaboradores, 2022) também são exemplos de adsorventes estudados. Os dados mostram que os HDL modificados (seja por calcinação ou com adição de nanotubos de carbono ou esferas de carbono, por exemplo) apresentam uma capacidade de adsorção significativamente maior.

A calcinação, como mostrado no trabalho de Zhang e colaboradores (2022), também resulta em uma melhora expressiva nos valores da capacidade adsorptiva (qt). Isso indica que a modificação dos HDL altera não apenas sua estrutura lamelar, mas também as propriedades de superfície, que são fundamentais para aumentar a eficiência da adsorção. Portanto, as modificações do adsorvente aparentam ser um fator crucial para otimizar a capacidade de remoção de compostos fenólicos.

Os HDL modificados mostraram desempenho superior em relação aos não modificados, mas as modificações nem sempre são descritas com detalhes ou seguem um padrão. A ausência de especificações claras sobre as técnicas de modificação e calcinação, como observado no estudo de Zhang e colaboradores (2022), onde a concentração exata de fenol não foi mencionada, limita a compreensão exata de como cada técnica afeta o desempenho.

Os valores de massa de HDL, concentração das soluções de fenol testadas e volume de solução usado nos ensaios de cinética apresentam uma ampla faixa de variação. Por sua vez, os valores de capacidade de adsorção obtidos, consequentemente, apresentam variação cuja comparação e interpretação merecem um destaque que será dado mais adiante.

A massa de HDL utilizada nos ensaios cinéticos de remoção apresenta valores que variam entre 1 (WAIZUME e colaboradores, 2022) e 2000 mg (TABANA e colaboradores, 2020). As concentrações das soluções das espécies fenólicas variaram de 10 (UTAMI e colaboradores, 2022; BADARUDDIN e colaboradores, 2022) a 4173 mg L⁻¹ (WAIZUME e colaboradores, 2022). Esses dados apontam a diversidade e liberdade de planejamento dos ensaios cinéticos.

Os volumes de solução usados nos ensaios cinéticos são, rotineiramente, entre 10 e 100 mL. Isso corrobora com a intenção de realização de ensaios em estágio de bancada. Kameda e colaboradores (2022), Waizume e colaboradores (2022), Yang e colaboradores (2021) e Velázquez-Herrera e colaboradores (2022) utilizaram 10 mL de solução, enquanto Tabana e colaboradores (2019) e Tabana, Labuschagne, Tichapondwa (2020) utilizaram o maior volume de solução encontrado (100 mL).

Parâmetros experimentais como a concentração de fenol, a massa de adsorvente e o tempo de adsorção também são variáveis essenciais na eficiência da adsorção. Por exemplo, o trabalho de He, Wang, Zhang (2019) utilizou uma concentração de fenol de 50 mg.L⁻¹ e obteve um qt de 42,9 mg.g⁻¹, enquanto Zhang e colaboradores (2022), com uma faixa de concentração entre 50 e 1000 mg.L⁻¹ e um HDL modificado, atingiram uma qt muito maior (237,0 mg.g⁻¹). Isso mostra que, além das modificações nos HDL, as condições experimentais, como a concentração do contaminante e a dosagem do adsorvente, podem afetar significativamente o desempenho do processo adsorativo.

A ampla faixa de valores nos experimentos, como a massa de HDL (de 1 a 2000 mg) e a concentração de fenol (de 10 a 4173 mg L⁻¹), pode comprometer a comparabilidade entre os estudos. Essa falta de padronização nos parâmetros, ainda que comum em experimentos exploratórios, dificulta estabelecer um padrão universal sobre a eficiência de adsorção dos HDL. Além disso, o uso de diferentes volumes de solução nos ensaios (10 a 100 mL) também limita a replicabilidade dos resultados em maior escala.

Como apresentado anteriormente, os HDL são sensíveis quando expostos a valores de pH que tendem aos extremos ácido e base, pois nesses casos a sua estrutura lamelar é desfeita e o adsorvente perde essa característica de interesse. Entretanto, nota-se que os trabalhos encontrados realizaram ensaios de adsorção numa faixa entre 2 (BADARUDDIN e colaboradores, 2022; MOHADI e colaboradores, 2023) e 12 (TABANA e colaboradores, 2020; TABANA e colaboradores, 2019).

