



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química



Dissertação de Mestrado

“Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis”

Odair Pastor Ferreira

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido

Orientador: **Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

Julho/2001

"Houve um tempo em que se fazia ciência a partir de quatro elementos: água, terra, fogo e ar. Naquele tempo não se sabia que é possível fazer qualquer coisa com apenas dois: vontade e imaginação...."

(Autor desconhecido)

*Aos meus pais, José Luiz e Aparecida,
e a Leila
dedico este trabalho.*

Agradecimentos

- Ao Professor Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade e orientação;
- Aos amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido: Alexilda, Ângela, Carla, Célia, Daltamir, Iara, Ítalo, Larissa, Ledjane, Lincoln, Marcela, Paulo, Pedro, Pompeu, Ralpho, Ricardo e Zaine, pela amizade, ótimo ambiente de trabalho, pelas valiosas discussões, além dos inúmeros momentos de diversão;
- Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química, especialmente à Raquel, Helena, Cássia, Lúcia, Márcia, Renata e Sônia, pela grande contribuição na aquisição de dados;
- Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da USP, pela receptividade na obtenção dos espectros Raman;
- Ao Laboratório de Saneamento, da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, pelas análises de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total;
- Ao Laboratório de Organometálicos, do Instituto de Química da UNICAMP, por possibilitar a obtenção dos espectros de infravermelho e UV-visível;
- À CERMATEX, pela doação dos corantes utilizados;
- Aos meus pais, pela eterna lição de vida;

- Aos meus irmãos, Aguinaldo e Ademir, que mesmo longe sempre acreditaram e torceram por mim;
- Ao pessoal da “República Paraná”, Eduardo, Leandro e Rafael, pela amizade, pelos inúmeros momentos de diversão e companheirismo;
- À minha noiva Leila por seu amor, companheirismo e amizade;
- Ao CNPq, pelas bolsas;
- Ao Pronex, pelo auxílio financeiro;

Resumo

O despejo, sem tratamentos prévios, de resíduos têxteis contendo elevado teor de corantes nos rios, pode provocar vários problemas ao ambiente aquático, incluindo o problema estético e contaminar os mananciais com corantes e seus produtos de degradação. Uma vez que não há um método universal para a remoção da cor dos efluentes têxteis, tecnologias eficientes e de baixo custo para a remediação de tais efluentes têm sido extensivamente pesquisadas.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são materiais porosos bidimensionais que pertencem à família das argilas aniônicas. Apresentam fórmula geral, $M^{II}_x M^{III}_y (OH)_{2x+3y-2z} (A^{n-})_z \cdot t H_2O$, onde M^{II} e M^{III} são metais di e trivalentes e A^{n-} é um ânion. Possuem camadas tipo brucita carregadas positivamente, levando à necessidade de ânions interlamelares para compensar tais cargas. Na superfície externa dos HDL também existem cargas positivas residuais. Portanto, tais materiais podem atuar como um sorvente de espécies aniônicas solubilizadas em água e que podem trazer algum risco para o meio ambiente. Neste trabalho, há um interesse específico pelos corantes aniônicos utilizados na indústria têxtil pertencentes à classe dos Corantes Reativos.

Os HDL foram sintetizados contendo Al^{3+} como cátion trivalente e Mg^{2+} ou Zn^{2+} como cátions divalentes, sendo o NO_3^- o ânion da região interlamelar (sistemas $[Mg-Al-NO_3]$ e $[Zn-Al-NO_3]$), com razão M^{II}/Al^{3+} próxima de 2. As sínteses foram realizadas com diferentes tempos de envelhecimento dos precipitados, visando a obtenção de materiais com diferentes características quanto à cristalinidade e área superficial.

Primeiramente, os HDL foram utilizados como matrizes hospedeiras para a intercalação de dois corantes aniônicos, Azul Reativo 19 e Vermelho Reativo 195, *via* troca iônica. Obteve-se compostos de intercalação semente para o primeiro, onde buscou-se investigar a natureza das interações hospedeiro-convidado nestes sistemas. Entretanto, o corante Vermelho Reativo 195 foi somente adsorvido na superfície externa do HDL. Compostos de intercalação com Azul Reativo 19 também foram obtidos a partir dos óxidos mistos formados na calcinação do HDL contendo carbonato na região interlamelar. Tal

procedimento foi possível devido ao “efeito memória” apresentado por estes materiais, cuja reconstrução estrutural pode permitir a reciclagem da matriz porosa no processo de sorção.

As interações do corante Azul Reativo 19 com a superfície externa dos HDL foram estudadas através de isotermas de adsorção. As isotermas obtidas foram do tipo H-2 (alta afinidade) e seguem muito bem o modelo de Langmuir. O mecanismo proposto para a adsorção foi uma troca iônica superficial.

O HDL contendo Mg^{2+} e Al^{3+} quando aplicado na amostra real do efluente têxtil (efluente contendo corante reativo e sulfuroso) reduziu drasticamente a cor (eficiência acima de 98%). Além da redução da coloração, houve redução do pH, da concentração de carbono orgânico total (COT) e da demanda química de oxigênio (DQO). O processo de descoloração foi, principalmente, através da adsorção do corante na superfície externa do HDL, pois a região interlamelar (ocupada por ânions) não contribuiu para a redução da cor.

A reciclabilidade do HDL utilizado na remediação da cor foi avaliada. Foram possíveis no mínimo cinco ciclos de adsorção/decomposição térmica/adsorção sem ocorrer a “saturação” do adsorvente. O processo de descoloração do efluente na reciclagem também foi através da adsorção do corante na superfície externa do HDL, que reconstruiu sua estrutura a partir do óxido misto formado na decomposição térmica do sistema HDL/corante.

Abstract

The wastewater from textile industries usually has high contents of dyes and has been discharged into the rivers, without previous treatment. This action may cause several problems to the aquatic environment, including the aesthetic effect and the contamination of the water sources by dyes themselves and by their products of biodegradation. As long as there are no universally useful methods available for color removal of textile effluents, efficient and low cost technologies for remediation of dyes in these effluents have been extensively studied.

The Layered Double Hydroxides (LDHs) are bidimensional porous materials belonging to the class of anionic clays and present the general formula $M_xM_y(OH)_{2x+3y-nz}(A^{n-})_z \cdot tH_2O$, where M^{II} and M^{III} are di and trivalent metal ions, respectively, and A^{n-} is an anion. They exhibit positively charged brucite-like layers which are neutralized by the interlayer anions. Their external surface also exhibits residual positive charges. Thus, these materials can be used as sorbents for anionic species which eventually could bring some damage to the aquatic environment. In this work there is a specific interest in the anionic dyes belonging to the class of Reactive Dyes.

The LDHs were synthesized using Al^{3+} as trivalent metal, Mg^{2+} or Zn^{2+} as divalent metals and nitrate as counter anion (systems [Mg-Al- NO_3] and [Zn-Al- NO_3]). M^{2+}/Al^{3+} molar ratio values in the synthesized materials were found to be close to two. The syntheses were performed varying the time interval for aging the LDH precipitates, with the aim of producing materials with different degrees of crystallinity and specific surface area.

Firstly, the LDHs were used as host matrices in the intercalation processes of two anionic dyes, Reactive Blue 19 and Reactive Red 195, *via* anion exchange. Only the former was really intercalated in these matrices and the nature of host-guest interactions were investigated. On the other hand, the latter was just adsorbed on the external surface of the host. The Reactive Blue 19 intercalation compounds were also obtained from the mixed oxide prepared by the thermal decomposition of the carbonate LDH. This procedure was

feasible due to the “*memory effect*” showed by these matrices, whose structural reconstruction can permit their recycle in the sorption process.

The interactions between the Reactive Blue 19 dye and the external surface of LDHs were studied by adsorption isotherms. These isotherms were of the H-2 type and fitted the Langmuir equation model, indicating a mechanism of adsorption based on an external anion exchange.

The application of the LDH containing Mg^{2+} and Al^{3+} to treat a textile effluent sample (containing sulfur and reactive dyes) allowed to reduce the dye concentration with an efficiency of 98 %. Decreases of the pH, of the total organic carbon (TOC) and of the chemical oxygen demand (COD) were also observed. The mechanism of color removal from textile effluent was based mainly in the adsorption of the dye on the LDH external surface since the interlayer region, occupied by anions, does not contribute to the color removal.

The recyclability of the LDH for remediation of dye in textile effluent was evaluated. The results showed that the “saturation” of the adsorbent does not occur before at least five adsorption/thermal decomposition/adsorption cycles. The mechanism for color removal of the effluent in the recycle was also identified as an adsorption process of the dye on the external surface of the LDH, which has been structurally reconstructed from the mixed oxide obtained by the thermal decomposition of the preformed LDH/dye system, due to the “*memory effect*”.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Endereço: Rua Carolina Pasquini Antonioli, 185. Vila Dona Ninoca
Barão Geraldo - Campinas – SP – Brasil
CEP 13.085-330

F. (019) 3788-3394

e-mail: odair@iqm.unicamp.br

Nascimento: 03/05/1977

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

Formação Acadêmica

Pós-Graduação

Mestrado em Química

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (<http://lqes.iqm.unicamp.br>),
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas – SP.

Orientador: prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Período: mar/1999 – jul/2001.

Graduação

Licenciado em Química

Local: Universidade Estadual de Maringá – UEM – Maringá – PR.

Período: mar/1995 – dez/1998.

Segundo Grau

Colégio Estadual Padre Anchieta Ensino de 1º e 2º Graus, Assis Chateaubriand - PR.

Período: fev/1992 – dez/1994.

Atividades Profissionais

1 - Laboratório de Química do Estado Sólido – IQ / UNICAMP

Executor do Projeto de Mestrado: “Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg) para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis”, sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo L. Alves.

Período: mar/1999 – jul/2001.

2 - Departamento de Química – UEM

Centro Interdisciplinar de Ciências

Projeto: “Tabela Periódica: Um Laboratório Dinâmico para o Ensino da Química”.

Período: mai-dez/1995.

Bolsista do Grupo PET (Programa Especial de Treinamento)
Período: jan/1996 – dez/1998.

3 – Leiner Davis Gelatin (Brasil)
“Laboratório de Controle de Qualidade”.
Período: 17 jul – 27 dez/1995.

**Publicações em Anais
Nacionais**

1-Ferreira, O. P.; Alves, O. L. “*Intercalação de Corante Aniônico em Matrizes Hospedeiras de Hidróxidos Duplos Lamelares*”, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – RASBQ, Poços de Caldas – MG, maio de 2001.

2- Kunita, M. H.; Ferreira, O. P.; Gaspar, A. T. F. S.; Radovanovic, E.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. “*Obtenção e Caracterização de Materiais Compósitos Polissulfona/Sulfeto Metálico: Análise das Propriedades de Superfície*”, 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, maio de 1999.

3-Ferreira, O. P.; Kunita, M. H.; Rowe, R. V.; Radovanovic, E.; Santos dos, O.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. “*Sulfeto Metálico Incorporado em Superfície de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Cloreto de Polivinila (PVC) e Kapton®*”, 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais –CBECIMAT, Curitiba – PR, dezembro de 1998.

4-Ferreira, O. P.; Kunita, M. H.; Radovanovic, E.; Santos dos, O.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. “*Influência da Temperatura na Resistência Elétrica de Compósito e Polímero/Sulfeto Metálico*” VI Encontro de Química da Região Sul, Maringá – PR, novembro de 1998.

5-Kunita, M. H.; Ferreira, O. P.; Porto, M. F.; Nery, R. C.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. “*Funcionalização da Superfície de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). Análise por Espectroscopia de IV*”, 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, maio de 1998.

6-Ferreira, O. P.; Kunita, M. H.; Radovanovic, E.; Santos dos, O.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. “*Preparação e Propriedades de Compósitos e Polímero/Sulfeto Metálico*” 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, maio de 1998.

7-Ferreira, O. P.; Xavier, M. G.; Goto, P. A.; Hioka, N. “*Pilha Seca*”, V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre – RS, outubro de 1997.

8-Ferreira, O. P.; Oliveira, S. M. "*Estudos de Reações de Preparação do Auxiliar Quiral SMP*", IV Encontro Anual de Iniciação Científica das Universidades Estaduais do Paraná, Ponta Grossa – PR, junho de 1997 (com apresentação oral)

Artigo Publicado

-Ferreira, O. P.; Goto, P. A.; Maionchi, F.; Rubio, D. A. R.; Hioka, N. *Quím. Nova na escola*, 8, 35 (1998).

Cursos e Minicursos

"*Métodos Térmicos de Caracterização de Materiais*", 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, ministrado pelo Prof. Massao Ionashiro (IQ-UNESP), com carga horária de 06 horas, realizado no período de 23 a 26 de maio de 2000.

"*Sensores Químicos: Aspectos Práticos e Teóricos*", ministrado pelo Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho (UFSCar), com carga horária de 50 horas, realizado no período de 22 de fevereiro a 07 de março de 1996.

"*História da Ciência*", ministrado pelo Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista (DFI-UEM), com carga horária de 13 horas, realizado no período de 09 a 13 de dezembro de 1996.

Disciplinas Cursadas na Pós-Graduação

1. Química Inorgânica Avançada

Profª. Dra. Maria D. Vargas

Carga horária: 4 horas/semana – primeiro semestre letivo de 1999.

2. Morfologia, Morfogênese e Microquímica

Prof. Dr. Fernando Galembeck

Carga horária: 4 horas/semana – primeiro semestre letivo de 1999.

3. Química do Estado Sólido I

Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Carga horária: 4 horas/semana – segundo semestre letivo de 1999.

4. Química do Estado Sólido Avançada

Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Carga horária: 4 horas/semana – primeiro semestre letivo de 2000.

Campinas, julho de 2001

Odair Pastor Ferreira

Índice

Lista de Figuras	xxiii
Lista de Tabelas	xxxix
Abreviaturas	xxxiii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Indústria Têxtil e a Produção de Resíduos Coloridos.....	1
1.1.1 – Principais Classes de Corantes	2
1.2 – Aspectos Ambientais e Principais Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis	3
1.2.1 – Corantes Reativos	4
1.3 – Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando Adsorção	6
1.4 – Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	7
1.4.1 – Reações de Intercalação	11
1.4.2 – Intercalação em Hidróxidos Duplos Lamelares	14
1.4.3 – Adsorção em Hidróxidos Duplos Lamelares	17
1.5 – Efeito Memória dos HDL	19
1.6 – Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares em Problemas Ambientais	21
Capítulo 2 – Objetivos	23
2.1 – Objetivos Gerais do Trabalho	23
2.2 – Objetivos Específicos do Trabalho	23
Capítulo 3 – Parte Experimental	25
3.1 – Síntese dos HDL.....	25
3.1.1 – Nomenclatura das Matrizes Sintetizadas	26
3.2 – Preparação dos Compostos de Intercalação: HDL/Corante Aniônico.....	26
3.2.1 – <i>Via Troca Iônica</i>	26
3.2.2 – Nomenclatura dos Compostos de Intercalação <i>via Troca Iônica</i>	27

3.2.3 – Via Efeito Memória (Reconstrução das Lamelas).....	28
3.2.4 – Nomenclatura dos Compostos de Intercalação <i>via</i> Reconstrução das Lamelas	28
3.3 – Estudos de Adsorção: HDL/Corante Aniônico	29
3.3.1 – Determinação das Concentrações de R19.....	29
3.4 – Determinação do pH.....	30
3.5 – Avaliação dos HDL frente à Amostra Real: Efluente Têxtil	30
3.5.1 – Efluente Têxtil.....	30
3.5.2 – Tratamento do Efluente com HDL	31
3.5.3 – Avaliação da Redução de Parâmetros Ecológicos.....	32
3.6 – Reciclagem dos HDL.....	32
3.7 – Técnicas de Caracterização	33
3.7.1 – Determinação de Zn ²⁺ , Mg ²⁺ e Al ³⁺	33
3.7.2 – Análise Elementar (C, H, N).....	33
3.7.3 – Difractometria de Raios X (DRX)	33
3.7.4 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	34
3.7.5 – Espectroscopia Raman com Resolução Espacial.....	34
3.7.6 – Análise Termogravimétrica (TGA)	34
3.7.7 – Medidas de Área Superficial Específica BET.....	35
3.7.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
3.7.9 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al com Rotação no Ângulo Mágico (²⁷ Al MAS-NMR).....	35
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	37
4.1 – Caracterização das Matrizes.....	37
4.1.1 – Análise Química	37
4.1.2 – Difractometria de Raios X.....	39
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4.1.4 – Área Superficial Específica BET.....	45
4.1.5 – Espectroscopia Infravermelho.....	46
4.1.6 – Espectroscopia Raman com Resolução Espacial.....	52

4.1.7 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al com Rotação no Ângulo Mágico	55
4.1.8 – Análise Termogravimétrica.....	58
4.2 – Compostos de Intercalação	63
4.2.1 – Compostos de Intercalação HDL/Corante Aniônico: <i>via</i> Troca Iônica....	64
4.2.1.1 – Análise Química e Análise Elementar.....	64
4.2.1.2 – Difratomia de Raios X.....	67
4.2.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
4.2.1.4 – Espectroscopia Infravermelho.....	74
4.2.1.5 – Análise Termogravimétrica	81
4.2.2 – Compostos de Intercalação HDL/Corante Aniônico: <i>via</i> Reconstrução das lamelas	83
4.2.2.1 – Difratomia de Raios X e Análise Elementar.....	84
4.2.2.2 – Espectroscopia Infravermelho.....	88
4.3 – Reciclagem de HDL Intercalado com R19	91
4.4 – Adsorção de R19 em HDL	95
4.5 – Tratamento do Efluente Utilizando Hidróxido Duplo Lamelar	105
4.5.1 – Análise do Efluente Tratado	110
4.5.2 – Reciclagem da Matriz MgAl/02.....	112
Capítulo 5 – Conclusões.....	119
Capítulo 6 – Trabalhos Futuros	121
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	123

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** Mecanismo proposto para a ligação de corantes reativos, contendo grupos vinilsulfona e monoclorotriazina, em celulose ^[30] 5
- Figura 1.2:** Estrutura esquemática da brucita, Mg(OH)₂. 8
- Figura 1.3:** Estrutura esquemática dos HDL. 9
- Figura 1.4:** Simulação de HDL contendo carbonato e água na região interlamelar [cores: hidrogênio (branco), carbono (verde), oxigênio (vermelho)] e camada tipo brucita contendo Mg²⁺ e Al³⁺ [cores: Al³⁺ (azul) e Mg²⁺ (Rosa escuro)] ^[68] 10
- Figura 1.5:** Tipos básicos de matrizes hospedeiras (adaptado da referência 81)..... 12
- Figura 1.6:** Ligação de hidrogênio entre oxigênios do sulfonato, do 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenzenosulfonato, e hidroxilas do HDL ^[132] 18
- Figura 1.7:** Esquema de reciclagem térmica de HDL e seus produtos de decomposição..... 21
- Figura 3.1:** Estrutura do Corante Azul Reativo 19 (CI 61200). 27
- Figura 3.2:** Foto do sistema utilizado para a obtenção dos compostos de intercalação HDL/corante aniônico 27
- Figura 4.1:** Difratoogramas de raios X das matrizes sintetizadas: (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36, (d) ZnAl/02, (e) ZnAl/24, (f) ZnAl/36. 40