A maioria dos trabalhos foi realizada em uma faixa de pH levemente ácido a valores intermediários básicos, contemplando a faixa de 6 a 9, respeitando a limitação do HDL frente a valores extremos desse parâmetro, preservando a sua estrutura e, garantindo melhor desempenho de adsorção (TABANA; LABUSCHAGNE; TICHAPONDWA, 2020; MU'AZU e colaboradores, 2021; WAIZUME e colaboradores (2022); MU'AZU e colaboradores, 2020; ZHANG e colaboradores, 2019; WIJAYA e colaboradores, 2022; YANG e colaboradores, 2021; BALBINO e colaboradores, 2020; GAO; XU; YANG, 2022). Isso reforça a necessidade de estudos focados em maximizar a eficiência de adsorção dentro dessas faixas, explorando como ajustes finos de pH podem melhorar o desempenho adsorativo sem comprometer a integridade estrutural dos materiais.

Os tempos de cinética apresentam uma ampla faixa de valores, variando de, aproximadamente, 12 min (KHOMEYRANI e colaboradores, 2022) a 108 h (TABANA; LABUSCHAGNE; TICHAPONDWA, 2020). Entretanto, valores intermediários de tempo de cinética são usualmente mais testados, sendo 180 min o tempo mais testado entre os trabalhos (BALBINO e colaboradores, 2020; YANG e colaboradores, 2021; MU'AZU e colaboradores, 2020; MOHADI e colaboradores, 2023; UTAMI e colaboradores, 2022; BADARUDDIN e colaboradores, 2022).

Esses valores apontam, de maneira simplificada, a massa de adsorbato, em mg, adsorvida em cada grama de adsorvente adicionado ao sistema. As qt variaram entre 5,0 (VELÁZQUEZ-HERRERA e colaboradores, 2022) e 599,6 mg.g⁻¹ (SU e colaboradores, 2022) onde os valores acima de 40 mg.g⁻¹ foram obtidos após modificações dos HDL. Isso indica que, usualmente, maiores valores de qt costumam ser obtidos em ensaios cujos HDL utilizados foram modificados.

É inegável que quanto maiores forem os valores da qt, mais interesse os trabalhos apresentarão no âmbito científico. Entretanto, é importante salientar que esses resultados precisam ser interpretados em conjunto com os demais parâmetros utilizados e suas respectivas unidades de medida.

He, Wang, Zhang (2019) estudaram a adsorção de fenol com o HDL MgAl sem modificação e a qt encontrada foi de 42,9 mg g⁻¹. Os autores obtiveram esse valor quando a concentração do fenol foi de 50 mg L⁻¹, a dosagem do HDL de 4 g L⁻¹ e o volume da solução igual a 50 mL. Nessas condições, ocorreu uma rápida adsorção nos primeiros 30 min de cinética.

Quando verificamos os resultados encontrados por Zhang e colaboradores (2022), vemos que os autores obtiveram uma qt = 237,0 mg g⁻¹. As condições experimentais para a obtenção desse valor foram: a concentração de fenol variou de 50 a 1000 mg L⁻¹ (e os autores não especificaram o valor exato que foi usado no teste que produziram esses resultados), 0,02 g de HDL MgAl modificado com esferas de carbono e calcinado a 800°C e o volume da solução igual a 50 mL. A cinética teve uma duração total de 24 h.

Zhang e colaboradores (2019) estudaram a adsorção de fenol com HDL MgAl modificado com nanotubos de carbono. Os autores encontraram uma qt de 219,0 mg.g⁻¹ em 4 h de cinética com as seguintes condições experimentais: dosagem de 3,5 g.L⁻¹ do adsorvente, 50 mg L⁻¹ de concentração de fenol e o volume de solução utilizado não foi divulgado.

Velazquez-Herrera e colaboradores (2022) testaram diferentes formas do mesmo material (HDL MgAl, óxido de HDL MgAl, e HDL MgAl reconstituído) na adsorção de uma mistura contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e fenol e os resultados mostraram que o HDL MgAl reconstituído teve a maior qt (12,0 mg.g⁻¹), seguido pelo óxido de HDL MgAl (4,0 mg.g⁻¹) e o HDL MgAl não modificado (1,5 mg.g⁻¹). Os autores usaram, individualmente, 10 mg dos adsorventes em uma solução de 10 mL com concentração dos aromáticos igual a 0,05 mg.mL⁻¹.

A mudança no metal presente no HDL parece ter um impacto significativo na capacidade de adsorção. Por exemplo, os HDL baseados em MgAl, ZnAl e CuAl (modificados) apresentaram diferentes valores de qt. O HDL MgAl, tanto modificado quanto não modificado, é amplamente estudado e tende a apresentar capacidades de adsorção elevadas quando modificado (qt de até 237,0 mg.g⁻¹).

A modificação do metal no HDL (como em ZnAl e NiAl modificados) também pode aumentar a eficiência de remoção, mas os dados indicam que as modificações químicas ou térmicas (calcinação) melhoram mais substancialmente os resultados do que apenas a troca do metal. Isso sugere que, embora a natureza do metal influencie o desempenho do HDL, a modificação do material pode ser um fator ainda mais determinante.

Velázquez-Herrera e colaboradores (2022) demonstraram que o uso de materiais modificados, mesmo para uma mistura de contaminantes, é muito mais eficiente que os materiais não modificados. Analisando as informações desses seis trabalhos que têm em comum a adsorção de fenol com o HDL MgAl, percebe-se que a modificação do adsorvente, seja por funcionalização ou calcinação, parece melhorar, significativamente, a qt.

CONCLUSÃO

A investigação sobre o uso de HDL na adsorção de compostos fenólicos em meio aquoso evidencia avanços significativos, mas também destaca desafios que precisam ser superados. Os estudos analisados mostram que os HDL modificados, por técnicas como calcinação ou incorporação de nanotubos de carbono, apresentam maior eficiência adsorptiva, atingindo valores de qt significativamente superiores aos materiais não modificados.

Essas modificações melhoram não apenas as propriedades estruturais, mas também as características de superfície do adsorvente, ampliando sua aplicabilidade em processos de descontaminação ambiental.

No entanto, as condições experimentais, como concentração do fenol, tempo de contato e quantidade de adsorvente, influenciam diretamente os resultados. Apesar do progresso alcançado, a diversidade de metodologias dificulta a padronização e a comparação entre os estudos. Além disso, a maioria das pesquisas é conduzida em pequena escala, utilizando volumes reduzidos de solução e sistemas simplificados. Esses fatores limitam a extrapolação dos dados para cenários reais, como o tratamento de águas e efluentes industriais em larga escala.

Os HDL não modificados, por sua vez, apresentam qt mais modestas, reforçando a superioridade dos materiais modificados para aplicações práticas. Componentes como esferas de carbono ou nanotubos de carbono, quando incorporados, aumentam significativamente esse parâmetro. Futuras pesquisas devem priorizar a padronização de parâmetros experimentais e o desenvolvimento de abordagens que combinem modificações mais sofisticadas com testes em condições realistas.

A ampliação das faixas de temperatura avaliadas, aliada a ajustes finos na modificação dos materiais e até mesmo a realização de trabalhos com colunas de HDL em leito fixo podem consolidar o uso dele como uma solução eficiente e sustentável para a remoção de compostos fenólicos e aromáticos. Esses avanços são essenciais para transformar os HDL em ferramentas viáveis no enfrentamento dos desafios ambientais associados à contaminação por fenóis.

REFERÊNCIAS

ALAGHA, O.; MANZAR, M. S.; ZUBAIR, M.; ANIL, I.; MU'AZU, N. D.; QURESHI, A. Magnetic Mg-Fe/LDH intercalated activated carbon composites for nitrate and phosphate removal from wastewater: insight into behavior and mechanisms. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1361, 2020.

AL-KHALID, T.; EL-NAAS, M.H. Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 42, 1631–1690, 2012.

BADARUDDIN, M.; AHMAD, N.; FITRI, E. S.; LESBANI, A.; MOHADI, R. Hydrochar and Humic Acid as Template of ZnAl Layered Double Hydroxide for Adsorption of Phenol. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 4, 492-499, 2022.