- Figura 4.2:** MEV das matrizes pertencentes ao sistema [Mg-Al-NO₃]: (a) MgAl/02, (b) MgAl/36 (aumento de 500x).44
- Figura 4.3:** Mapeamento de um aglomerado de ZnAl/02 (a) região mapeada (aumento de 3500x), (b) mapeamento de Zn e (c) mapeamento de Al.44
- Figura 4.4:** Espectros no infravermelho das matrizes (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36, (d) ZnAl/02 (e) ZnAl/24, (f) ZnAl/36 para a região 4000-1300 cm⁻¹.48
- Figura 4.5:** Espectros no infravermelho das matrizes (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36, (d) ZnAl/02 (e) ZnAl/24, (f) ZnAl/36 para a região 1200-400 cm⁻¹.49
- Figura 4.6:** Modelo proposto para o arranjo de moléculas de água interlamelares através de estudos de ¹H NMR ^[179].51
- Figura 4.7:** Espectros Raman de (a) MgAl/02, (b) MgAl/36, (c) ZnAl/02, (d) ZnAl/36 na região 100-2000 cm⁻¹.53
- Figura 4.8:** Espectros Raman de (a) MgAl/02, (b) MgAl/36, (c) ZnAl/02, (d) ZnAl/36 na região 3000-4000 cm⁻¹.54
- Figura 4.9:** Espectros de ²⁷Al MAS-NMR das matrizes (a) MgAl/02, (b) MgAl/36, (c) ZnAl/02, (d) ZnAl/36, (*) bandas laterais.56
- Figura 4.10:** Curvas (—) TG e curvas DTG (.....) para as matrizes do sistema [Mg-Al-NO₃]: (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36.59
- Figura 4.11:** Curvas (—) TG e curvas DTG (.....) para as matrizes do sistema [Zn-Al-NO₃]: (a) ZnAl/02, (b) ZnAl/24, (c) ZnAl/36.60

Figura 4.12: DRX dos compostos de intercalação com o corante Azul Reativo 19 (a) Mg₂R₁₉, (b) Mg₂₄R₁₉ (c) Mg₃₆R₁₉, (d) Zn₂R₁₉, (e) Zn₂₄R₁₉, (d) Zn₃₆R₁₉.68

Figura 4.13: Geometria otimizada do corante R19, na forma protonada, em amarelo são representados os átomos de enxofre, azul de nitrogênio, vermelho de oxigênio, marrom de carbono e branco de hidrogênio.70

Figura 4.14: DRX dos compostos de intercalação com o corante Vermelho Reativo 195 (a) Mg₂R₁₉₅, (b) Mg₂₄R₁₉₅, (c) Mg₃₆R₁₉₅, (d) Zn₂R₁₉₅, (e) Zn₂₄R₁₉₅, (f) Zn₃₆R₁₉₅.71

Figura 4.15: MEV dos compostos de intercalação: (a) Mg₂R₁₉, (b) Zn₂R₁₉, (c) Mg₂R₁₉₅, (d) Zn₂R₁₉₅ (a e b aumento de 3500x, c e d aumento de 2000x).74

Figura 4.16: FTIR dos corantes reativos e compostos de intercalação contendo Mg²⁺ (a) R19, (b) R195 (c) MgAlO₂, (d) Mg₂R₁₉, (e) Mg₂R₁₉₅, (f) Mg₃₆R₁₉, (g) Mg₃₆R₁₉₅, região de 4000-1300cm⁻¹ (dispersante: fluorolube).75

Figura 4.17: FTIR dos corantes e compostos de intercalação contendo Zn²⁺ (a) R19, (b) R195 (c) ZnAlO₂, (d) Zn₂R₁₉, (e) Zn₂R₁₉₅, (f) Zn₃₆R₁₉, (g) Zn₃₆R₁₉₅, região de 4000-1300cm⁻¹ (dispersante: fluorolube).76

Figura 4.18: FTIR dos corantes e compostos de intercalação das matrizes contendo Mg²⁺ (a) R19, (b) R195 (c) Mg₂R₁₉, (d) Mg₂R₁₉₅, (e) Mg₃₆R₁₉, (f) Mg₃₆R₁₉₅, (g) [Mg-Al-SO₄], região de 1350-900 cm⁻¹ (dispersante: nujol).78

Figura 4.19: FTIR dos corantes e compostos de intercalação das matrizes contendo Zn²⁺ (a) R19, (b) R195 (c) Zn₂R₁₉, (d) Zn₂R₁₉₅, (e) Zn₃₆R₁₉, (f) Zn₃₆R₁₉₅, (g) [Zn-Al-SO₄], região de 1350-900 cm⁻¹ (dispersante: nujol).79

Figura 4.20: Curvas (—) TG e DTG (....) para: (a) MgAl/02, (b) R19, (c) Mg₂R₁₉.82

- Figura 4.21:** Curvas (—) TG e DTG (....) para: (a) ZnAl/02, (b) R19, (c) Zn2R19.82
- Figura 4.22:** DRX de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃], (c) Mg500, (d) Mg500R19, tempo de reação de 12h. À direita tem-se uma representação esquemática do espaço interlamelar..85
- Figura 4.23:** DRX de (a) ZnAl/02, (b) [Zn-Al-CO₃], (c) Zn500, (d) Zn500R19, tempo de reação de 24h, (e) Zn500R19 tempo de reação de 96h. À direita tem-se uma representação esquemática do espaço interlamelar.....86
- Figura 4.24:** FTIR de (a) MgAl/02 (b) [Mg-Al-CO₃], (c) Mg500 para a região de 4000-1300 cm⁻¹.89
- Figura 4.25:** FTIR de (a) MgAl/02 (b) [Mg-Al-CO₃], (c) Mg500 para a região de 1200-400 cm⁻¹.89
- Figura 4.26:** FTIR de (a) Mg500R19 (b) Zn500R19, reação de 24 horas, (c) Zn500R19, reação de 96 horas.....90
- Figura 4.27:** DRX de Mg2R19 tratado termicamente a 650 °C, com picos de difração correspondendo a MgO e MgSO₄, marcados por O e Δ respectivamente.....92
- Figura 4.28:** FTIR dos compostos de intercalação tratados termicamente (a) Zn2R19 tratado a 550 °C e (b) Mg2R19 tratado a 650 °C.93
- Figura 4.29:** Reciclagem de HDL: (a) matriz de magnésio e (b) matriz de zinco recicladas utilizando R19, tempo de reação de 5 dias.94
- Figura 4.30:** Foto da solução 50 mg/L de R19 antes e depois do contato com MgAl/02 por 20 min.....96

- Figura 4.31:** Espectro de absorção na região de 400-800 nm para a solução de R19, (—) solução de 50 mg/L e (---) após 20 min de contato com MgAl/02.....97
- Figura 4.32:** Foto do pó de MgAl/02 antes (a) e depois (b) do contato com R19 (solução 50 mg/L) por 20 min.97
- Figura 4.33:** Isoterma de adsorção do corante R19 sobre MgAl/02.99
- Figura 4.34:** Isoterma de adsorção do corante R19 sobre ZnAl/02.99
- Figura 4.35:** Sistema de classificação de isotermas, segundo Giles e col. ^[202] 100
- Figura 4.36:** DRX dos pontos de maior concentração de R19 nas isotermas: (a) MgAl/02, (b) MgAl/02 em contato com R19 (concentração inicial de 600 mg/L), (c) ZnAl/02 em contato com R19 (concentração inicial de 230 mg/L)..... 102
- Figura 4.37:** Isoterma de Langmuir para a adsorção de R19 em MgAl/02..... 103
- Figura 4. 38:** Isoterma de Langmuir para a adsorção de R19 em ZnAl/02..... 103
- Figura 4.39:** Estudo comparativo utilizando 250 mg das matrizes MgAl/02 e ZnAl/02 em 20 mL do efluente por 30 horas: (a) efluente têxtil sem tratamento, (b) efluente tratado com ZnAl/02 e (c) efluente tratado com MgAl/02. 105
- Figura 4.40:** Eficiência de remoção da cor do efluente têxtil (20 mL) utilizando massas variáveis da matriz MgAl/02: (a) $\lambda = 450$ nm, (b) 550 nm, (c) 650 nm e (d) 750 nm..... 107
- Figura 4.41:** Foto do efluente bruto e tratado com MgAl/02, por seis horas (40 mL/g)..... 108
- Figura 4.42:** DRX de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃] e (c) MgEF500..... 108

- Figura 4.43:** FTIR de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃] e (c) MgEF500, na região de 4000-1300 cm⁻¹ 109
- Figura 4.44:** FTIR de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃] e (c) MgEF500, na região de 1300-400 cm⁻¹ 109
- Figura 4.45:** Comparação da eficiência de descoloração do efluente têxtil entre MgAl/02 e carvão ativado, nas mesmas condições experimentais.(40 mL/g do pó, seis horas de agitação) 110
- Figura 4.46:** Curva TG de MgEF500..... 113
- Figura 4.47:** Eficiência de descoloração do efluente utilizando Mg500: -▲- ($\lambda = 450$ nm), -◆- ($\lambda = 550$ nm), -●- ($\lambda = 650$ nm) e -■- (750 nm)..... 113
- Figura 4.48:** DRX dos sistemas envolvidos no primeiro ciclo (a) MgEF500, (b) MgE500 tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído..... 114
- Figura 4.49:** DRX dos sistemas envolvidos no segundo ciclo (a) HDL reconstruído no primeiro ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído. 115
- Figura 4.50:** DRX dos sistemas envolvidos no terceiro ciclo (a) HDL reconstruído no segundo ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído. 115
- Figura 4.51:** DRX dos sistemas envolvidos no quarto ciclo: (a) HDL reconstruído no terceiro ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído. 116
- Figura 4.52:** DRX dos sistemas envolvidos no quinto ciclo: (a) HDL reconstruído no quarto ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído. 116

Figura 4.53: DRX da mistura de óxido de alumínio e óxido de magnésio em contato por 24 horas com o efluente. 118

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Características do efluente têxtil	30
Tabela 4.1: Resultados da análise química, CTI calculada a partir do teor de alumínio e rendimentos das preparações dos HDL sintetizados.	38
Tabela 4.2: Valores das distâncias interlamelares.....	40
Tabela 4.3: Área superficial específica BET das matrizes sintetizadas.....	46
Tabela 4.4: Bandas atribuídas ao íon nitrato nos espectros infravermelho (cm^{-1})	47
Tabela 4.5: Tabela de Correlação para D_{3h} , D_3 , C_{2v} e C_s	48
Tabela 4.6: Bandas atribuídas ao íon nitrato nos espectros Raman (cm^{-1})	52
Tabela 4.7: Deslocamento Químico (δ) e Largura a Meia Altura (FWMH) para as matrizes	56
Tabela 4.8: Temperatura e porcentagem de perda de massa e atribuições para os eventos térmicos observados nas matrizes.....	61
Tabela 4.9: Razão M^{II}/Al^{3+} , porcentagem de carbono e nitrogênio para os compostos de intercalação.....	64
Tabela 4.10: Valores de d para os produtos das reações das matrizes com R19	68
Tabela 4.11: Distância interlamelar de alguns sulfonatos intercalados em HDL	69

Tabela 4.12: Valores de d para os produtos das reações das matrizes com R195.	72
Tabela 4.13: Parâmetros de Langmuir e R_L para a adsorção de R19 em HDL	104
Tabela 4.14: Efluente bruto comparado com o efluente tratado pela matriz MgAl/02	111
Tabela 4.15: Eficiência de descoloração do efluente têxtil em cada ciclo de decomposição /reconstrução	117

Abreviaturas

Å = Ângström

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

$\Delta_r H^0$ = variação da entalpia molar padrão

σ_T = densidade de carga total

σ_p = densidade de carga permanente

σ_v = densidade de carga variável

λ = comprimento de onda

μm = micrômetro

$^{\circ}\text{C}$ = grau Celsius

^{27}Al MAS-NMR = ressonância magnética nuclear de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico

BET = Brunauer-Emmett-Teller

CI = carbono inorgânico

cm = centímetro

COT = carbono orgânico total

CT = carbono total

CTI = capacidade de troca iônica

d = distância interlamelar

DQO = demanda química de oxigênio

DTG = primeira derivada da curva TG

DRX = difratograma de raios X

EMBRAPA = Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR = infravermelho com transformada de Fourier

g = grama

HDL = hidróxido duplo lamelar

h = hora

kJ = quiloJoule

kHz = quiloHertz

kV = quiloVolt

L = litro

m = metro

mA = miliAmpère

MEV = microscopia eletrônica de varredura

min = minuto

mg = miligrama

MHz = MegaHertz

mL = mililitro

mm = milímetro

mV = miliVolts

nm = nanômetro

P. A. = para análise

pH_{pcz} = pH do ponto de carga zero

ppm = partes por milhão

R19 = Azul Reativo 19

R195 = Vermelho Reativo 195

s = segundos

TGA = análise termogravimétrica

u. a. = unidades arbitrárias

Capítulo 1

Introdução

Em nossa sociedade, movida pela sempre crescente necessidade de consumo, o desenvolvimento de processos e produtos têm sido favorecidos. No setor de vestuário não poderia ser diferente, sendo observada uma grande variedade de tecidos em diferentes cores e estampas para suprir um mercado em expansão. A indústria têxtil no Brasil, por exemplo, cresceu muito nos últimos 5 anos, sendo que somente no ano de 2000 teve um faturamento de 22 bilhões de dólares, superando o setor automobilístico ^[1].

1.1 – Indústria Têxtil e a Produção de Resíduos Coloridos

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil apresenta grande potencial de poluição, dado ao elevado consumo de corantes durante a etapa de tingimento e ao consumo de aditivos ^[2] (ligantes, fixadores, antiespumantes, espessantes, amaciantes, resinas, antiestáticos, antichamas e antifungos) durante as etapas de pré-tingimento e armazenagem. Portanto, tal indústria é responsável pela geração efluentes com elevados níveis de coloração, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos. Dentre estes, o problema da coloração tem atraído a atenção de pesquisadores, ambientalistas e governos.

A tintura de tecidos é uma arte que começou a milhares de anos e a disponibilidade de corantes é enorme, pois cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características específicas e bem definidas. A produção mundial de tais compostos ultrapassa 7×10^5 toneladas/ano ^[3].

No Brasil, o consumo de fibra têxtil per capita é estimado em 7,0 kg/ano ^[4]. A indústria têxtil utiliza cerca 20 toneladas/ano de corante e, aproximadamente, 20% deste total são perdidos na forma de efluentes ^[2]. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) deu um importante passo na tentativa de reduzir o consumo de corantes e, conseqüentemente, diminuir a intensidade da cor nos efluentes têxteis, obtendo algodão

colorido (creme e marrom) [5]. Porém, tal fato não trouxe resultados práticos e a intensidade da cor nos efluentes gerados é ainda bastante elevada.

1.1.1 – Principais Classes de Corantes

Os corantes são classificados de acordo com a estrutura química de seu cromóforo (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com a forma pelo qual é fixado à fibra têxtil (ligação iônica, de hidrogênio, covalente e interações de van der Waals) [3-4]. Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação, são apresentados abaixo:

(i) **Corantes reativos:** são corantes que realizam uma ou mais ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tiol das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas, pois contém grupos eletrofilicos (reativos), geralmente clorotriazina e/ou vinilsulfona. Tais reações ocorrem em meio alcalino. São muito solúveis em água e os cromóforos geralmente são antraquinona e azo;

(ii) **Corantes diretos:** caracterizam-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade das moléculas ou da presença de duplas ligações conjugadas que aumentam a adsorção do corante sobre a fibra;

(iii) **Corantes ácidos:** o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes substituintes tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, etc.) liga-se à fibra através de uma interação envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas na forma não protonada;

(iv) **Corantes dispersos:** constituem uma classe de corantes insolúveis em água, aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre o acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácrlonitrila;

(v) **Corante Sulfuroso:** é uma classe de corantes que após à aplicação caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n$), os quais são

altamente insolúveis em água. São utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas conferindo-lhes as cores preto, verde oliva e azul marinho, e,

(vi) *Corantes básicos*: são corantes catiônicos que interagem com as fibras, principalmente sintéticas, por interações eletrostáticas.

1.2 – Aspectos Ambientais e Principais Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis

O descarte descontrolado de resíduos coloridos é um problema grave. Primeiramente do ponto de vista estético, pois devido à sua própria natureza, os corantes são detectáveis a olho nu mesmo em concentrações abaixo de 1 mg/L [3-4]. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade de efluente lançado pode causar uma acentuada mudança na coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectado pelo público e autoridades que controlam assuntos ambientais. Posteriormente, a presença da cor pode bloquear a passagem da luz solar, interferindo no desenvolvimento de organismos vegetais e animais presentes no ambiente aquático. Muitos dos corantes comercializados possuem a função azo-aromática como cromóforo, podendo ser carcinogênicos ou mutagênicos e, ainda, podem ser transformados em aminas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. No limite, tais resíduos podem manifestar um efeito cumulativo e atingir as estações de tratamento de água municipais, sendo esta a preocupação ecológica mais emergente [3-4].

Devido à complexidade, variedade e natureza química das espécies presentes no efluente têxtil, não há um método universal para seu tratamento. Tal situação verifica-se sobretudo em relação à natureza química dos corantes, “projetados” para resistirem à ação de agentes oxidantes, suor, sabão e luz [6] (os produtos finais devem atender o padrão de exigência do consumidor tanto inicialmente quanto após uso prolongado), estes compostos apresentam elevada estabilidade e baixa biodegradabilidade [7]. Há ainda um agravante: geralmente, o tipo de tecido e as cores das roupas utilizadas mudam a cada estação do ano e, conseqüentemente, a composição do efluente também será alterada [8].

Do ponto de vista econômico, é mais barato executar o tratamento do efluente têxtil na própria fábrica do que despejá-lo nos esgotos municipais, para que seu tratamento seja

realizado juntamente com resíduos domiciliares. Além disso, a descoloração de efluentes contendo corantes têxteis não é bem sucedida quando tratado aerobicamente em sistemas de esgotos municipais [9].

Com o aumento do rigor da legislação ambiental e devido às pressões da comunidade, o problema de substâncias coloridas solubilizadas em água necessita de tecnologias que sejam eficientes e economicamente viáveis. Tal fato tem despertado a atenção de pesquisadores do mundo todo, levando ao desenvolvimento de métodos químicos, físicos e biológicos de remoção de cor [4,8,10-13]. Os corantes que são insolúveis (por exemplo, dispersos), geralmente apresentam ótimas propriedades de eliminação, podendo ser facilmente removidos por métodos clássicos como coagulação/floculação. O problema são os corantes altamente solúveis em água.

Dos métodos químicos desenvolvidos destacam-se os processos oxidativos, utilizando reagente de Fenton (Fe (II)-H₂O₂) [10], Ozônio [14-15], hipoclorito de sódio (NaOCl) [10] e processos fotoquímicos (utilizando luz na região do ultravioleta e H₂O₂ ou TiO₂ ou ZnO) [14-18]. Métodos biológicos utilizam-se de microorganismos, através de processos aeróbicos ou anaeróbicos, sendo que microorganismos do gênero *Pseudomonas*, após longo período de adaptação, têm mostrado capacidade de mineralização de alguns tipos de corantes selecionados [19]. Nigam e col. [20], isolaram microorganismos presente no efluente têxtil e, passado um longo período de melhoramento, estes foram capazes de degradar corantes reativos. Dos métodos físicos destacam-se a adsorção, coagulação/floculação, filtração por membrana e troca iônica [4,10,13], entre outros.

1.2.1 – Corantes Reativos

O crescimento da popularidade das fibras celulósicas, que representam aproximadamente 50% do consumo mundial de fibras [21-22], incrementou o consumo de corantes reativos, sulfurosos e diretos (originalmente corantes aniônicos) que são utilizados no tingimento de tais fibras e fazem parte dos rejeitos das indústrias que trabalham com este material [3,11]. No Brasil, o uso de fibras naturais está em torno de 64% do total consumido no país e concentra-se, principalmente, no algodão [2].

Dentre as três classes de corantes citadas, utilizadas no tingimento do algodão, os corantes reativos são os mais importantes comercialmente, representando de 20-30% do mercado mundial de corantes. Porém, tal classe apresenta baixa fixação, onde até 50% do corante adicionado inicialmente, pode ser perdido na forma de efluente durante o tingimento [8,11,23]. Os corantes reativos possuem elevada solubilidade em água (são portadores de grupos sulfonatos) e baixa biodegradabilidade, apresentando dificuldades quanto à sua eliminação por tratamentos convencionais utilizando coagulação/floculação [24] e por sistemas biológicos sob condições aeróbicas [25]. Sob condições anaeróbicas [26-27], entretanto, foi demonstrada a possibilidade da descoloração de efluentes contendo corantes reativos que possuíam a função azo como cromóforo. Contudo tal processo produz aminas aromáticas intermediárias que são carcinogênicas [28]. O mesmo problema pode ocorrer quando agentes oxidantes são utilizados para a quebra da ligação azo (N=N) dos corantes que contêm tal cromóforo [13,29]. Os corantes reativos que possuem como cromóforo o grupo antraquinona, são mais resistentes à degradação devido sua estrutura de anéis conjugados [12].

Os corantes reativos se ligam às fibras celulósicas e protéicas conforme o mecanismo mostrado na Fig. 1.1, onde são apresentados os grupos reativos mais comuns [30].

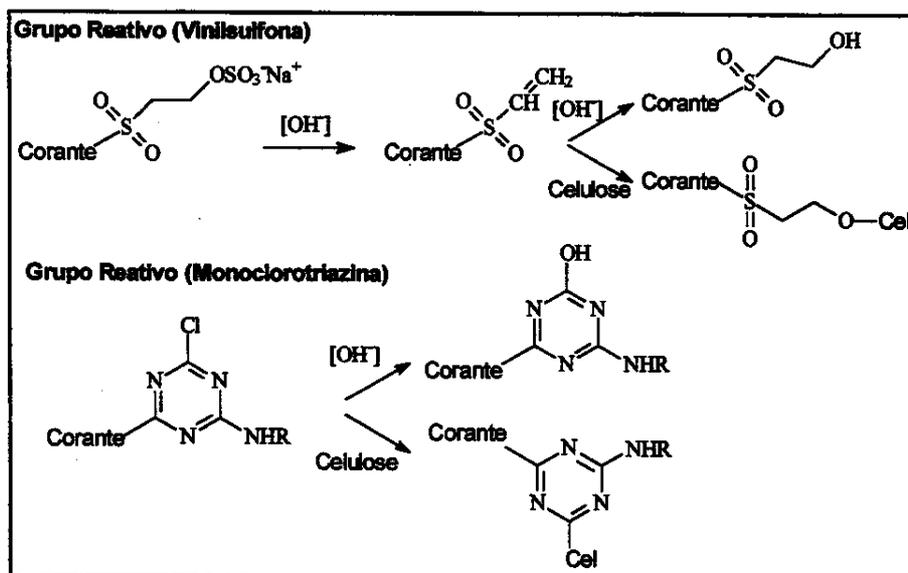


Figura 1.1: Mecanismo proposto para a ligação de corantes reativos, contendo grupos vinilsulfona e monoclorotriazina, em celulose [30].

Como esta classe de corante apresenta baixa fixação e são “projetados” para reagirem com substâncias portadoras de aminas e hidroxilas, e tais grupos também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas e enzimas, estes resíduos podem ser altamente nocivos se o tratamento do efluente não for feito na planta de tingimento e atingir os mananciais.

A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise dos grupos reativos, o que torna o corante quimicamente inerte. Porém, foi demonstrado que tais compostos na forma não hidrolisada, apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro ^[31], permitindo um tempo de vida de aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, o que leva a uma grande preocupação quanto aos aspectos ecológicos.

1.3 – Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando Adsorção

Nesta Tese esforços serão concentrados na descoloração de meio aquoso que contém corantes reativos. Embora existam tecnologias que apresentam uma boa eficiência na remoção de corantes reativos, seu custo inicial e operacional é muito alto. A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção da cor de efluentes têxteis ^[32]. Para os métodos de adsorção não há problemas de formação de intermediários, sendo dependes somente de fatores físico-químicos tais como: interação adsorvente/corante, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato ^[12]. Na busca de técnicas eficientes e de baixo custo, a adsorção oferece potencial significativo, pois são processos flexíveis que podem ser completamente automatizados e apresentam custos significativamente menores do que por exemplo a ozonização, o uso de membranas e processos biológicos sendo, ainda, adequados para plantas de tratamento pequenas ^[33].

O carvão ativo é o adsorvente mais comum ^[33-38], sendo muito eficiente para a adsorção de corantes catiônicos e ácidos. Contudo apresenta menor eficiência na adsorção de corantes diretos e reativos ^[39-40]. Alguns adsorventes alternativos têm sido propostos. Os adsorventes biológicos tais como: sabugo de milho ^[41-42], casca de arroz e bagaço de laranja ^[34], foram mais eficientes para corantes básicos (catiônicos) do que para corantes ácidos (aniônicos). Tal comportamento foi atribuído, principalmente, à atração coulômbicas entre a superfície negativa do adsorvente e os ions positivos dos corantes básicos. Como tais

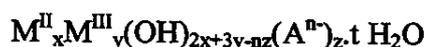
corantes não são comumente utilizados na indústria têxtil, o potencial destes adsorventes para a remoção da cor de efluentes têxteis é bastante limitado [43]. Alguns adsorventes foram avaliados diretamente na remoção de corantes reativos em água, entre estes estão argilas naturais [34,44], bauxita [33], casca de arroz modificada com cloreto de N(3-cloro-2-hidroxipropil)-trimetilamônio [43], casca de eucalipto [32], bagaço de cana-de-açúcar [45] e resinas de troca iônica derivada de celulose modificada [46], sendo que a capacidade de remoção variou entre 10 e 400 mg/g (mg de corante por gramas do adsorvente).

A Química do Estado Sólido pode contribuir no desenvolvimento de materiais para meio ambiente, onde frente a um problema claramente identificado, materiais podem ser projetados no sentido de viabilizar sua resolução. Assim, catalisadores, substratos, sensores, adsorventes, etc. podem ser desenvolvidos. Um exemplo foi o desenvolvimento de vitrocerâmica porosa à base de fosfato de lítio e óxido de titânio para a imobilização de peroxidase de rabanete (HRP VI), aplicado com sucesso na descoloração de efluentes papeleiros [47].

Materiais que exibem superfície carregada positivamente poderiam adsorver corantes aniônicos por interação eletrostática, além das interações fracas como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Este Laboratório tem tradição na preparação de materiais porosos [48-54] e, ultimamente, tem trabalhado na síntese de argilas aniônicas [55-56], Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), que poderiam, em princípio, sorver corantes reativos (aniônicos). Considerando a última colocação, esta Tese visa a utilização de HDL na remediação da cor de efluentes têxteis.

1.4– Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Os HDL, sintéticos ou naturais, são materiais bidimensionais que pertencem à família das argilas aniônicas, sendo também conhecidos como compostos *tipo hidrotalcita* ou somente *hidrotalcitas* (nome dado ao hidroxicarbonato de magnésio-alumínio) [57-58]. Apresentam fórmula geral [59],



sendo abreviada como $[M^{II}-M^{III}-A^{n-}]$, onde M^{II} e M^{III} são cátions metálicos di e trivalentes e A^{n-} é um ânion, cujas características serão discutidas mais adiante.

Os compostos tipo hidrotalcita possuem camadas com estrutura do tipo brucita $Mg(OH)_2$, Fig. 1.2. Nestas estruturas os cátions Mg^{2+} ocupam o centro de octaedros, que possuem nos vértices ânions hidroxilas. Os octaedros são unidos pelas arestas, de modo a formar lamelas infinitas. Tais lamelas são neutras e mantidas coesas por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio [60-61].

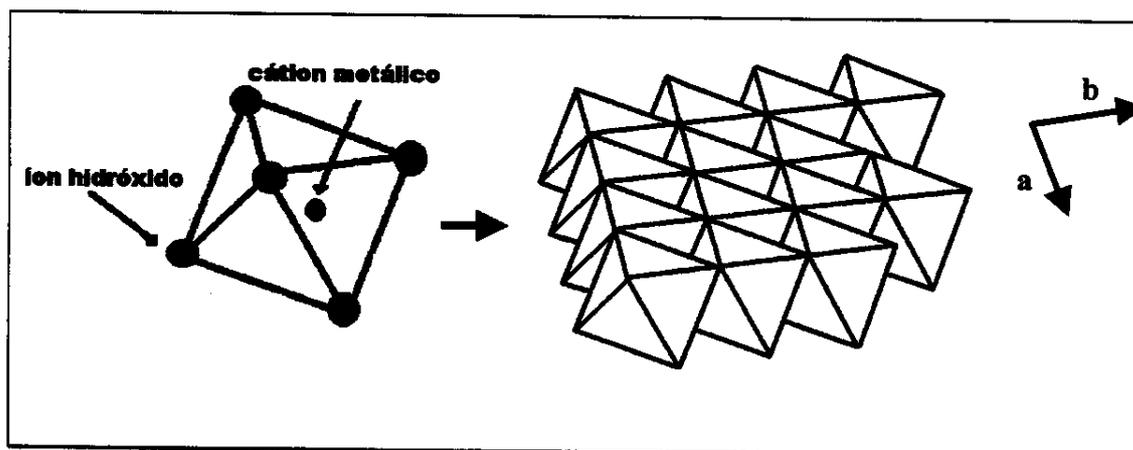


Figura 1.2: Estrutura esquemática da brucita, $Mg(OH)_2$.

Nos HDL ocorrem substituições de cátions divalentes por cátions trivalentes (substituição isomórfica) gerando cargas positivas nas lamelas. Porém, para neutralizar estas lamelas, ânions interlamelares são necessários, formando-se assim, camadas positivas e negativas alternadas ao longo do eixo cristalográfico principal, o eixo c (Fig. 1.3). Não só ânions podem ocupar a região interlamelar, mas também moléculas de água. Os ânions e as moléculas de água apresentam-se de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, e a espécie aniônica mais comumente encontrada no espaço interlamelar é o carbonato [60, 62-63]. As características físicas dos HDL, como mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas, confirmam este estado desordenado na região interlamelar. Tais propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado “quasi-líquido” [64].

Allmann [65-66] e Taylor [67] trabalharam na determinação estrutural dos HDL. As camadas contendo os cátions são construídas como na brucita: os metais ocupam aleatoriamente os sítios octaédricos da configuração “close-packed” dos íons OH . As

forças de van der Waals, forças eletrostáticas e as ligações de hidrogênio mantêm a coesão das camadas [60, 62-63].

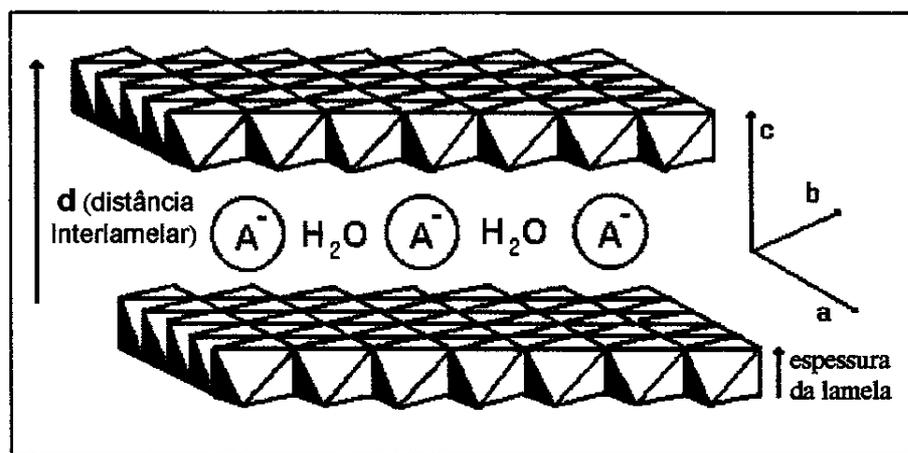


Figura 1.3: Estrutura esquemática dos HDL.

O modelo estrutural dos compostos tipo hidrotalcita, considerado nesta Tese, foi obtido de dados experimentais de difração de raios X, onde a estrutura pertence ao grupo espacial $R\bar{3}m$ e os parâmetros da cela unitária romboédrica são: $a \cong 3,1 \text{ \AA}$, correspondendo a distância entre dois cátions metálicos e c variando de acordo com a tamanho do ânion interlamelar e o grau de hidratação, correspondendo a três vezes a distância de duas camadas sucessivas (distância interlamelar, d) [60]. A Fig. 1.4 apresenta uma simulação de HDL contendo carbonato na região interlamelar, com d igual $7,63 \text{ \AA}$, concordante com os dados experimentais de difração de raios X [68].

Em geral, M^{II} e M^{III} , que têm raios iônicos próximos ao do cátion Mg^{2+} ($0,65 \text{ \AA}$), podem ser acomodados nas camadas tipo brucita para formar HDL. As espécies de M^{II} e M^{III} utilizadas para sintetizar os compostos tipo hidrotalcitas são: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} e Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} ou Fe^{3+} , respectivamente [62], sendo que os HDL mais estudados apresentam Mg^{2+} e Zn^{2+} como M^{II} e Al^{3+} como M^{III} . Entretanto, HDL contendo dois tipos de cátions divalentes na camada tipo brucita já foram reportados na literatura [69-71].

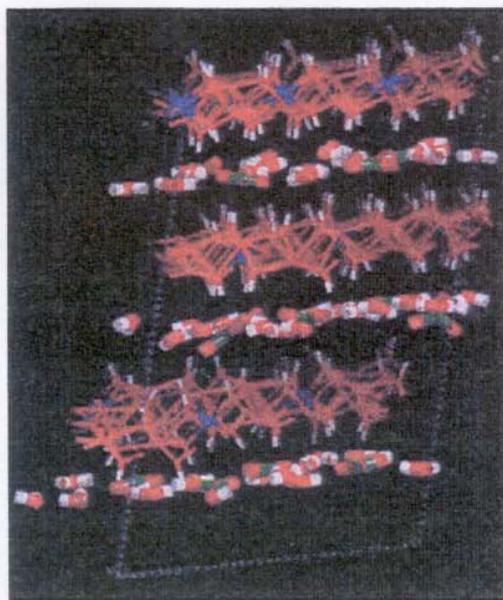


Figura 1.4: Simulação de HDL contendo carbonato e água na região interlamelar [cores: hidrogênio (branco), carbono (verde), oxigênio (vermelho)] e camada tipo brucita contendo Mg^{2+} e Al^{3+} [cores: Al^{3+} (azul) e Mg^{2+} (rosa escuro)] [68].

A densidade de carga positiva nas lamelas dependerá da razão M^{II}/M^{III} , sendo que a mesma determina a quantidade de ânions presente na região interlamelar. Apesar das afirmações de que os HDL podem existir para razões M^{II}/M^{III} entre 9 e 1 é, geralmente, aceito ser possível obter HDL puros, somente, quando a razão M^{II}/M^{III} estiver entre 4-2. Para valores fora deste intervalo, obtêm-se os hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos [72-73]. Em certos casos, a utilização em excesso de Al^{3+} pode levar à formação de HDL puros, mas a possibilidade da presença de $Al(OH)_3$ amorfo, não detectável por difratometria de raios X, não pode ser descartada [74]. Segundo Brindley e col. [75], que estudaram hidrotalcitas contendo Mg e Al e Ni e Al, para valores da razão M^{II}/M^{III} igual ou maior do que dois, os octaedros de Al não são vizinhos uns dos outros. Para razões menores do que dois, ocorre um aumento do número de octaedros de Al vizinhos levando à formação de $Al(OH)_3$. Por outro lado, valores altos da razão M^{II}/M^{III} , leva a uma alta densidade de octaedros de M^{II} na camada tipo brucita que atua como núcleo para a formação do hidróxido do M^{II} individual.

As características específicas dos diversos HDL são determinadas pela natureza das camadas positivas e dos ânions interlamelares. Os HDL têm chamado muito a atenção nos

últimos dez anos devido, principalmente, à característica desordenada de sua região interlamelar, possibilitando que os ânions sintetizados originalmente sejam trocados por outras espécies aniônicas, através de processos de troca iônica: chamadas *Reações de Intercalação*. Deste modo, novos materiais foram sintetizados, porque não existem restrições ao tipo de ânion que irá compensar as cargas positivas das lamelas: haletos, sulfato, nitrato, carbonato, silicato, polímeros, ânions complexos e orgânicos [60,62]. Contudo, o ânion incorporado originalmente irá influenciar decisivamente na propriedade de troca iônica do HDL formado.

Nesta Tese, a propriedade de troca iônica dos HDL será utilizada, onde os ânions interlamelares dos materiais sintetizados poderão ser trocados por íons orgânicos dos corantes aniônicos comerciais. Assim, além da adsorção na superfície externa, o corante poderá ser removido do meio aquoso *via* reação de intercalação. A soma do corante adsorvido mais o corante intercalado será chamado de *corante sorvido*. Com tal mecanismo de remoção, os HDL levam vantagem sobre o carvão ativo, onde a remoção é realizada somente por adsorção. É importante destacar que a superfície específica interna de sólidos lamelares é bastante elevada atingindo 759 m²/g para montmorilonita, 965 m²/g para o α -Zr(HPO₄).H₂O [76] e 1434 m²/g para HDL do sistema [Mg-Al-Cl] [77]. Para realizar as reações de intercalação é importante que o ânion incorporado originalmente seja trocado com facilidade. Neste contexto, a escolha do ânion recai, geralmente, sobre o nitrato, uma vez que Miyata [78] mostrou ser este ânion adequado, graças à sua facilidade de troca.

1.4.1 – Reações de Intercalação

O termo intercalação, em Química, refere-se à inserção reversível de espécies convidadas (*guest*) em uma matriz lamelar (bidimensional) hospedeira (*host*) com manutenção das estruturas básicas da fase hospedeira [79]. A manutenção da estrutura do retículo hospedeiro sob a inserção de espécies convidadas também é uma característica de outros tipos de matrizes, como as unidimensionais, constituídas de filamentos ou cadeias, ou ainda, de matrizes tridimensionais, que constituem-se de macroestruturas contendo sítios intersticiais sob as formas de canais isolados e/ou interconectados, ou poros, presentes por

toda sua extensão. Tal propriedade comum, tem levado alguns autores a descrever o processo de intercalação em termos de uma “reação topotática no estado sólido” [80].

As matrizes hospedeiras podem ser orgânicas, inorgânicas, ou organometálicas, e são divididas em três diferentes categorias, como mencionado, de acordo com suas características estruturais: unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais [81] (Fig. 1.5).

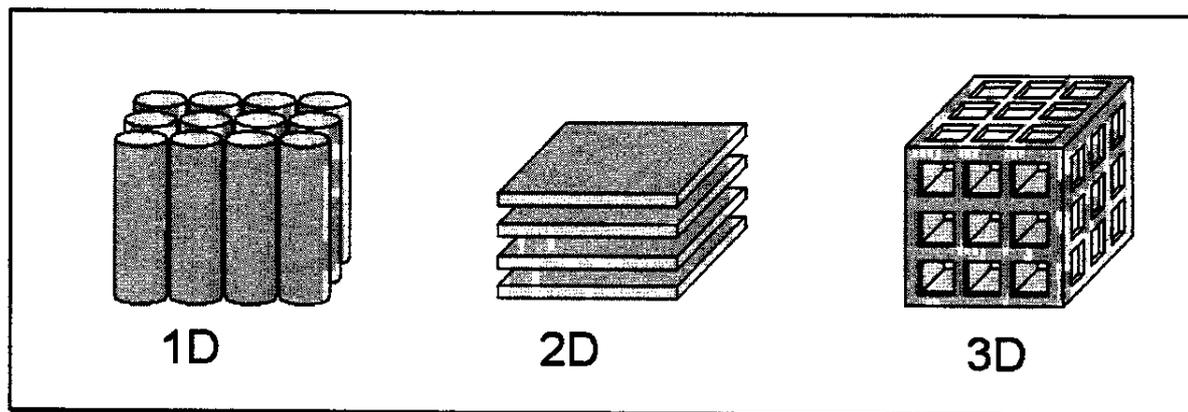


Figura 1.5: Tipos básicos de matrizes hospedeiras (adaptado da referência 81).