BALBINO, T. A. C.; BELLATO, C. R.; SILVA, A. D.; MARQUES NETO, J. O.; GUIMARÃES, L. M. Magnetic cross-linked chitosan modified with ethylenediamine and β -cyclodextrin for removal of phenolic compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, p. 125119, 2020.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. 1ª ed. Boca Raton: Ed. CRC Press, 2005.

BIANCONI, L. P.; TAVIOTI-GUEHO, C.; CONSTANTINO, V. R. L.; BIZETO, M. A. Evaluation of the structural integrity of layered double hydroxides and mesoporous silica during the preparation of heterostructures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 33(10), 1211-1218, 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria Nº 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical Adsorption: Forces and Phenomena**, The International Series of Monographs on Chemistry, eds., 1997.

CAO, Y.; LI, X.; ZHANG, L. Phenol toxicity and bioremediation strategies: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 155, 105085, 2020.

CAVALCANTE, P. R. M. **Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica**. 2016. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, 11(2), 173-301, 1991.

- CHEN, S.; XU, Z. P.; ZHANG, Q.; LU, G. Q. M.; HAO, Z. P.; LIU, S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. **Separation and purification technology**, v. 67, n. 2, p. 194-200, 2009.
- COCHECI, L.; LUPA, L.; TOLEA, N. S.; LAZAU, R.; PODE, R. IL-Functionalized Mg3Al-LDH as New Efficient Adsorbent for Pd Recovery from Aqueous Solutions. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 16, p. 9107, 2022.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v.21, p.300-311, 1998.
- DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical society reviews**, 39(1), 228-240, 2010.
- ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSAID, H.; ABEDNNOURI, M.; SADIQ, M.; QOURZAL, S.; ZOUHRI, A.; BARKA, N. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: Preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 3, p. 271-283, 2017.
- EVANS, D. G.; SLADE, R. C. Structural aspects of layered double hydroxides. **Structure and Bonding**, 119, 1-87, 2006.
- FONTES, D. A. F. **Síntese e aplicação de hidróxidos duplos lamelares: adjuvantes funcionais para incremento de solubilidade e sistemas de liberação de fármacos.** 2016. [145 folhas]. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- FREITAS, L. L. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias esgotadas para aplicação como eletrodo.** 2017. [123 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- GAO, F.; XU, X.; YANG, J. Removal of p-nitrophenol from simulated sewage using MgCo-3D hydrotalcite nanospheres: capability and mechanism. **RSC advances**, v. 12, n. 41, p. 27044-27054, 2022.
- GHOSH, S.; BHATTACHARYA, R. Phenol degradation by microalgae: A review. **Environmental Technology & Innovation**, 8, 112-129, 2017.
- GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, 42(6-7), 1343-1368, 2008.
- HE, X.; WANG, B.; ZHANG, Q. Phenols removal from water by precursor preparation for MgAl layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 221, p. 108-117, 2019.
- HUANG, G.; WANG, D.; MA, S.; CHEN, J.; JIANG, L.; WANG, P. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb (II) and Cu (II). **Journal of colloid and interface science**, 445, p. 294-302, 2015.
- KAMEDA, T.; TAKEUCHI, M.; YOSHIOKA, T. Adsorption behavior of heavy metal ions on Cu(II)-intercalated layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 606-612, 2012.

- KAMEDA, T.; UCHIYAMA, T.; YOSHIOKA, T. Cu–Al layered double hydroxides intercalated with 1-naphthol-3, 8-disulfonate and dodecyl sulfate: adsorption of substituted phenols from aqueous media. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 8, p. 6315-6322, 2015.
- KAMEDA, T.; WAIZUME, K.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T. Kinetic studies on the uptake of phenols by linear and cyclic organic sulfonic acid-modified Cu-Al layered double hydroxides. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, p. 110194, 2022.
- KAMELIYA, J.; VERMA, A.; DUTTA, P.; ARORA, C.; VYAS, S.; VARMA, R. Layered double hydroxide materials: A review on their preparation, characterization, and applications. **Inorganics**, v. 11, n. 3, p. 121, 2023.
- KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, 205-206, 1-10, 2011.
- KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, 12(11), 3191-3198, 2002.
- KHOMEYRANI, S. F. N.; GHALAMI-CHOOBAR, B.; AZAHANDI, M. H. A.; FOROUGH, M. An enhanced removal of para-nitrophenol (PNP) from water media using CaAl-layered double hydroxide-loaded magnetic g-CN nanocomposite. **Journal of Water Process Engineering**, 46, 102516, 2022.
- KUMAR, R.; ANSARI, M. O.; BARAKAT, M. A. Adsorptive removal of toxic phenols with magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles synthesized from activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, 23, 23787-23794, 2016.
- KUNDU, A.; CHERWOO, L.; KUMAR, B. Leveraging microorganisms for phenol and cyanide degradation in coke oven industry effluent treatment: current advances and future potential. **Bioresour Technol Rep.** 2023.
- LEMES, L. O.; RAMOS, B.; ROSSETO, R. Hidróxidos duplos lamelares: aplicações e perspectivas para remoção de corantes em água. In: I Web encontro Nacional de Engenharia Química, 1., 2021, Evento Online. **Anais eletrônicos [...]**.
- LI, X.; LIU, M.; WU, N.; SHARMA, V. K.; QU, R. Enhanced removal of phenolic compounds by ferrate(VI): Unveiling the Bi(III)-Bi(V) valence cycle with in situ formed bismuth hydroxide as catalyst. **Water Res.** 2024.
- LI, K.; LIU, Z.; YANG, Y. Removal of phenolic compounds from water by advanced oxidation processes (AOPs): A review. **Chemosphere**, 212, 1-11, 2018.
- MA, Y.; GAO, N.; CHU, W.; LI, C. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. **Front Environ Sci Eng.** 7:158–65, 2013.
- MANISALIDIS, I.; STAVROPOULOU, E.; STAVROPOULOS, A.; BEZIRTZOGLU, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, 8, 14, 2020.
- MATUS, C.; CAMU, E.; VILLARROEL, M.; OJEDA, J.; BAEZA, P. Study of the removal of 4-nitrophenol from aqueous media by adsorption on different materials. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 61, n. 2, p. 2898-2902, 2016.
- MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, 153, 172-186, 2018.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, 31(4), 305-311, 1983.

MOHADI, R.; BADARUDDIN, M.; AHMAD, N.; LESBANI, A. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using Zn/Al Layered Double Hydroxides-Cellulose Composite. **Science and Technology Indonesia**, v. 8, n. 1, 123-128, 2023.

MU'AZU, N. D.; ZUBAIR, M.; IHSANULLAH, I. Process optimization and modeling of phenol adsorption onto sludge-based activated carbon intercalated MgAlFe ternary layered double hydroxide composite. **Molecules**, v. 26, n. 14, p. 4266, 2021.

MU'AZU, N. D.; ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; ALAGHA, O.; AL-HARTHI, M. A.; ESSA, M. H. Sewage sludge ZnCl₂-activated carbon intercalated MgFe-LDH nanocomposites: insight of the sorption mechanism of improved removal of phenol from water. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 5, p. 1563, 2020.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 29-38, 2009.

NAIME FILHO, J. F. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2009. [99 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Ed. Imprensa Universitária, 2014.

PAVITHRA, K. G.; SUNDARRAIAN, P.; ARUN, J.; BRINDHADEVI, K.; LE, Q. H.; PUGAZHENDHI A. A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook. **Environmental Research**, 117005, 2023.

PRADEEP, N. V.; ANUPAMA, S.; NAVYA, K.; SHALINI, H. N.; IDRIS, M.; HAMPANNAVAR, U. S. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review. **Appl Water Sci**. 5:105–12, 2015.

RIVES, V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. Nova Science Publishers. 2001.

RUBALCABA, A.; SUAREZ-OJEDA, M. E.; STUBER, F.; FORTUNY, A.; BENGUA, C.; METCALFE, I.; FONT, J.; CARRERA, J.; FABREGAT, A. Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment. **Water Sci Technol**. 55:221–7, 2007.