Os filamentos ou cadeias nos sistemas unidimensionais são mantidos unidos por forças de van der Waals. Alguns exemplos: tubos de grafite, canais de uréia, peneiras moleculares e canais de polímeros alinhados [80-82]. Os sistemas bidimensionais são constituídos por unidades lamelares, que são mantidas unidas por forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças coulômbicas. São exemplos desses sistemas: sais ácidos de metais tetravalentes, hidróxidos duplos, filmes inorgânicos Langmuir-Blodgett, óxidos metálicos, haletos de metais de transição, calcogenetos, argilas catiônicas e grafite [79-82]. Os sistemas tridimensionais são estruturas rígidas e os exemplos mais conhecidos são: vidros porosos, zeólitas, complexos *buckyball*, micelas, galerias de argilas pilarizadas, peneiras de carbono e cavidades poliméricas [80-82].

Dentre os três tipos de matrizes hospedeiras, não é difícil visualizar que as matrizes tridimensionais, as quais possuem estruturas rígidas, por razões estéricas limitam a escolha das espécies convidadas que poderiam ser intercaladas. Nas matrizes uni e bidimensionais, devido às forças fracas que unem suas unidades estruturais (lamelas e cadeias), as mesmas podem acomodar espécies convidadas maiores do que seus sítios intersticiais originais, pois

oferecem a possibilidade do aumento nas dimensões destas galerias durante o processo de intercalação. A intercalação em matrizes unidimensionais é prejudicada pela conhecida susceptibilidade das cadeias ou filamentos aos defeitos reticulares, que reduzem a estabilidade do composto de intercalação correspondente ^[81]. Portanto, estes argumentos explicam o fato das matrizes lamelares terem recebido maior atenção na química de intercalação, pois combinam uma estabilidade relativamente alta das matrizes com moderadas restrições com relação às dimensões das espécies convidadas.

Os compostos com estrutura lamelar usados como hospedeiros têm como característica principal um forte caráter anisotrópico, que deriva do fato das forças intralamelares serem muito mais intensas do que as forças interlamelares. Tal situação faz com que seja possível a inserção de espécies químicas entre as lamelas, desde que se forneça a “força motriz” necessária. Os processos de intercalação também são fortemente influenciados pelo tipo de interação entre a espécie convidada e os sítios ativos do hospedeiro, que usualmente estão presentes sobre a superfície das lamelas. Estes sítios podem ser grupos carregados positivamente ou negativamente, ou terem caráter ácido, básico ou polar. No caso das hidrotalcitas, tais sítios são as cargas positivas das lamelas.

Historicamente a Química de Intercalação iniciou-se em 1841 quando Schaufaütl reportou a intercalação de ácido sulfúrico em grafite. A partir daí, numerosos estudos foram realizados utilizando grafite como hospedeiro, com a intercalação de aceitadores ou doadores de elétrons ^[76]. A característica essencial dos processos de intercalação, a qual tem atraído muito interesse dos pesquisadores, está no fato de que tanto o hospedeiro quanto o convidado sofrem perturbações, que podem ser sutis ou extremas, nas suas propriedades físicas, químicas, eletrônicas ou ópticas, como decorrência das interações convidado-hospedeiro ^[79,81]. Outro aspecto interessante nas reações de intercalação refere-se à maneira como as espécies convidadas penetram no espaço interlamelar. Assume-se que tais espécies penetrem na região interlamelar em uma direção quase paralela ao plano das camadas, as quais se afastam perpendicularmente ao plano de empilhamento para acomodar as espécies convidadas. A rigidez das lamelas tem um papel importante no mecanismo de intercalação e na energia envolvida na reação ^[76].

1.4.2 – Intercalação em Hidróxidos Duplos Lamelares

Para os HDL há dois métodos principais de intercalação, a *síntese direta*, onde a espécie de interesse é sintetizada no ambiente interlamelar diretamente, neutralizando as cargas positivas das lamelas, e através da *troca iônica*, onde a espécie sintetizada originalmente é trocada pela espécie de interesse. Nesta tese, a segunda metodologia será utilizada.

Quando o HDL é colocado em contato com uma solução contendo um ânion de natureza diferente daquele presente na região interlamelar, uma redistribuição das duas espécies, provavelmente, acontecerá devido à diferença de potencial químico, *via* difusão destes ânions. Segundo Clearfield ^[83], os HDL são umas das principais classes de trocadores iônicos inorgânicos. A reação de troca iônica pode ser descrita pelo seguinte equilíbrio, Equação 1.1 ^[58]:



assim, as reações de intercalação *via* troca iônica são reações em fase heterogênea.

A reação de troca é particularmente revelada por variações na distância entre duas lamelas sucessivas. Tais variações estão relacionadas às diferenças de forma e densidade de carga dos ânions correspondentes. Um exemplo interessante é a troca de NO_3^- ($d = 8,88 \text{ \AA}$) por $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4^-$ ($d = 32,6 \text{ \AA}$) em HDL contendo Zn como M^{II} e Cr como M^{III} ^[84]. Todavia, para que os compostos de intercalação sejam obtidos com relativo sucesso, alguns parâmetros devem ser obedecidos ^[58]: (i) deve haver uma densidade de carga aniônica adequada com a carga específica das lamelas hidroxiladas; (ii) uma relação apropriada entre o caráter ácido-base dos ânions e a estrutura hospedeira; (iii) a existência de sítios hidrofílicos ou hidrofóbicos para ânions orgânicos e, (iv) ausência de uma grande barreira energética. Algumas vezes para tornar a troca iônica mais fácil é necessário utilizar um ânion intermediário, para diminuir a energia de intercalação ^[85-86].

Do ponto de vista termodinâmico ^[58], as reações de troca iônica em HDL dependem, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas tipo brucita e os dois ânions envolvidos na troca (aquele presente no domínio interlamelar e o presente na solução). Uma observação importante é que a constante de equilíbrio aumenta com a diminuição do raio

iônico da espécie intercalada. Entretanto, a troca será favorecida quando o ânion que ocupará o ambiente interlamelar possuir alta densidade de carga. Cálculos de constante de equilíbrio realizadas por Miyata ^[78], forneceram uma ordem comparativa da seletividade para ânions monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ e ânions divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Estudos microcalorimétricos ^[87] mostraram que os valores de entalpia molar padrão de troca ($\Delta_r H^0$), em reações onde o Cl^- foi trocado por ânions mono e divalentes em um sistema $[\text{Zn-Al-Cl}]$, são pequenos porém negativos, seguindo uma seqüência similar a proposta por Miyata, onde também foi constatado que ânions que possuem duas cargas negativas, no caso sulfato, estabilizaram muito mais as lamelas do que ânions monovalentes. Para que a intercalação ocorra, obviamente, a energia livre deve diminuir, logo fatores entálpicos e entrópicos devem ser considerados. Por exemplo, $\Delta_r H^0$ da troca de Cl^- por NO_3^- é $-1,3 \text{ kJ/mol}$ e de Cl^- por OH^- é $-3,6 \text{ kJ/mol}$, mas a entropia não favorece a primeira reação, possivelmente, devido ao fato que os íons nitratos são forçados a adotar um arranjo no qual há perdas nos graus de liberdade, pois os íons nitrato assumiriam um arranjo coplanar às camadas tipo brucita, para minimizar a repulsão estérica ^[87].

Do ponto de vista cinético, a etapa determinante da velocidade da reação é a difusão dos ânions a serem trocados para dentro da região interlamelar. Contudo, a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado ^[63].

Considerando as condições experimentais, é interessante que a solução em contato com o HDL contenha um excesso do ânion a ser trocado, para “forçar” a difusão, e que o pH do meio tenha um valor que seja compatível com estabilidade do ânion a ser trocado e com a estabilidade das camadas tipo brucita.

Muitas são as espécies químicas que podem ser intercaladas nos HDL. Pode ser tanto inorgânicas como orgânicas. Os compostos de intercalação citados nesta seção não foram obtidos somente *via* troca iônica, porque a intenção aqui é mostrar a potencialidade dos HDL como matrizes hospedeiras. Devido ao seu espaço interlamelar nanométrico, tais sólidos lamelares oferecem a possibilidade de preparar novos nanocompósitos orgânico-inorgânicos com propriedades mecânicas, químicas e térmicas específicas. Assim, alguns polímeros têm sido intercalados: Polianilina ^[88], poli(ácido acrílico) ^[89], poli(vinilssulfonato) ^[89-90] e poli(estirenosulfonato) ^[89-90]. Dos convidados inorgânicos

destacam-se a intercalação de vanadatos ^[91-94] em HDL de várias composições em relação ao M^{II} e M^{III} , tetraborato ^[95], heptamolibdato ^[86], fosfato ^[96], silicato ^[97], ferrocianeto ^[98] e cobaltocianeto ^[99], entre outros.

Para as espécies orgânicas as mais variadas estruturas já foram intercaladas em HDL levando em conta o tamanho da cadeia carbônica, grupos funcionais e número de grupos carregados. A intercalação de carboxilatos contendo cadeias abertas ou fechadas é muito bem descrita ^[59,100-112]. Alquilssulfatos também foram intercalados em HDL e, dependendo das condições experimentais, bicamadas do surfactante puderam ser formadas no interior das lamelas ^[84,77,113]. Fosfonatos orgânicos também já foram objeto de estudos ^[55-56, 114].

Grande parte dos corantes solúveis em água, utilizados na indústria têxtil, possuem grupos sulfonatos ($-SO_3^-$) ^[3]. A intercalação de sulfonatos em HDL já foi reportada na literatura. Entre eles estão os naftalenodissulfonatos ^[115-119], antraquinonadissulfonatos ^[120-121], arenossulfonatos ^[122-124] e 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil)porfirina ^[125]. Corantes aniônicos também já foram intercalados em HDL ^[78,126-130], contudo não há registros da intercalação de corantes reativos, de interesse neste estudo. A intercalação de corantes, pode ser interessante também do ponto de vista fotofísico, onde as propriedades do corante na região interlamelar são estudadas, por exemplo através da obtenção de espectros de fluorescência, tais como os realizados com a fluoresceína ^[131] e o alaranjado de metila ^[129].

Apesar da ampla quantidade e variedade estrutural das espécies químicas intercaladas em HDL, pode ocorrer dos corantes têxteis não penetrarem na região interlamelar, dado que suas moléculas, geralmente são grandes, dificultando a difusão. Como já mencionado, não só fatores termodinâmicos influenciam a intercalação, mas também fatores cinéticos. Tais moléculas apresentam tamanho elevado devido aos grupos cromóforos, e no caso dos corantes reativos, há ainda a presença dos grupos ligantes. No efluente, provavelmente, haverá uma grande variedade de estruturas de corantes. Como os HDL apresentam grupos OH e cargas positivas superficiais ^[132], a parte externa destes materiais pode ter um papel fundamental no tratamento dos efluentes, até porque, a superfície externa será o primeiro contato do corante com o HDL. Assim, a adsorção pode ocorrer devido às interações coulômbicas e ligações de hidrogênio da superfície com o corante reativo. Portanto, parece importante aqui, fazer algumas considerações sobre a adsorção.

1.4.3 – Adsorção em Hidróxidos Duplos Lamelares

A adsorção de uma substância presente em uma solução por um adsorvente (sólido) não é um processo simples, pois várias interações estão envolvidas neste processo: interações entre o adsorbato (substância adsorvida) e a superfície do adsorvente; entre as moléculas do solvente e a superfície do adsorvente; entre o adsorbato e as moléculas do solvente e a natureza dos sítios de adsorção [133].

O processo de adsorção pode ser expresso por diversos parâmetros, tais como: a quantidade de adsorbato por unidade de massa do adsorvente, concentração do adsorbato em solução após o equilíbrio e o coeficiente de distribuição entre a solução e a superfície do adsorvente. Como o processo de adsorção é um equilíbrio regido por uma constante, pode ser afetado pela temperatura. Portanto, o fenômeno de adsorção pode ser expresso através de *isotermas de adsorção*.

A adsorção, na interface superfície-solução, pode ser descrita por dois tipos de modelo. Um considera a adsorção essencialmente restrita a uma monocamada junto à superfície. Neste caso, as interações superfície-soluto são mais intensas do que as interações superfície-solvente, mas não o suficiente para permitirem a formação de outras camadas. O outro, considera que na região interfacial forma-se mais de uma camada [133-134].

O modelo a ser utilizado nesta Tese é o primeiro tipo, conhecido como Modelo de Adsorção de Langmuir. O modelo de Adsorção de Langmuir também é chamado de modelo da “monocamada adsorvida perfeita”. Neste modelo, uma solução “perfeita” é composta de vários planos superpostos e paralelos à superfície adsorvente. A concentração do soluto em todas as camadas é a mesma, com exceção do plano adjacente à superfície. Este plano é a “fase adsorvida”, sendo composto de N^0 sítios de adsorção idênticos e cada espécie adsorvida interage somente com um dos sítios ativos. Os demais planos são denominados “fase não-adsorvida” [135].

O modelo de adsorção Langmuir será utilizado com base no trabalho publicado por Ward e col. [132], onde foi demonstrado através de Microscopia de Força Atômica de Alta Resolução a formação de uma monocamada do ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-

metoxibenzenossulfônico, que dependendo do pH da solução pode ter uma ou duas cargas negativas, porém nas duas situações, são formadas monocamadas.

A superfície externa do HDL apresenta cargas positivas residuais, que são compensadas por espécies aniônicas adsorvidas. Se o meio em que o HDL estiver presente contém ânions que podem interagir mais fortemente com a superfície de tal sólido, uma troca iônica superficial pode ocorrer. O modelo molecular sugerido para a adsorção de sulfonatos, considera o tamanho e a simetria de tais grupos. Os três oxigênios realizam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas superficiais, conforme mostra a Fig. 1.6. Devido a esta orientação, ocorre uma grande aproximação da carga negativa do grupo sulfonato com relação à camada tipo brucita carregada positivamente, maximizando as interações coulômbicas. Portanto, as forças coulômbicas e as ligações de hidrogênio favorecem a adsorção de espécies aniônicas na superfície do HDL.

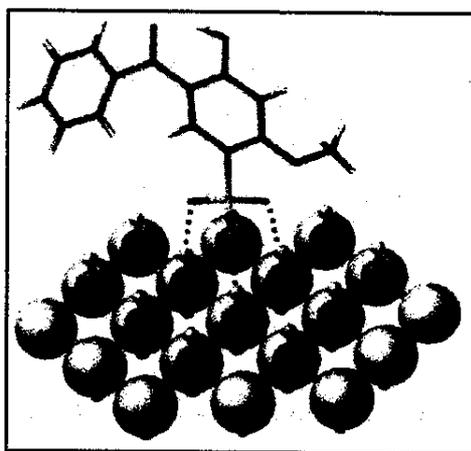


Figura 1.6: Ligação de hidrogênio entre oxigênios do sulfonato, do 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenzenossulfonato, e hidroxilas do HDL ^[132].

Além das interações químicas, outros fatores podem influenciar na adsorção, como por exemplo: área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, pH e tempo de contato ^[13].

Dentre estes fatores o pH da solução tem fundamental importância, porque a densidade de carga superficial de uma partícula sólida suspensa pode alterar com esta grandeza. A carga elétrica, na interface das partículas, surge da dissociação de grupos superficiais e/ou adsorção de espécies presentes no meio, como por exemplo, complexos

hidroxi-metálicos derivados dos produtos de hidrólise do sólido. Os dois mecanismos descritos apresentam uma dependência com o pH da solução. O pH no qual a densidade de carga superficial é igual a zero é chamado de *ponto de carga zero* e representado por pH_{pcz} [136]. Este tipo de carga superficial é também conhecido como *carga variável*. Se a carga do sólido é devido a defeitos internos (por exemplo substituição isomórfica), esta é permanente e constante sendo denominada *carga permanente*.

Para os HDL em suspensão, têm-se a presença dos dois tipos de carga, sendo que a carga total é dada pela Equação 1.2,

$$\sigma_T = \sigma_p + \sigma_v \quad (1.2)$$

onde σ_p representa a densidade de carga permanente, σ_v a densidade de carga variável e σ_T a densidade de carga total.

O pH_{pcz} de um HDL constituído de Mg^{2+} e Al^{3+} está em torno de 12 [136]. Isto significa que os HDL poderão adsorver espécies aniônicas em um grande intervalo de pH. A medida que o pH aumenta a carga superficial diminui, pois a quantidade de espécies aniônicas adsorvidas diminui. Através de medidas de potencial eletrocinético (potencial zeta), também foi verificado que a carga superficial positiva diminui com o aumento do pH, pois em $\text{pH} = 7$ o potencial foi igual a +30 mV e em $\text{pH} = 9$ igual a +20 mV [137]. A adsorção do herbicida [N-(fosfonometil)glicina], em um sistema contendo Mg^{2+} e Al^{3+} , ocorre somente abaixo de pH 12, que segundo os autores pode ser devido à interação eletrostática entre a superfície do HDL e o ânion glifosato [138].

A ampla faixa de pH na adsorção, pode ser uma vantagem dos HDL sobre os demais adsorventes para tratamento de efluentes têxteis, pois o pH de saída do efluente contendo corantes reativos é elevado. O carvão ativo, adsorvente mais utilizado, possui pH_{pcz} em torno de 7,0, e corantes reativos são adsorvidos somente quando o pH é menor do que o pH_{pcz} [35].

1.5 – Efeito Memória dos HDL

Apesar da grande eficiência dos métodos de adsorção no tratamento de efluentes têxteis, tais métodos apresentam a desvantagem de causar uma poluição secundária

decorrente da transferência do poluente para o sólido. Deste modo, a substância adsorvida deve ser eliminada e o material adsorvente regenerado. Em muitos casos, tais processos são de difícil realização, podendo elevar os custos do tratamento do efluente [10]. Nigam e col. [42], mostraram que corantes adsorvidos sobre resíduos agrícolas podem ser eliminados por fermentação no estado sólido, e após à eliminação do corante, o resíduo final poderia ser utilizado como adubo para o melhoramento de solos.

A etapa de regeneração do adsorvente pode ser realizada com vantagens consideráveis, quando se trata de materiais como os HDL. Estes apresentam uma propriedade chamada de *Efeito Memória*, que se refere à capacidade dos HDL regenerar a estrutura original após uma etapa de decomposição térmica, onde é formado um oxihidróxido misto, pela simples adição de água ao produto final. Contudo este efeito somente é observado até determinadas temperaturas de tratamento térmico, após as quais a decomposição térmica se torna irreversível devido à formação de fases estáveis como o espinélio $M^{II}M_2^{III}O_4$ e $M^{II}O$. As temperaturas dependerão dos metais M^{II} e M^{III} e dos ânions presentes na estrutura do HDL [63].

Tal propriedade tem sido utilizada para a obtenção de compostos de intercalação em HDL, partindo-se de um composto contendo carbonato na região interlamelar [85,100-101,115,124,128,130,139-140], pois a presença deste ânion possibilita não só a decomposição térmica em temperatura relativamente baixa ($500^{\circ}C$) como também não deixa resíduos no processo de decomposição. No caso do HDL contendo o corante sorvido, o tratamento térmico promoveria a decomposição do corante, permitindo, após a hidrólise, a regeneração da hidrotalcita. O mecanismo proposto para a reconstrução tem sido considerado como um processo de dissolução-reprecipitação do produto de decomposição formado [141].

O tratamento descrito no parágrafo anterior possibilita a reciclagem dos HDL já utilizados, em processos de intercalação e/ou adsorção. Ulibarri e col. [142-143], mostraram a possibilidade de reciclagem de HDL utilizados como filtros para triclorofenol e trinitrofenol. Shin e col. [144] mostraram que HDL, utilizado na remoção de fósforo em meio aquoso, podem ser reciclados seis vezes.

A Fig. 1.7 apresenta um esquema de como “reciclar” o HDL utilizado para a intercalação de corantes aniônicos, partindo de um sistema contendo nitrato na região interlamelar.

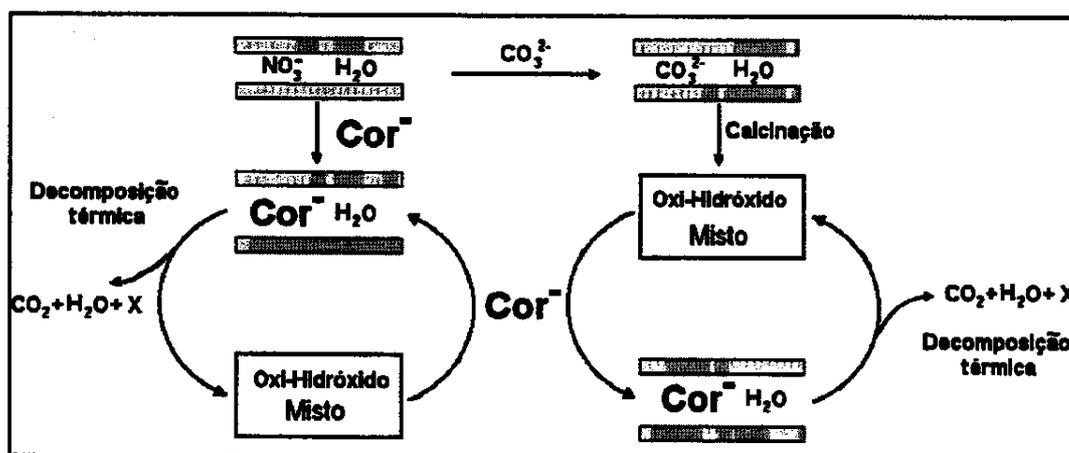


Figura 1.7: Esquema de reciclagem térmica de HDL e seus produtos de decomposição.

1.6 – Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares em Problemas Ambientais

Como descrito acima, uma grande variedade de substâncias aniônicas podem ser intercaladas em HDL. Em geral, tais substâncias convidadas apresentam alta solubilidade em água, sugerindo que materiais tipo hidrotalcita podem ser usados para sorver substâncias tóxicas (aniônicas) presentes em meio aquoso.

Neste contexto destaca-se: a purificação de água contaminada com cromato e dicromato, utilizando o sistema $[\text{Zn-Al-Cl}]$ através de troca iônica e adsorção ^[145] e através da reconstrução da estrutura lamelar utilizando o sistema $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ ^[140]; a remoção de triclorofenol e trinitrofenol através de troca iônica e reconstrução lamelar utilizando um sistema $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ ^[142-143]; a remoção de substâncias húmicas utilizando sistemas contendo Mg^{2+} ou Ca^{2+} como M^{II} e Al^{3+} ou Fe^{3+} como M^{III} ^[146] e utilizando sistemas $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ e $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ ^[147], através de troca iônica ou reconstrução lamelar; a remoção de pesticidas ^[138, 148-149], íons radioativos ($^{131}\text{I}^-$ ^[150-151] e ^{99}Mo) ^[152], Cl^- ^[153] e fósforo ^[144] utilizando hidrotalcitas convencionais através de troca iônica, reconstrução lamelar e adsorção. A remoção de metais de solução diluídas utilizando hidrotalcita também tem sido avaliada ^[154].

Em suma, os HDL apresentam um potencial comprovado frente a várias espécies aniônicas, e poderão atuar com bom desempenho frente aos corantes aniônicos

solubilizados em água. Apesar de poucos, já existem na literatura estudos na direção da sorção de corantes aniônicos nos HDL [155-157].

Capítulo 2

Objetivos

2.1 – Objetivos Gerais do Trabalho

Os objetivos gerais desta Tese foram centrados na proposta abrangente do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), que nos últimos anos dedica-se ao estudo de diversos hospedeiros porosos, tanto bi como tridimensionais, para a obtenção de sistemas que apresentam características especiais e sejam aplicados como sensores, catalisadores e dispositivos eletrônicos. Os problemas ambientais também estão fazendo parte da temática desenvolvida neste Laboratório, onde há uma preocupação em transferir o conhecimento adquirido nos estudos de sistemas sólidos para auxiliar na resolução de tais desafios. Dentro do contexto ambiental, o presente trabalho investiga o desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, envolvendo Hidróxidos Duplos lamelares (HDL), e sua possível aplicação como sorvente de corantes aniônicos utilizados na indústria têxtil.

2.2 – Objetivos Específicos do Trabalho

- i) Preparar, através do método de co-precipitação em pH variável, HDL contendo Al^{3+} como cátion trivalente e Mg^{2+} ou Zn^{2+} como cátions divalentes (razão $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ próxima de 2), sendo o NO_3^- o ânion da região interlamelar, sistemas $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ e $[\text{Zn-Al-NO}_3]$;
- ii) Obter, variando os tempos de envelhecimento dos precipitados, materiais com diferentes características quanto à cristalinidade e área superficial;
- iii) Preparar compostos de intercalação HDL/corante aniônico *via* troca-iônica, para estudar a natureza das interações convidado-hospedeiro e avaliar a capacidade de troca das diferentes amostras de HDL, e preparar tais compostos através da reconstrução lamelar, “*Efeito memória*”, visando a reciclagem dos HDL. Os convidados, corantes utilizados na indústria têxtil, pertencem à classe dos Corantes Reativos (Azul Reativo 19 e Vermelho Reativo 195);

-
- iv) Caracterizar as matrizes e compostos de intercalação por diversas técnicas físico-químicas;
 - v) Construir isotermas de adsorção para avaliar a interação do corante com a superfície externa do HDL e a quantidade máxima de corante adsorvida;
 - vi) Avaliar a potencialidade dos HDL para descolorir efluentes têxteis reais;
 - vii) Avaliar a reciclabilidade do HDL utilizado na remediação da cor do efluente através de ciclos de sorção/decomposição térmica;

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 – Síntese dos HDL

Os HDL foram sintetizados pelo método de co-precipitação em pH variável, baseado no procedimento apresentado por Vichi ^[55], o qual é uma adaptação do método de Reichle ^[158]. Os reagentes foram utilizados sem purificação prévia e utilizou-se água deionizada em todas as soluções.

Preparou-se uma solução contendo 0,1 mol (25,641 g) de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Ecibra, P.A.) e 0,05 mol (18,753 g) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Nuclear, P.A.) em 70 mL de água (para o sistema [Mg-Al-NO₃]), e uma solução contendo 0,1 mol (29,749 g) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Synth, P.A.) e 0,05 mol (18,753 g) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Nuclear, P.A.) em 70 mL de água (para o sistema [Zn-Al-NO₃]). Estas soluções foram denominadas de “Solução A”.

A seguir, preparou-se 150 mL de uma solução de NaOH (Synth, P.A.) 2,0 mol/L, “Solução B”.

Mediu-se o pH das soluções de partida, depois a Solução A foi adicionada sobre a Solução B lentamente (1,5-1,8 mL/mim) sob agitação vigorosa, utilizando um funil de adição com a saída prolongada, de maneira que a solução dos metais gotejasse diretamente na solução de NaOH, sem escorrer pela parede do balão. A temperatura de precipitação foi de 45 ± 3 °C. Estas sínteses foram realizadas em atmosfera de N₂. Terminada a adição, obteve-se uma massa pastosa e mediu-se o pH final. Para os compostos contendo zinco como M^{II}, o pH após a precipitação foi elevado para 8,0. O tratamento de envelhecimento dos precipitados foi realizado por 2, 24 e 36 horas a 85 ± 3 °C, mantendo-se o volume constante.

Terminado o tempo de reação, isolou-se o sólido obtido por filtração, e este foi lavado cinco vezes com 30 mL de água deionizada. Os compostos foram secos ao ar numa temperatura de 35 ± 5 °C, por 48 horas. As amostras foram trituradas e peneiradas para um

controle da distribuição do tamanho de grãos. A peneira utilizada foi a de abertura igual a 0,149 mm (100 mesh). As amostras na forma de pó foram guardadas em dessecador.

3.1.1 – Nomenclatura das Matrizes Sintetizadas

Para facilitar o reconhecimento dos HDL utilizou-se a seguinte nomenclatura:

$M^{II}Al$ /tempo de reação

Por exemplo, $MgAl/02$ indica HDL contendo magnésio como M^{II} , alumínio como M^{III} e tempo de tratamento de envelhecimento de duas horas; $ZnAl/36$ indica HDL contendo zinco como M^{II} , alumínio como M^{III} e tempo de tratamento de envelhecimento de trinta e seis horas. Aqui o ânion é omitido, mas todas as matrizes foram sintetizadas com nitrato.

3.2 – Preparação dos Compostos de Intercalação: HDL/Corante Aniônico

3.2.1 – Via Troca Iônica

Para os compostos de intercalação obtidos *via* troca iônica, várias experiências preliminares foram realizadas para se determinar as condições de tempo, massa inicial dos corantes e temperatura das reações.

Foram utilizados como convidados os corantes Azul Reativo 19 (Fig. 3.1), que possui a função antraquinona como grupo cromóforo e vinilsulfona como grupo reativo, e Vermelho Reativo 195 (estrutura completa não disponível), entretanto trata-se de um corante bifuncional que possui como grupos reativos o monoclorotriazina e vinilsulfona (dados disponibilizados por um de seus fabricantes ^[159]). Tais corantes foram doados pela CERMATEX – Indústria de Tecidos Ltda. (Americana, SP), e utilizados sem purificação prévia. O corante Azul Reativo 19 será chamado de R19 e o corante Vermelho Reativo 195 de R195.

As reações de intercalação foram realizadas em recipientes com parede dupla, com distância aproximada uma da outra de 5 mm (Fig. 3.2), para permitir a circulação de água. Tal procedimento foi realizado com auxílio de um banho termostatizado (Quimis, modelo

Q-214M2) com bomba de circulação externa e vazão 10 L/mim. A temperatura da reação foi de $65 \pm 0,1$ °C.

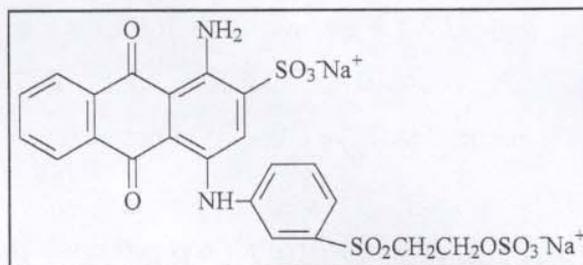


Figura 3.1: Estrutura do Corante Azul Reativo 19 (CI 61200).

Dispersou-se 100 mg do HDL em 10 mL de água deionizada contendo 630 mg do corante desejado (pH entre 6,5-7,5), mantendo-se sob agitação constante, com auxílio de um agitador magnético, por cinco dias. Os sólidos assim obtidos, foram lavados seis vezes com 5 mL de água deionizada e secos sob pressão reduzida.

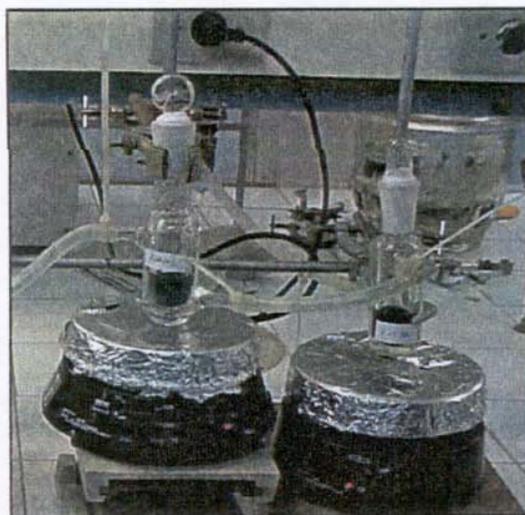


Figura 3.2: Foto do sistema utilizado para a obtenção dos compostos de intercalação HDL/corante aniônico.

3.2.2 – Nomenclatura dos Compostos de Intercalação via Troca Iônica

Os compostos de intercalação receberam a nomenclatura que segue o padrão:

MtCor

onde M é o M^{II} presente no HDL (Mg ou Zn), t é o tempo de tratamento da matriz de partida e cor é o corante utilizado. Por exemplo, **Mg36R19** é o composto de intercalação obtido com a matriz MgAl/36 e o corante Azul Reativo 19, **Zn2R195** é o composto de intercalação obtido com a matriz ZnAl/02 e o corante Vermelho Reativo 195.

3.2.3 – Via Efeito Memória (Reconstrução das Lamelas)

Dispersou-se 500 mg das matrizes MgAl/02 ou ZnAl/02 em 50 mL de uma solução 0,1 mol/L de Na_2CO_3 (Synth P.A.) à temperatura ambiente por 24 horas. Tais compostos foram chamados de [Mg-Al- CO_3] e [Zn-Al- CO_3], respectivamente. Após a secagem, os materiais foram calcinados a 500 °C por 3 horas e nomeados de Mg500 (hidrotalcita calcinada contendo magnésio) e Zn500 (hidrotalcita calcinada contendo zinco).

Os compostos de intercalação foram obtidos da seguinte maneira: 50 mg do produto da decomposição do HDL contendo carbonato foram dispersos em 10 mL de água deionizada contendo 630 mg do corante desejado (o sistema utilizado é o mesmo da Fig. 3.2). O pH foi ajustado entre 8,0-9,0 e o tempo de reação ficou entre 12 e 120 horas, a reação foi mantida sob agitação constante, com auxílio de um agitador magnético.

3.2.4 – Nomenclatura dos Compostos de Intercalação via Reconstrução das Lamelas

Os compostos de intercalação obtidos *via* reconstrução das lamelas receberam a nomenclatura que segue o padrão:

M500Cor

onde M é o M^{II} presente na hidrotalcita calcinada a 500 °C (Mg ou Zn) e cor é o corante utilizado. Por exemplo, **Mg500R19** é o composto de intercalação obtido a partir do produto de calcinação do HDL contendo magnésio e o corante Azul Reativo 19.

3.3 – Estudos de Adsorção: HDL/Corante Aniônico

Para o estudo da adsorção dos corantes reativos sobre os HDL foi escolhido o corante Azul Reativo 19 (R19) e as matrizes MgAl/02 e ZnAl/02.

Realizou-se um teste prévio utilizando 50 mL de uma solução 50 mg/L de R19, a temperatura ambiente. Tal solução foi colocada em contato com 100 mg de MgAl/02 e acompanhou-se a variação da absorvância com o tempo.

As isotermas foram determinadas como descritas por El-Geundi ^[41] e utilizou-se o aparato mostrado na Fig. 3.2. Em cada recipiente dispersou-se 20 mg do HDL em 20 mL de solução aquosa do corante com concentração no intervalo de 20 a 500 mg/L e pH inicial ajustado para $7,0 \pm 0,1$. Os recipientes foram fechados e mantidos a $25 \pm 0,1$ °C por 24 horas sob agitação constante. Escolheu-se o tempo de equilíbrio a partir de experimentos prévios, nos quais revelaram que adsorção do R19 sobre os HDL é relativamente rápida (aproximadamente 10 horas).

Após completar o tempo de equilíbrio a suspensão foi centrifugada (centrífuga Fanem modelo 206BL), por 10 min com velocidade de rotação de 3000 rpm. A determinação da concentração de equilíbrio (C_e) no sobrenadante é descrito no item 3.3.1.

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio q_e (dado em miligramas do corante por grama do adsorvente) em cada recipiente foi calculada pela Equação 3.1,

$$q_e = V(C_0 - C_e)/W \quad (3.1)$$

onde V é o volume da solução inicial (L), C_0 é a concentração inicial (mg/L), C_e é a concentração obtida no equilíbrio (mg/L) e W é a massa do HDL utilizada em cada recipiente (g). Obteve-se as isotermas relacionando em um gráfico q_e vs C_e .

3.3.1 – Determinação das Concentrações de R19

A concentração de R19 nas soluções iniciais e nas soluções de equilíbrio foram determinadas por medidas da absorvância no comprimento de onda máximo (λ_{\max}), 590 nm. O espectrofotômetro utilizado para tais medidas foi um Hewlett Packard, modelo 8552A, com resolução de 2 nm. Foi construída uma curva de calibração com intervalo de concentração do corante entre 20 e 100 mg/L, utilizando como *background* água deionizada.

A curva apresentou um r^2 (coeficiente de correlação) de 0,9998. Para as soluções que apresentaram absorvância fora do intervalo da curva de calibração, diluições necessárias foram realizadas. A precisão deste método analítico foi previamente determinado medindo 10 vezes a concentração de uma solução de corante de 20 mg/L, sendo o desvio padrão (sd) de 0,026.

3.4 – Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Micronal B374, utilizando um eletrodo de vidro combinado. As calibrações foram realizadas com soluções tampão pH 4,0, 7,0 ou 10,0, da Lafan Química Fina Ltda., de acordo com a faixa de pH da amostra a ser medida.

3.5 – Avaliação dos HDL Frente à Amostra Real: Efluente Têxtil

3.5.1 – Efluente Têxtil

A amostra do efluente têxtil utilizada foi coletada na CERMATEX – Indústria de Tecidos Ltda.. O efluente contém uma mistura de corantes reativos e sulfurosos. A amostra foi armazenada em geladeira como coletada. As características do efluente são mostradas na Tabela 3.1. Para a realização dos testes as amostras foram centrifugadas, uma vez que estas contêm sólidos suspensos.

Tabela 3.1: Características do efluente Têxtil

Características Iniciais	Efluente Têxtil
pH	10,5
Absorvância em 450 nm	3,298
Absorvância em 550 nm	2,950
Absorvância em 650 nm	2,761
Absorvância em 750 nm	1,865
Carbono Orgânico Total (COT)	2220 ppm
Carbono Inorgânico (CI)	136 ppm
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5766 mgO ₂ /L

3.5.2 – Tratamento do Efluente com HDL

Através de testes prévios foi constatado que a amostra ZnAl/02 apresentava baixa capacidade de remoção da cor do efluente têxtil quando comparado com MgAl/02. Desta maneira, o tratamento foi realizado com a matriz MgAl/02. Dispersou-se 100, 250 e 500 mg da matriz em 20 mL do efluente centrifugado. O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente: amostras MgEF100, MgEF250 e MgEF500, respectivamente.

Estes experimentos foram realizados em tubos de polietileno (não foi observado nenhuma adsorção de corantes nas paredes do recipiente). Foi avaliada a eficiência de remoção da cor com o tempo, para isto utilizou-se um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8552A, onde foram realizadas medidas da variação da absorvância em quatro comprimentos de onda: 450, 550, 650 e 750 nm, usando como *background* água deionizada.

O material suspenso apresenta boa velocidade de decantação, mas para cada medida recorreu-se à centrifugação para garantir que todo o sólido fosse depositado. A Eficiência em cada comprimento de onda foi determinada pela Equação 3.2 ,

$$E (\%) = (A_0 - A/A_0) \times 100 \quad (3.2)$$

onde A_0 é a absorvância do efluente e A é a absorvância para o tempo predeterminado.

Para comparação com a eficiência do HDL, utilizou-se de um carvão ativo (Synth), onde 500 mg do adsorvente foram dispersos em 20 mL do efluente e mantido por seis horas, a temperatura ambiente, sob agitação constante.

A eficiência de remoção da cor do produto de decomposição da hidrotalcita contendo carbonato na região interlamelar também foi avaliada. Utilizou-se, para isto, 100 mg do óxido misto para um volume de 20 mL do efluente, nas mesmas condições que as descritas para a matriz MgAl/02.

3.5.3 – Avaliação da Redução de Parâmetros Ecológicos

Na condição de maior eficiência de descoloração, também foram realizadas análises no efluente tratado, para avaliar a redução de parâmetros ecológicos tais como: carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO).