SANTOS, R. M. M. **Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação**. 2016. [107 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SAPUTERA, W. H.; PUTRIE, A. S.; ESMAILPOUR, A. A.; SASONGKO, D.; SUENDO, V.; MUKTI, R. R. Technology advances in phenol removals: Current progress and future perspectives. **Catalysts**, 11(8), 998, 2021.

SILVA AIRES, F. I.; DARI, D. N.; FREITAS, I. S.; da SILVA, J. L.; de MATOS FILHO, J. R.; dos SANTOS, K. M.; ... dos SANTOS, J. C. S. Advanced and prospects in phenol wastewater treatment technologies: unveiling opportunities and trends. **Discover Water**, 4(1), 1-36, 2024.

SOTILES, A. R. **Síntese e caracterização de novos hidróxidos duplos lamelares trocadores catiônicos e/ou aniônicos**. 2021. [163 folhas]. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SU, T.; GAO, W.; GAO, Y.; MA, X.; GAO, L.; SONG, Y. The application of response surface methodology for 2, 4, 6-trichlorophenol removal from aqueous solution using synthesized Zn²⁺-Al³⁺-tartrate layered double hydroxides. **Processes**, v. 10, n. 2, p. 282, 2022.

TABANA, L. S.; LABUSCHAGNE, F. J. W. J.; TICHAPONDWA, S. M. The effect of metallic composition of layered double hydroxide clay on the removal of phenol from aqueous solution. **Chemical Engineering Transactions**, 81, 193-198, 2020.

UTAMI, H. P.; AHMAD, N.; ZAHARA, Z. A.; LESBANI, A.; MOHADI, R. Green Synthesis of Nickel Aluminum Layered Double Hydroxide using Chitosan as Template for Adsorption of Phenol. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 4, p. 530-535, 2022.

VANDERBERG, L. N.; COLBORN, T.; HAYES, T. B.; HEINDEL, J. J.; JACOBS JR, D. R.; LEE, D. H.; MYERS, J. P. Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. **Endocrine reviews**, 33(3), 378-455, 2012.

VELÁZQUEZ-HERRERA, F. D.; SAMPIERI, A.; PAREDES-CARRERA, P.; FETTER, G. Retención de contaminantes aromáticos líquidos mediante hidrotalcitas, óxidos mixtos derivados e hidrotalcitas reconstruidas. **Revista internacional de contaminación ambiental**, v. 38, 2022.

VIEIRA, A. C. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. 2009. [127 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

WAIZUMI, K.; KAMEDA, T.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T. Synthesis of linear and cyclic organic sulfonic acid-modified Cu-Al layered double hydroxides and their adsorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, p. 165537, 2022.

WANG, J.; ZHANG, T.; LI, M.; YANG, Y.; LU, P.; NING, P.; WANG, Q. Arsenic removal from water/wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents, a critical review. **RSC advances**, v. 8, n. 40, p. 22694-22709, 2018.

WIJAYA, A.; TAHER, T.; LESBANI, A.; MOHADI, R. Variation of M2+ (Ni and Zn) in Cellulose-based M2+/Cr Composite Materials to Determine Adsorption and Regeneration Abilities on Phenol Removal. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 4, p. 461-468, 2022.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. Ed. John Wiley & Sons. 2007.

YANG, B.; WEI, S.; TANG, K.; ZHAI, X. Study on the degradation performance of 2,4-DCP by modified Co–Ni–Fe hydrotalcite. **Catalysis Letters**, v. 152, n. 2, 383-397, 2021.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL- MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1143– 1149, 2011.

ZHANG, J. W.; NUR'AINI, A. D.; WANG, Y. C.; HAI, N. D.; MINH, D. V.; CHAO, H. P. Multiple pollutants removal by carbon sphere and layered double hydroxide composites: Adsorption behavior and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 108014, 2022.

ZHANG, Z.; SUN, D.; LI, G.; ZHANG, B.; ZHANG, B.; QIU, S.; LI, Y.; WU, T. Calcined products of Mg–Al layered double hydroxides/single-walled carbon nanotubes nanocomposites for expeditious removal of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 565, p. 143-153, 2019.