As medidas de COT foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-5000A. A determinação de carbono total (CT) é feita através do método de oxidação com aquecimento ($\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). A quantificação do carbono inorgânico (CI) é realizada pela determinação de CO_2 gerado quando a amostra é acidificada. O COT é determinado pela diferença de CT e CI. Para determinar a DQO utilizou-se o método de refluxo fechado para o processo de oxidação e o método colorimétrico para as leituras [160].

3.6 – Reciclagem dos HDL

A reciclagem do HDL foi realizada pela eliminação térmica do corante adsorvido e/ou intercalado e o retorno do produto de decomposição em uma solução contendo corante ou no próprio efluente. A temperatura de decomposição foi predeterminada através de análises termogravimétricas em ar sintético. Os experimentos de decomposição foram realizados em um forno EDGCON 5P da EDG equipamentos.

Para o HDL intercalado com R19, a temperatura de decomposição foi de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para aqueles contendo zinco e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ para aqueles contendo magnésio, sendo as temperaturas mantidas por 3 horas. Dispersou-se 50 mg dos produtos de decomposição em uma nova solução do corante (630 mg em 10 mL de água deionizada) e manteve-se a suspensão por cinco dias a $65\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A avaliação da reciclagem térmica da matriz MgAl/02, utilizada no tratamento do efluente têxtil, foi realizada com a amostra MgEF500, onde 200 mg foi calcinada a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ por três horas. Para a reconstrução da estrutura lamelar, 100 mg do resíduo foi colocado em contato com 20 mL do efluente e mantido sob agitação constante à temperatura ambiente, por 24 horas. Após o término da reação, o produto final foi centrifugado e através de análises espectrofotométricas no sobrenadante, como descrito no item 3.5.2, foi possível determinar a eficiência da remoção da cor. O sólido obtido foi seco ao ar à temperatura de

35 ± 5 °C e pesado. Um nova decomposição foi realizada a 650 °C por três horas. O produto final de decomposição também foi pesado e comparado com a massa inicial de resíduo para avaliação de quanto do adsorvente foi perdido. Para o ciclo seguinte, o volume do efluente foi reduzido proporcionalmente à massa de óxido perdida, para manter a razão massa/volume de partida.

Para fins comparação 100 mg de uma mistura dos óxidos de magnésio (MgO, Ecibra P.A) e de alumínio (Al_2O_3 , J.T. Baker) com razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ igual a 2, foram colocadas em contato com 20 mL do efluente com posterior avaliação da capacidade de descoloração.

3.7 – Técnicas de Caracterização

3.7.1 – Determinação de Zn^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}

As dosagens de metais nos HDL foram realizadas em um Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma com Acoplamento Induzido, Perkin Elmer 3000DV. Utilizou-se HCl 0,1 mol/L para abrir as amostras e os padrões de Zn^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} foram preparados com seus respectivos nitratos. As determinações dos teores nos padrões foram feitas pelo método do EDTA.

3.7.2 – Análise Elementar (C,H,N)

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas utilizando-se um aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.7.3 – Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó, foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando em modo varredura com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$ Å), voltagem 40 kV, corrente 30 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,3

mm, velocidade de varredura de 1 e 0,75 °/min em 2θ e acumulação para leitura a cada 0,6 s. As calibrações do ângulo de varredura (2θ) foram feitas usando-se silício policristalino.

3.7.4 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos no aparelho Bomem, modelo B100, com 32 acumulações por espectro, resolução de 2 cm^{-1} e 4 cm^{-1} , usando a técnica de dispersão em Fluorolube para a região de 4000-1300 cm^{-1} e dispersão em Nujol para a região de 1350-400 cm^{-1} . As amostras foram observadas entre janelas de haletos alcalinos.

3.7.5 – Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5 μm , tendo como fonte de excitação um laser He-Ne emitindo em 632,8 nm. Os espectros foram obtidos com potências de 8 mW. A amostragem foi feita depositando sobre uma lâmina de vidro (lâmina de microscópio) as amostras na forma de pó. A faixa espectral analisada foi de 100 a 4000 cm^{-1} , com o número de acumulações variando entre 30 e 40.

3.7.6 – Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas de análise termogravimétrica para as matrizes foram realizadas em um equipamento TA Instruments 500 módulo TGA 2050, com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de argônio sob fluxo de 100 mL/min, usando porta-amostras de platina e massa de aproximadamente 10 mg. Para os compostos de intercalação e para o HDL utilizado do tratamento do efluente, as medidas foram realizadas em atmosfera oxidante, ar sintético, sendo que os demais parâmetros foram iguais aos descritos para as matrizes hospedeiras.

3.7.7 – Medidas da Área Superficial Específica BET

As medidas de área foram feitas no equipamento Flowsorb 2300, da Micromeritics Instrument Corporation, através da adsorção-dessorção de N₂, usando para o cálculo da área a equação BET. Todas as amostras ficaram uma noite na estufa a 100 °C antes das medidas para a eliminação de água adsorvida e, em seguida mais 30 min a 100 °C, no próprio equipamento. Para um mesmo HDL foram feitas duas medidas.

3.7.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JMS T-3000, com aceleração de 20 kV. As amostras na forma de pó foram fixadas no porta-amostra (de carbono) com fita adesiva de carbono (Ted Pella, Inc.), foram metalizadas com ouro, pela técnica de *sputtering*, utilizando-se um metalizador Bal-Tec MED 020. Microanálises foram realizadas com uma microsonda da Tracor Northern, modelo séries II, sendo a profundidade atingida pelo feixe na faixa 5-50 nm.

3.7.9 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al com Rotação no Ângulo Mágico (²⁷Al MAS-NMR)

Os espectros de NMR de ²⁷Al foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Varian Inova 500, operando em 130,3 MHz para ²⁷Al, com frequência de rotação do porta-amostra entre 6,0 e 6,5 kHz, segundo o ângulo mágico. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao íon [Al(H₂O)₆]³⁺.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

O capítulo de resultados e discussões será dividido em quatro partes principais: caracterização dos HDL, obtenção dos compostos de intercalação *via* troca iônica e *via* reconstrução das lamelas, adsorção do corante nos HDL e remoção da cor do efluente têxtil utilizando os compostos tipo hidrotalcita.

4.1 – Caracterização das Matrizes

4.1.1 – Análise Química

A síntese do HDL é sensível às características físico-químicas dos íons individuais, os quais se comportam diferentemente em soluções alcalinas concentradas, podendo formar várias espécies solúveis, como é o caso de Zn^{2+} e Al^{3+} . Também podem formar o hidróxido individual, como é o caso do Mg^{2+} . Além disso, os hidróxidos individuais destes elementos apresentam vários polimorfos [161-163]. Contudo, quando se atinge uma determinada concentração de M^{II} e M^{III} , pH e temperatura, a formação da fase HDL é favorecida [164-165]. Desta maneira, a formação da fase HDL isenta da presença dos hidróxidos de M^{II} e M^{III} individuais, depende da concentração dos íons, do controle da temperatura e do pH.

A razão M^{II}/Al^{3+} próxima de dois foi escolhida para as sínteses porque confere aos HDL uma alta capacidade de troca iônica (CTI), com possibilidade de serem sintetizados sem contaminantes, pois como colocado anteriormente na Introdução, quando a razão torna-se muito baixa, isto quer dizer alta concentração de Al^{3+} , a probabilidade da presença de contaminantes aumenta. A CTI é geralmente expressa em meq/g. A densidade de carga positiva depende da quantidade de Al^{3+} nas lamelas: quanto menor a razão maior a CTI. Segundo Nijs e col. [114], que trabalharam com intercalação do ácido fenilfosfônico em sistemas $[Mg-Al-NO_3]$ e $[Zn-Al-NO_3]$ com várias razões Mg^{2+}/Al^{3+} , a razão próxima de dois, foi aquela que apresentou maior estabilidade para a troca iônica.

Os resultados da Análise Química dos HDL preparados estão listados na Tab.4.1. A Tabela também apresenta as CTI calculadas a partir do teor de alumínio, bem como os rendimentos das diferentes preparações.

Tabela 4.1: Resultados da análise química, CTI calculada a partir do teor de alumínio e rendimentos das preparações dos HDL sintetizados.

Matriz	M^{II}/Al^{3+}	CTI (meq/g)	Rendimento (%)
MgAl/02	1,99	3,46	88
MgAl/24	2,10	3,24	94
MgAl/36	2,10	3,24	90
ZnAl/02	2,50	2,40	94
ZnAl/24	2,20	2,98	96
ZnAl/36	2,50	2,40	93

Como pode-se observar, as matrizes apresentam relações M^{II}/Al^{3+} próximas de 2, de acordo com os objetivos do Projeto, com rendimentos consideravelmente altos. Há uma pequena variação nas razões entre as matrizes que contêm magnésio e aquelas que contêm zinco como M^{II} devido, possivelmente, a uma tendência natural de formação das fases, uma vez que a temperatura de precipitação, estequiometria inicial e a velocidade de adição dos cátions metálicos foram rigorosamente os mesmos, ou então, devido a uma pequena contaminação com compostos de Zn^{2+} nas matrizes contendo este cátion.

As sínteses foram realizadas em atmosfera inerte (N_2) para evitar, ou no mínimo minimizar, o contato do meio reacional com CO_2 atmosférico. Sabe-se que em meio básico o CO_2 é transformado em CO_3^{2-} e que os HDL apresentam alta afinidade por tal ânion. A presença do CO_3^{2-} na região interlamelar dificultaria a troca iônica posterior, devido ao arranjo paralelo de seus planos em relação à camada tipo brucita e sua alta densidade de carga, o que causa uma grande estabilização da estrutura [78,109,153].

Verificam-se capacidades de troca superiores para os HDL contendo Mg^{2+} , como resultado da maior substituição de alumínio na camada tipo brucita, de acordo com os valores obtidos para a razão Mg^{2+}/Al^{3+} , relativamente mais baixas. Tal situação implicaria,

em princípio, numa maior capacidade de sorção dos corantes aniônicos para as matrizes contendo Mg^{2+} , pois as mesmas necessitam de uma maior quantidade de íons negativos para estabilizar sua estrutura.

4.1.2 – Difractometria de Raios X

A técnica de DRX é muito importante no estudo dos HDL, pois fornece informações sobre a presença de uma estrutura lamelar, apesar de algumas limitações causadas, em parte, pela própria natureza dos HDL: baixa cristalinidade, associada a picos de difração largos e assimétricos. Mesmo considerando tais limitações, os difratogramas dos compostos tipo hidrotalcita são bastante característicos, possibilitando uma identificação inequívoca.

Na Fig. 4.1 são apresentados os difratogramas dos HDL sintetizados. Todos os difratogramas apresentam um padrão semelhante ao da hidrotalcita sintética ^[166], exceto as matrizes de zinco, nos quais a presença de três picos entre $30-40^\circ$ em 2θ pode estar associada a alguma impureza, provavelmente, óxido de zinco (zincita) ^[167].

Segundo Allmann ^[66], compostos tipo hidrotalcita têm estrutura pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}m$, e o parâmetro c da cela romboédrica corresponde a três vezes à distância de duas lamelas sucessivas. Tendo em conta tais considerações, as duas reflexões principais presentes em todos os difratogramas, podem ser indexadas: 2θ próximo de 10° e 2θ próximo de 20° , aos planos (003) e (006), respectivamente. A partir da reflexão (003) e utilizando a equação de Bragg, apresentada na Equação 4.1,

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento da radiação $CuK\alpha$ (1,5418Å) e θ o ângulo da reflexão, podem ser calculadas as distâncias interlamelares d_{003} (soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar). Os valores obtidos são mostrados na Tab. 4.2.

Os valores de d_{003} calculados para as matrizes sintetizadas estão de acordo com os valores reportados na literatura para o nitrato na região interlamelar ^[55,168,169]. Subtraindo a espessura da camada brucita, 4,8 Å ^[78,170], da distância interlamelar, obtém-se a altura da galeria, ou seja, o espaço interlamelar (Tab. 4.2), onde os íons nitratos estão arranjados.

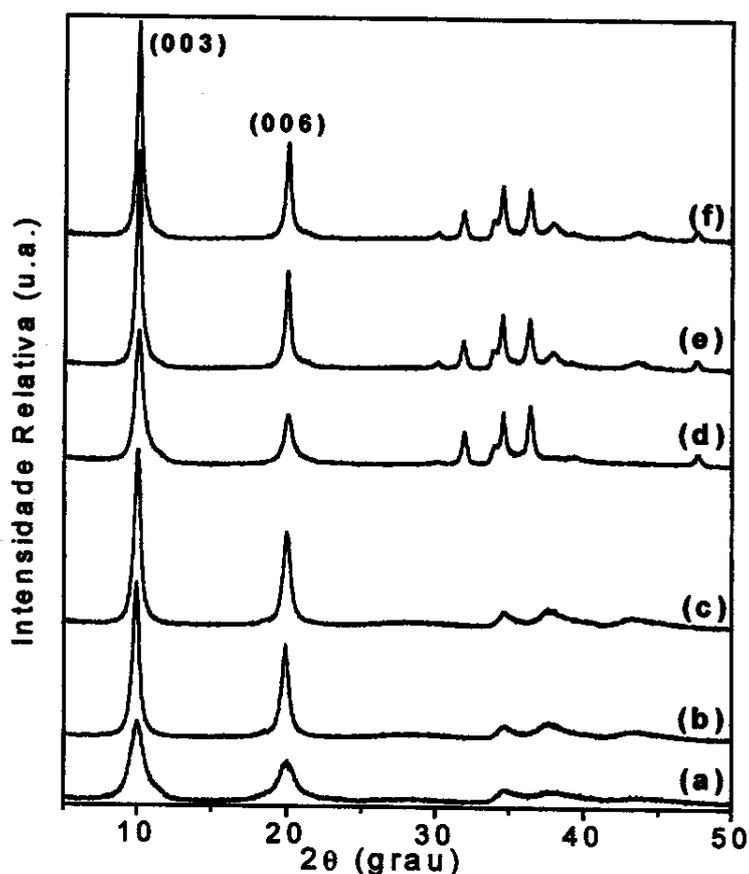


Figura 4.1: Difratomogramas de raios X das matrizes sintetizadas: (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36, (d) ZnAl/02, (e) ZnAl/24, (f) ZnAl/36.

Tabela 4.2: Valores das distâncias interlamelares

HDL	MgAl/02	MgAl/24	MgAl/36	ZnAl/02	ZnAl/24	ZnAl/36
d_{003} Å	8,85	8,89	8,86	8,80	8,85	8,85
Altura da ^(a) Galeria (Å)	4,05	4,09	4,06	4,00	4,05	4,05

a) Altura da galeria foi calculada subtraindo a espessura da camada brucita da distância interlamelar. Espessura de 4,8 Å.

O íon nitrato, de simetria D_{3h} , é planar com diâmetro igual a 3,78 Å [168]. Como a altura da galeria é de aproximadamente de 4,0 Å, provavelmente, ocorre um arranjo próximo ao vertical dos planos do nitrato, ou seja: uma ligação N-O seria próxima da situação perpendicular com relação à lamela hospedeira. Tal arranjo dos íons nitratos na

região interlamelar dos HDL já foi observado por outros autores [168-169,171]. Pode também coexistir, junto com os nitratos, moléculas de água entre as lamelas, pois a região interlamelar é um pouco maior do que o diâmetro do nitrato. Contudo, não se pode descartar a repulsão entre os ânions como um fator adicional a interferir no arranjo dos mesmos.

Rocha e col. [169] realizaram um estudo sistemático da influência da razão Mg^{2+}/Al^{3+} sobre o arranjo dos íons nitratos na região interlamelar e mostraram que para razão igual a quatro, os nitratos são planares, isto é, apresentam-se arranjados com seus planos paralelos à camada tipo brucita. Para razão igual a dois, estes são verticais, isto é, perpendiculares à lamela hospedeira. Todavia o surpreendente, é que o arranjo de tais íons na região interlamelar pode estar relacionado com a habilidade de troca iônica destes materiais, pois foi demonstrado que as matrizes contendo nitratos planares não realizam troca iônica com boratos ou silicatos. A troca só ocorre em matrizes onde os ânions estão arranjados verticalmente em relação aos planos lamelares.

Como mostrado na Tab.4.1, a razão dos cátions metálicos nos HDL sintetizados nesta Tese encontram-se próxima de dois e os dados de DRX mostraram a possibilidade de um arranjo vertical dos nitratos. Tal fato é observado porque com a diminuição da razão M^{II}/Al^{3+} a carga positiva nas lamelas aumenta e um maior número de ânions são necessários para o balanço das cargas. Como o íon nitrato é monovalente, não há espaço suficiente na região interlamelar para um arranjo planar, logo, ele acomoda-se verticalmente. Para o carbonato, que possui a mesma simetria do nitrato, porém é divalente, ainda é observado o arranjo planar para as razões baixas [55,168]. Desta maneira, é esperado que o arranjo dos íons nitratos na região interlamelar contribua significativamente para a propriedade de troca iônica dos HDL sintetizados.

Na DRX de pó, tem-se uma relação entre a intensidade difratada e a população de planos cristalográficos. Quanto maior número de planos atômicos de uma mesma família satisfazendo a Lei de Bragg, maior será a quantidade difratada do feixe de raios X pelo material. Adicionalmente, quanto mais estreito o pico, sendo este relacionado ao empilhamento lamelar, mais homogênea a distância interlamelar. Como consequência, os picos de difração referentes a tais planos apresentam uma maior intensidade e melhor definição com o aumento da cristalinidade. Para a avaliação das diferenças de cristalinidade

das amostras, serão tomadas as variações na intensidade relativa e na definição da reflexão próxima a $2\theta = 10^\circ$, associada ao empilhamento das lamelas no eixo cristalográfico *c*.

Tanto para as matrizes contendo magnésio quanto para aquelas contendo zinco, a variação no tempo de tratamento dos precipitados levou a amostras com cristalinidades diferentes. Segundo os difratogramas de raios X (Fig. 4.1), verificam-se diferenças de cristalinidades significativas mediante tratamento entre 2 e 24 horas, quando então, o aumento do tempo não mais influenciou na cristalinidade. É possível também observar uma melhor definição nas reflexões de maior ordem, como por exemplo (006) para as matrizes tratadas por um tempo maior.

Uma medida indireta da cristalinidade, *via* tamanho dos cristalitos, para as matrizes, pode ser obtida pela aplicação da Equação de Scherrer ^[172], apresentada na Equação 4.2,

$$D = (k \cdot \lambda) / l \cdot \cos \theta \quad (4.2)$$

Onde *D* é o diâmetro médio dos cristalitos, *k* uma constante, cujo valor depende do formato dos cristalitos, tendo valor de 0,9 para cristalitos esféricos, *l* a largura à meia altura da reflexão principal (003) e $\cos \theta$ se refere ao ângulo onde ocorre o pico principal. O valor do diâmetro médio dos cristalitos calculados para MgAl/02 e MgAl/24 são 91 Å e 171 Å e para as matrizes ZnAl/02 e ZnAl/24 são 143 Å e 236 Å, respectivamente. Portanto, os resultados obtidos a partir da aplicação de Equação de Scherrer, dão uma boa indicação da maior cristalinidade para as matrizes tratadas por 24 horas com relação as matrizes tratadas por duas horas. Vale ressaltar, que estes valores são apenas estimativos, não refletindo necessariamente o tamanho exato dos cristalitos, pois a aplicação rigorosa desta equação requer o uso de difratogramas onde a linha de base seja a mais reta possível, e que os efeitos de alargamento não-homogêneo sejam considerados, possibilitando valores melhores para a largura a meia altura ^[55]. Apesar disto, a aplicação da referida equação no presente trabalho, fornece uma estimativa bastante razoável, se levado em conta as considerações mencionadas acima.

Comparando-se as hidrotalcitas contendo magnésio e zinco, para tempos de tratamento idênticos, as últimas apresentam-se mais cristalinas. Tal resultado também já fora observado por outros pesquisadores ^[55,114].

A variação no tempo de tratamento pode levar a materiais com cristalinidades diferentes pelo mecanismo do *ripening de Ostwald* ^[156,173], onde ocorre a digestão e

reprecipitação contínua do gel. Realizaram-se sínteses com o sistema [Mg-Al-NO₃] onde o tempo de tratamento foi de até 30 dias. Entretanto não foi possível obter materiais com cristalinidade superiores às aquelas apresentadas, indicando que o mecanismo responsável pelo aumento da cristalinidade com o tempo, cessa após 36 horas. O diâmetro médio dos cristalitos para matriz tratada por 30 dias foi de 185 Å, sendo próximo daquele da matriz tratada por 24 horas (171 Å). O mesmo não se verifica para hidrotalcitas contendo carbonato, para os quais materiais com grandes diferenças de cristalinidade podem ser obtidos em função do tempo de tratamento ^[173-174]. Tal fato sugere o papel do ânion, seja pela carga elétrica que acarreta diferentes quantidades estequiométricas dos mesmos para balancear as cargas positivas no espaço interlamelar, seja pelo grau de ordenamento dos mesmos no referido espaço.

4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostraram que os agregados formados são irregulares, tendo uma larga faixa de tamanho que varia de aproximadamente 20 a 120 µm, para as matrizes que contêm magnésio, e de 10 a 80 µm, para as matrizes contendo zinco. Verifica-se, adicionalmente, que o tempo de tratamento não influenciou, para um mesmo sistema de HDL, o tamanho dos agregados e na sua morfologia, como é verificado na Fig. 4.2 para o sistema [Mg-Al-NO₃], até porque as matrizes foram trituradas e passadas por uma peneira de 149 µm. O mesmo comportamento foi observado para as matrizes do sistema [Zn-Al-NO₃].

Explorando um pouco mais a técnica de Microscopia, é possível obter uma análise qualitativa e/ou quantitativa dos elementos presentes em uma amostra, fazendo uso de um detector comumente chamado de EDS (energy dispersive spectrometer) o qual possibilita, através da sintonia de uma certa energia, a construção de um mapa da distribuição para um dado elemento.

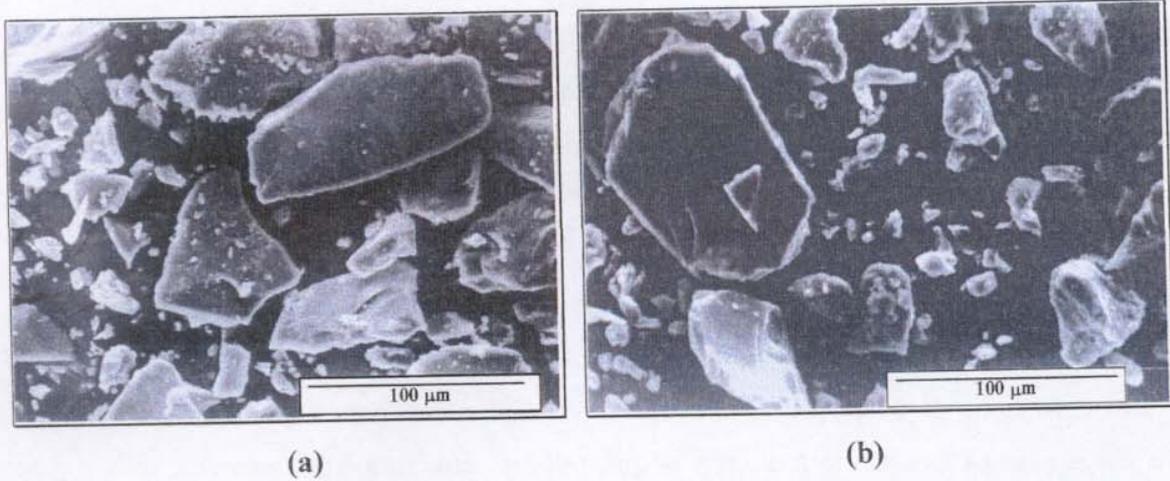
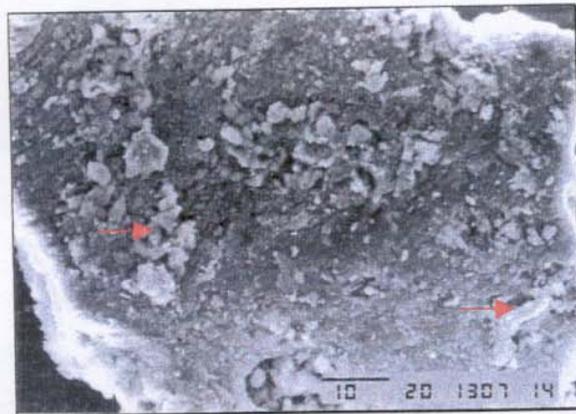


Figura 4.2: MEV das matrizes pertencentes ao sistema [Mg-Al-NO₃]: (a) MgAl/02, (b) MgAl/36 (aumento de 500x).



(a)



(b)

(c)

Figura 4.3: Mapeamento de um aglomerado de ZnAl/02 (a) região mapeada (aumento de 3500x), (b) mapeamento de Zn e (c) mapeamento de Al.

Para as matrizes de zinco, aqui representadas por ZnAl/02, observa-se que sobre a superfície das partículas maiores (Fig. 4.3a) aparecem pequenos aglomerados ricos em zinco (Fig. 4.3b), porém pobres em alumínio (Fig. 4.3c), como indicado pelas setas vermelhas. Tais aglomerados não são observados para as matrizes de magnésio. Nas regiões onde os aglomerados menores não aparecem, constata-se que há uma homogeneidade na distribuição de zinco e alumínio, sendo que para o primeiro a intensidade é maior, revelando uma maior quantidade. Como os aglomerados menores são ricos em zinco, isto sugere a presença de impurezas de compostos contendo tal elemento concomitante com a fase HDL. A mistura de fases é concordante com as razões Zn^{2+}/Al^{3+} acima de 2, e com os picos nos difratogramas entre $30-40^\circ$, possivelmente, devido à presença de óxido de zinco.

4.1.4 – Área Superficial Específica BET

Os hidróxidos duplos lamelares, geralmente, apresentam áreas superficiais específicas inferiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ [63,86,96,168,174-175]. Dentre os fatores que podem influenciar a área superficial dos HDL destacam-se o tipo de tratamento sofrido pelo material, o tempo de tratamento, a velocidade de adição das soluções dos metais e a concentração das soluções iniciais, uma vez que tais fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas [63].

No presente caso, variou-se somente o tempo de tratamento dos precipitados. A literatura tem mostrado que HDL mais cristalinos apresentam áreas superficiais específicas relativamente menores do que HDL com baixas cristalinidades, porque no primeiro caso as partículas formadas são maiores e bem definidas [174]. Sendo o espaço interlamelar ocupado por ânions e moléculas água, tal região seria isenta de microporos, não contribuindo para a área total do HDL [114, 174]. Todavia Reichle [175], através de cálculos utilizando partículas de um sistema [Mg-Al-CO₃] bem cristalizado, onde o tamanho dos cristalitos foram obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão, demonstrou a existência de uma contribuição da área superficial interna na área específica total do HDL.

Através dos difratogramas de raios X, verifica-se que os materiais sintetizados apresentam aumentos de cristalinidades em função do tempo de envelhecimento até 24

horas. Contudo os resultados mostrados na Tab. 4.3 indicam que o aumento do tempo de envelhecimento dos precipitados, provoca um aumento da área superficial específica. Observa-se, portanto, um comportamento oposto ao esperado.

Tabela 4.3: Área superficial específica BET das matrizes sintetizadas

	MgAl/02	MgAl/24	MgAl/36	ZnAl/02	ZnAl/24	ZnAl/36
Área Superficial específica BET (m ² /g)	4,1	21,4	45,0	4,6	5,3	13,5

Diferenças na morfologia para um mesmo sistema de HDL, poderiam levar a quantidades diferentes de N₂ adsorvido e, conseqüentemente, diferenças na área superficial, porém através de MEV (Fig. 4.2 onde é mostrado as micrografias para o sistema [Mg-Al-NO₃]) não são observadas diferenças acentuadas na morfologia. Além disso, os parâmetros de síntese e secagem foram similares para todos os HDL.

O comportamento descrito sugere que a medida que o tempo de tratamento é aumentado, os íons nitratos da região interlamelar sofrem um ordenamento, produzindo microporos nesta região, de maneira que as moléculas de N₂ usadas nas medidas da área podem alcançá-los, aumentando a área medida do material. Assim, propõe-se que num primeiro momento, os íons nitratos entrariam na região interlamelar de forma rápida e desordenada durante a formação do HDL para neutralizar as cargas positivas das lamelas e, a medida que o tempo de tratamento é aumentado, eles iriam para uma situação mais ordenada.

4.1.5 – Espectroscopia Infravermelho

A espectroscopia infravermelho (FTIR) tem sido amplamente utilizada no estudo do comportamento dos ânions situados nas regiões interlamelares de HDL. Ao contrário da DRX, a FTIR permite verificar os efeitos da ordem à curta distância, bem como as interações convidado-hospedeiro e a simetria dos ânions nas regiões interlamelares [176].

O ânion nitrato de simetria D_{3h}, apresenta quatro modos normais de vibração. Quando livre, apresenta três modos ativos no infravermelho [177]: modos ν₂ (A^g)

(deformação fora do plano), a 836 cm^{-1} , ν_3 (E') (estiramento assimétrico), a 1358 cm^{-1} e ν_4 (E') (deformação no plano), a 715 cm^{-1} . Esta última vibração, geralmente, tem fraca intensidade.

No ambiente interlamelar, porém, tais vibrações podem ser observadas em outros números de onda devido às interações do ânion com a matriz hospedeira. Na Fig. 4.4 estão presentes os espectros infravermelho na região de $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ e na Fig. 4.5 na região entre $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, para as matrizes objeto desta Tese. As bandas associadas aos modos de vibração do íon nitrato são apresentadas na Tab. 4.4.

Tabela 4.4: Bandas atribuídas ao íon nitrato nos espectros infravermelho (cm^{-1})

ZnAl/02	ZnAl/24	ZnAl/36	MgAl/02	MgAl/24	MgAl/36	Atribuição
1050 o	-	-	1050 o	1050 o	1050 o	ν_1
833 mf	ν_2					
825 mf						
1357 f	1358 f	ν_3				
1379 f	1382 f	1379 f	1377 f	1376 f	1372f	
1435 o	1435 o	1435 o	1433 o	1433 o	1430o	

f = forte, mf = muito fraca, o = ombro

Os resultados sugerem a presença de dois tipos de nitrato nas matrizes: um cuja as absorções correspondem as dos nitratos “livres” ou, no limite, fracamente perturbados com ν_2 muito fraca e ν_3 mais forte, e o outro, correspondendo ao ânion interagindo com as camadas tipo brucita e/ou com moléculas de água presente na região interlamelar, com ν_2 muito fraca e o modo ν_3 apresentando-se desdobrado. O desdobramento do modo ν_3 ocorre devido ao abaixamento da simetria local de alguns íons nitratos. Tal comportamento pode ser confirmado pelo aparecimento de um ombro em aproximadamente 1050 cm^{-1} (Fig. 4.5), atribuído ao modo ν_1 , que é inativo no infravermelho, para a simetria D_{3h} .

Fazendo uso de uma Tabela de Correlação (Tab. 4.5) verifica-se que o comportamento observado para os íons nitratos ocorre quando a simetria de tais ânions é abaixada para C_{2v} ou C_s .

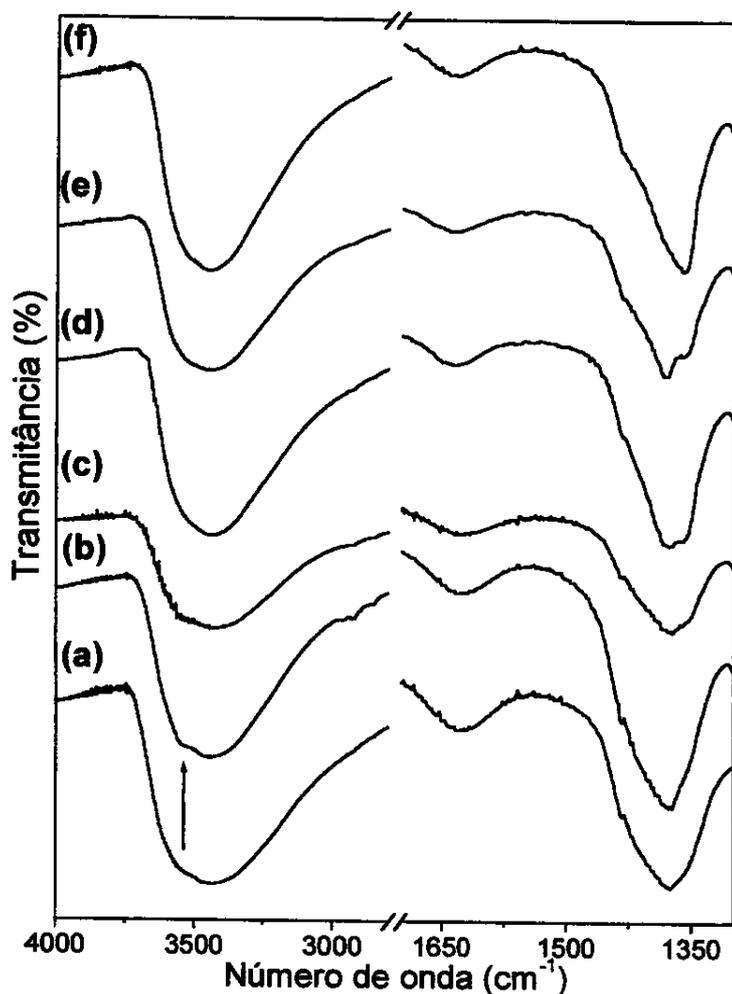


Figura 4.4: Espectros no infravermelho das matrizes (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36, (d) ZnAl/02 (e) ZnAl/24, (f) ZnAl/36 para a região 4000-1300 cm^{-1} .

Tabela 4.5: Tabela de Correlação para D_{3h} , D_3 , C_{2v} e C_s

Grupo Pontual	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	$A_1'(R)$	$A_2''(I)$	$E'(I, R)$	$E'(I, R)$
D_3	$A_1(R)$	$A_2(I)$	$E(I, R)$	$E(I, R)$
C_{2v}	$A_1(R, I)$	$B_1''(I, R)$	$A_1(R, I) + B_2(I, R)$	$A_1(R, I) + B_2(I, R)$
C_s	$A_1'(R, I)$	$A''(I, R)$	$A'(R, I) + A'(I, R)$	$A'(R, I) + A'(I, R)$

Onde R significa ativo no Raman e I ativo no infravermelho

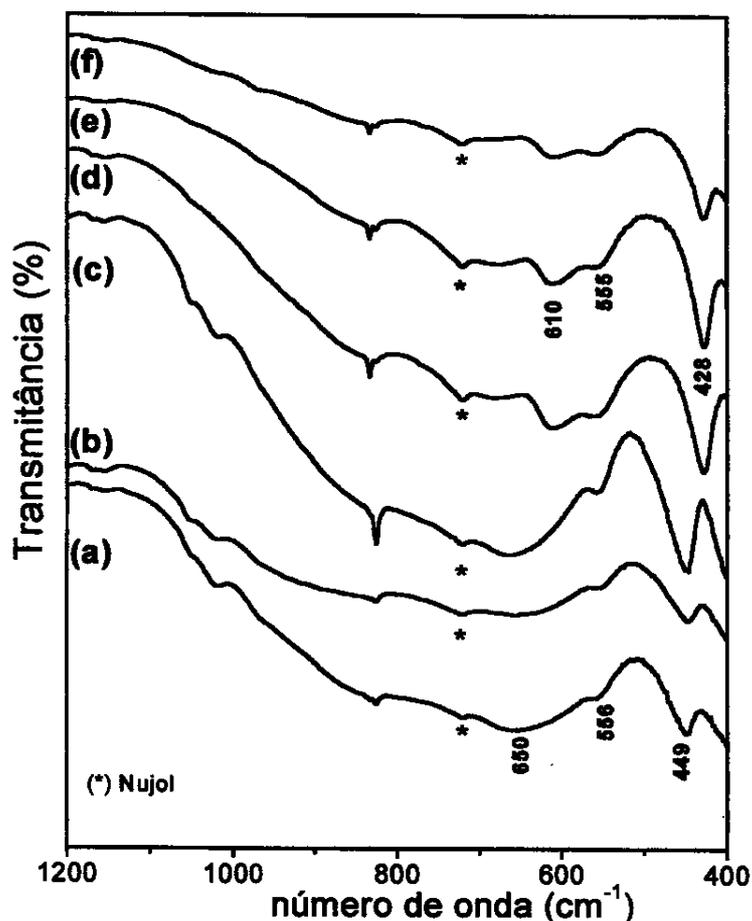


Figura 4.5: Espectros no infravermelho das matrizes (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36, (d) ZnAl/02 (e) ZnAl/24, (f) ZnAl/36 para a região 1200-400 cm^{-1} .

A presença de dois tipos de nitrato em HDL também foi observada por outros autores ^[55]. Contudo uma dúvida que surge é que se tal comportamento apareceria devido à presença nitratos superficiais, compensando as cargas positivas residuais, e nitratos interlamelar, ou somente, devido aos nitratos interlamelares, mostrando que as interações do nitrato com as lamelas não são homogêneas ao longo de toda a estrutura.

Através de estudos de ^{15}N NMR ^[178], foi demonstrado que os nitratos superficiais e interlamelares apresentam comportamento dinâmico bastante diferenciados em relação à temperatura e umidade relativa. Para uma mesma condição também foi possível diferenciá-los. Vichi ^[55], atribuiu a presença de dois tipos de nitratos a não uniformidade das interações ao longo de estrutura.

A análise do conjunto de espectros mostrados na Fig. 4.4 indica que ocorre um estreitamento da banda larga situada entre 1490-1310 cm^{-1} , com o aumento do tempo de tratamento. Ocorre, também, uma definição da banda em 1358 cm^{-1} , que para a amostra com 2 horas de tratamento apresenta-se como um ombro discreto. Considerando as observações já feitas e que a área superficial externa é pequena, se comparada com a área interna, possivelmente, a presença de dois tipos de nitrato é devida à não uniformidade das interação na região interlamelar, confirmando seu caráter desordenado quando comparado com as camadas tipo brucita. Tais observações levam a propor ainda, a ocorrência de um ordenamento dos íons nitratos com o aumento do tempo, de modo que seu comportamento assemelha-se àquele dos nitratos livres.

Vale destacar, ainda, que tal comportamento é concordante com os dados de área superficial e que, para amostras cujos DRX mostraram poucas diferenças de cristalinidade, a espectroscopia infravermelho foi sensível às diferenças nas interações convidado-hospedeiro e, que o aumento da cristalinidade não é devido somente ao aumento do número de lamelas empilhadas com relação ao eixo principal *c*, mas também a um ordenamento dos ânions na região interlamelar. Tais observações concordam com Ulibarri e col. [174]. A situação apresentada explicita a importância do uso de um conjunto de técnicas complementares na caracterização destes materiais.

Ainda na Fig. 4.4, observa-se uma banda larga centrada em aproximadamente 3450 cm^{-1} que foi atribuída aos modos $\nu(\text{O-H})$, das camadas positivas, das moléculas de água interlamelares e das moléculas de água adsorvidas [55, 168, 174, 176, 179]. A largura desta banda se deve aos vários tipos de ligações O-H presentes e também ao complexo sistema de ligações de hidrogênio, o qual possibilita os deslocamentos observados nos modos vibracionais do ânion interlamelar. Analisando tal banda com maior atenção, verifica-se em todos os espectros que a absorção inicia por volta de 3700 cm^{-1} e apresenta um ombro em aproximadamente 3520 cm^{-1} , indicado pela seta na Fig. 4.4. Tal região refere-se à absorção dos íons OH relativamente livres, indicando a possibilidade de que nem todos os íons hidroxilas das camadas tipo brucita estão comprometidos com ligações de hidrogênio. A assimetria na forma de ombro, entre 3200-3100 cm^{-1} , tem sido atribuída a ligações de hidrogênio entre moléculas de água e os ânions interlamelares [173].

A presença de água estrutural foi confirmada pela banda de deformação $\delta(\text{H}_2\text{O})$, situada em 1625 cm^{-1} para as matrizes contendo Zn^{2+} e 1635 cm^{-1} para as matrizes contendo Mg^{2+} . As moléculas de água também podem interagir com as hidroxilas das lamelas contribuindo para o alargamento da banda centrada em 3450 cm^{-1} . Tal atribuição está de acordo com o modelo proposto para o arranjo de águas interlamelares em hidrotalcita contendo nitrato (Fig. 4.6) que apresentam-se levemente distorcidas, independentemente da variação na altura da galeria ^[179].

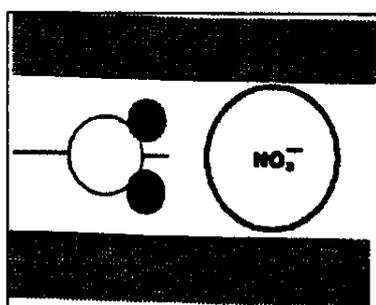


Figura 4.6: Modelo proposto para o arranjo de moléculas de água interlamelares através de estudos de $^1\text{H NMR}$ ^[179].

Em todos os espectros mostrados na Fig. 4.5, observa-se uma banda situada em aproximadamente 555 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos modos de translação de grupos hidroxilas, que são principalmente influenciados pelo alumínio ^[179-180], razão pela qual aparecem na mesma região. Ainda na Fig.4.5, verifica-se uma banda larga centrada em 650 cm^{-1} para as matrizes contendo magnésio e em 610 cm^{-1} para as matrizes contendo zinco, associadas aos modos de translação das hidroxilas influenciados, principalmente, pelo metal divalente presente na estrutura dos HDL ^[180]. As diferenças nas energias das vibrações relacionadas ao M^{II} , podem ser devidas às diferenças nos comprimentos das ligações e ao efeito de massa dos metais.

Na Fig. 4.5 também estão presentes bandas fortes em 449 cm^{-1} , para as matrizes contendo magnésio e 428 cm^{-1} para as matrizes contendo Zn^{2+} , atribuídas por alguns autores ^[145,149,179] às vibrações $\delta(\text{O-M-O})$. Tais vibrações são influenciadas pelo M^{II} , pois observam-se valores diferentes para as matrizes contendo zinco e contendo magnésio,

devidas às diferenças nos comprimentos das ligações. Tais bandas também seriam sensíveis ao efeito de massa dos metais que constituem a estrutura do HDL.

4.1.6 – Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

A espectroscopia Raman raramente é utilizada nos estudos de HDL, mas também pode fornecer informações a respeito da região interlamelar e das camadas octaédricas dos compostos tipo hidrotalcita, dado sua complementaridade com a técnica de infravermelho.

O nitrato de simetria D_{3h} , apresenta três modos normais de vibração ativos no Raman ^[177]: ν_1 (A''), ν_3 (E') e ν_4 (E'). A Fig. 4.7 apresenta os espectros Raman das matrizes sintetizadas na região de 100 a 2000 cm^{-1} , exceto para aquelas tratadas por 24 horas, pois como pode ser observado, os espectros são muito semelhantes para um mesmo sistema de HDL.

As bandas atribuídas aos modos de vibração dos íons nitratos nos HDL sintetizados são mostradas na Tab.4.6, sendo observados os quatros modos vibracionais do nitrato.

Tabela 4.6: Bandas atribuídas ao íon nitrato nos espectros Raman (cm^{-1})

ZnAl/02	ZnAl/36	MgAl/02	MgAl/36	Atribuição
1053 f	1053 f	1053 f	1050 f	ν_1
825 mf	825 mf	825 mf	825 mf	ν_2
1370 fr	1370 fr	1370 fr	1370 fr	ν_3
714 m	718 m	721 m	721 m	ν_4

f = forte, m = média, fr = fraca, mf = muito fraca

Analisando individualmente cada espectro, observa-se que a banda centrada em aproximadamente 1370 cm^{-1} atribuída ao modo ν_3 ^[181-182], apresenta-se fraca, larga e assimétrica e a banda centrada em aproximadamente 720 cm^{-1} , atribuída ao modo ν_4 dos íons nitratos ^[181-182], levemente assimétrica (tais bandas são assinalados por setas na Fig.4.7), são observadas desta forma devido à diminuição da simetria dos íons nitratos na região interlamelar, confirmando o que foi observado nos espectros de infravermelho, pois

são modos E' (Tab. 4.5) quando o nitrato apresenta simetria D_{3h} e podem se desdobrar quando a simetria destes íons é diminuída para C_{2v} ou C_s .

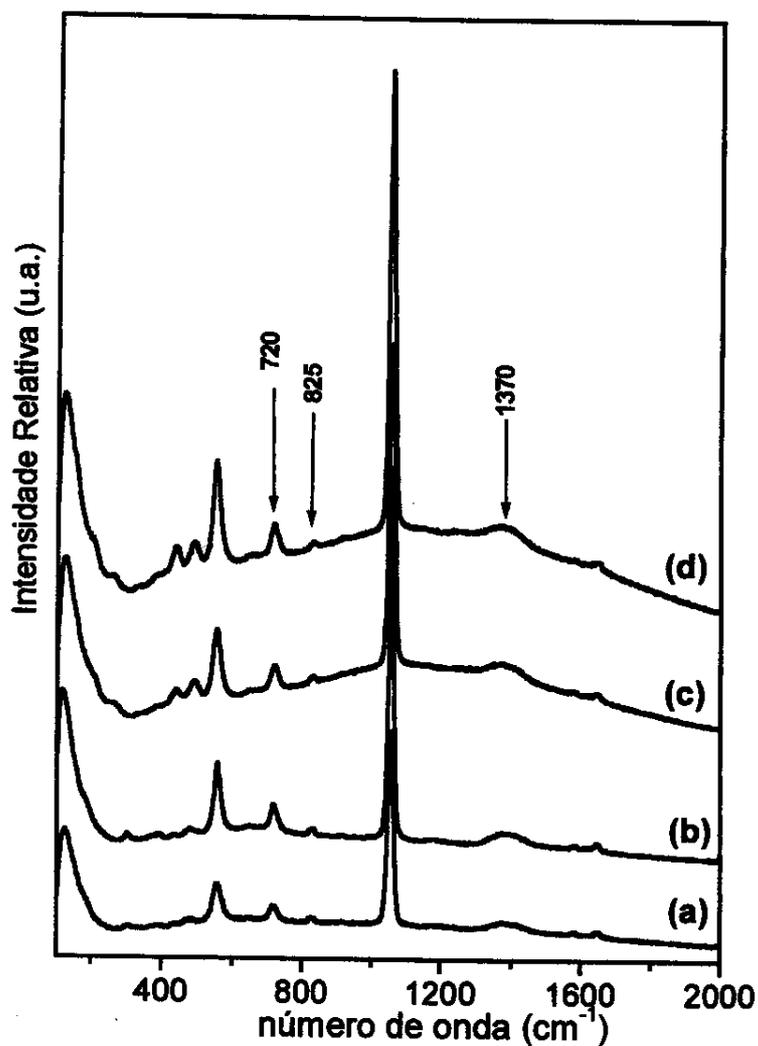


Figura 4.7: Espectros Raman de (a) MgAl/02, (b) MgAl/36, (c) ZnAl/02, (d) ZnAl/36 na região 100-2000 cm⁻¹.

Observa-se, ainda, uma banda muito fraca em 825 cm⁻¹ (assinalada por uma seta na Fig. 4.7) que pode ser atribuída ao modo ν_2 do nitrato. Tal banda aparece muito fraca, porque originalmente é inativa no Raman, e torna-se ativa devido à diminuição de simetria para C_{2v} ou C_s (Tab.4.5), que provoca mudanças na polarizabilidade.

A partir dos espectros Raman, não foi possível obter nenhuma informação adicional a respeito do ordenamento dos íons nitratos com o aumento do tempo de tratamento, daí a importância, novamente, da utilização de um conjunto de técnicas complementares.

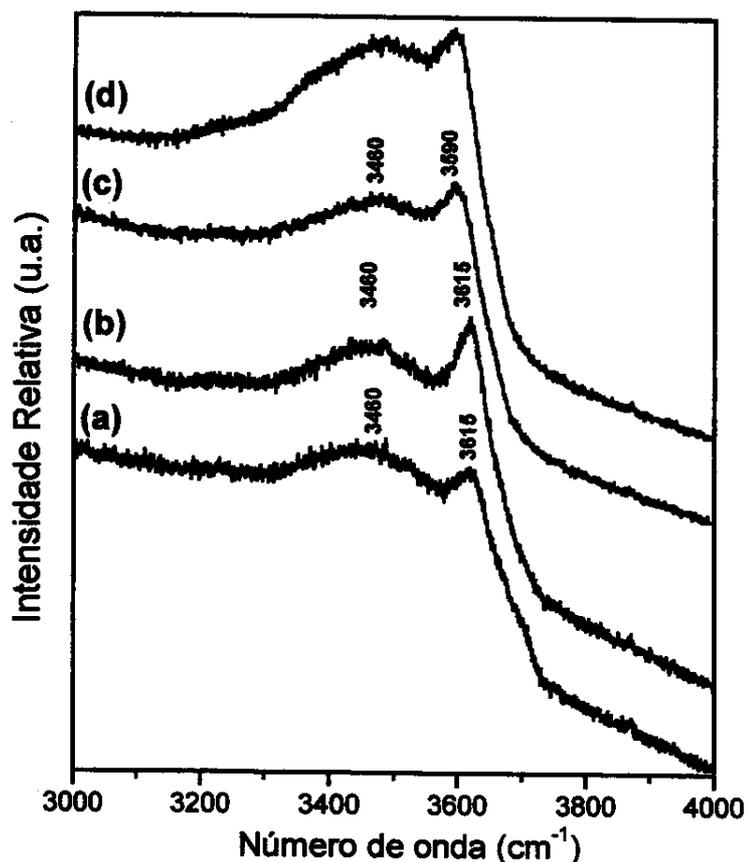


Figura 4.8: Espectros Raman de (a) MgAl/02, (b) MgAl/36, (c) ZnAl/02, (d) ZnAl/36 na região 3000-4000 cm^{-1} .

A respeito das camadas octaédricas, ainda na região de baixos número de onda (Fig. 4.7), observa-se uma banda forte centrada em 120 cm^{-1} e uma banda de intensidade média centrada em 555 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos modos externos de vibração da rede e ao modo translacional de hidroxilas influenciado principalmente pelo alumínio, respectivamente. Vale comentar que esta última é equivalente à banda observada no infravermelho ^[180].

Na região de altos números de onda do espectro Raman, estão presentes os estiramentos $\nu(\text{O-H})$ (Fig. 4.8). Observa-se uma banda larga, centrada em

aproximadamente 3460 cm^{-1} , provavelmente, associada a ligações de hidrogênio entre: OH-H₂O, OH-NO₃⁻, H₂O-H₂O e H₂O-NO₃⁻. Observa-se, ainda, uma banda em torno 3615 cm^{-1} , para as matrizes contendo Mg²⁺ e 3590 cm^{-1} para as matrizes contendo Zn²⁺, associadas ao estiramento O-H de hidroxilas relativamente “livres”, revelando que há uma certa população de tais íons que não estão comprometidos com ligações de hidrogênio, corroborando os resultados de infravermelho.

4.1.7 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al com Rotação no Ângulo Mágico

Os resultados apresentados até aqui, são referentes, principalmente, à região interlamelar dos compostos. Por outro lado, através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos com Rotação em Ângulo Mágico, conhecida como MAS-NMR, pode-se estudar o ambiente químico ou a ordem a curtas distâncias focalizando a estrutura das lamelas. Geralmente, argilas naturais ou sintéticas, apresentam um ordenamento cristalino pobre, de modo que a DRX sozinha não se constitui em um método único para ser usado nas caracterizações.

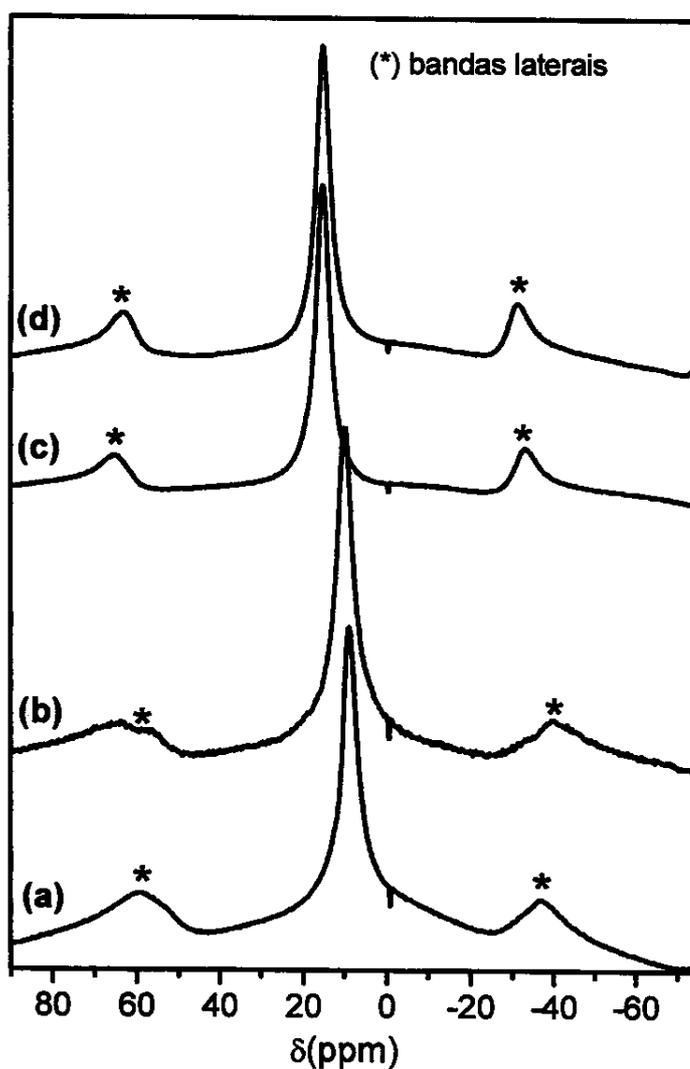
O ²⁷Al pode ser utilizado como sonda para tal estudo por várias razões: este elemento é comum para os dois sistemas; sua abundância natural é de 100% e seu spin nuclear é de 5/2, sendo diferente dos spins dos demais átomos, eliminando complicações espectrais advindas dos acoplamentos spin-spin.

A Fig. 4.9 apresenta os espectros de ²⁷Al MAS-NMR para as matrizes sintetizadas. Os valores de deslocamento químico (δ) e os valores das larguras à meia altura (FWMH) dos picos observados estão listados na Tab. 4.7.

Pode-se verificar que em todas as matrizes o ambiente químico do alumínio é bastante semelhante, com valores significativamente menores para as matrizes com Mg²⁺.

Tabela 4.7: Deslocamento Químico (δ) e Largura a Meia Altura (FWMH) para as matrizes

HDL	δ (ppm) ^a	FWMH (ppm)
ZnAl/36	15,34	4,2
ZnAl/02	15,34	4,2
MgAl/36	10,00	5,0
MgAl/02	9,11	5,0

(a) Em relação ao $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Figura 4.9: Espectros de ^{27}Al MAS-NMR das matrizes (a) MgAl/02, (b) MgAl/36, (c) ZnAl/02, (d) ZnAl/36, (*) bandas laterais.

O deslocamento químico do alumínio depende, principalmente, de sua coordenação e de suas vizinhanças. O alumínio em sítio perfeitamente octaédrico (coordenação 6) tem um deslocamento químico de zero ppm em relação ao $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Todavia, quando sofre um desvio da coordenação esférica os picos de ressonância sofrem deslocamentos, sendo que o alumínio em coordenação octaédrica apresenta valores na faixa de 0 a 22 ppm ^[183].

O alumínio possui spin nuclear de 5/2 e apresenta um momento quadrupolar, que causa o desdobramento dos picos por efeitos de primeira e segunda ordem. A rotação em ângulo mágico a uma frequência comparável em magnitude ao desdobramento devido a efeitos de primeira ordem provoca a anulação destes efeitos, porém permanecem os de segunda ordem que refletem o desvio da simetria esférica do gradiente de campo elétrico experimentado pelo núcleo. Os picos podem assumir formas diferentes de acordo com o desvio de tal simetria.

Dependendo da vizinhança do Al na camada tipo brucita, pode ocorrer uma distorção dos octaedros, causando variações no deslocamento químico, ou ainda, efeitos de blindagem/desblindagem, que também influenciam na posição do pico. Através da sondagem do ambiente químico de Al em aluminossilicatos ^[184], utilizando ^{27}Al MAS-NMR, foi possível verificar que o aumento na concentração de silício pode levar a números diferentes de ligações Si-O-Al na unidade AlO_4 , o que provoca diferentes deslocamentos químicos. Além disso, a hidratação do material pode influenciar na largura das linhas, pois a desidratação tende a causar um abaixamento da simetria local ao redor dos átomos de alumínio, devido a um aumento no tempo de relaxação ^[185].

Os deslocamentos apresentados pelas matrizes estudadas confirmam resultados observados por outros autores, que trabalharam com sistemas semelhantes ^[55,186-187], e mostram claramente que o alumínio encontra-se em um ambiente octaédrico.

Nos HDL, as lamelas são formadas por octaedros “deitados” (vide Fig. 1.3 da Introdução), e a atuação dos ânions na região interlamelar pode também contribuir para uma distorção destes octaedros. A presença de “átomos estranhos” nas lamelas como no caso Zn e Mg pode ter o mesmo efeito, causando blindagem/desblindagem no Al, devido às diferenças de eletronegatividade, levando a diferentes valores de deslocamento químico. Para o sistema $[\text{Mg-Al-NO}_3]$, o magnésio apresenta eletronegatividade menor do que o alumínio e, conseqüentemente, blinda mais o núcleo sondado, justificando o menor

deslocamento químico observado para tais matrizes. Para o sistema [Zn-Al-NO₃], o zinco possui eletronegatividade muito próxima a do alumínio, desta maneira o efeito de blindagem/desblindagem não é tão pronunciado e os valores de δ refletem um afastamento maior da simetria perfeitamente octaédrica.

As larguras das linhas são próximas para um mesmo sistema de HDL, indicando que o grau de hidratação não varia muito, o que é concordante com os dados de análise química.

4.1.8 – Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico dos compostos preparados foi estudado através da técnica de Análise Termogravimétrica (TGA). As curvas TG dos HDL são bastante características e, geralmente, apresentam dois estágios. O primeiro ocorre em baixas temperaturas, correspondendo à perda de água adsorvida e água interlamelar, sem o colapso da estrutura lamelar. O segundo, a temperaturas maiores, relacionado à perda dos grupos hidroxilas da camada tipo brucita e dos ânions interlamelares. Tais estágios dependem quantitativamente e qualitativamente de muitos fatores, tais como: razão M^{II}/Al^{3+} , tipo de ânion, secagem e tipo de atmosfera em que o tratamento de aquecimento foi realizado [60].

Deve ser notado, porém, que cada um destes estágios pode ser muito complicado, se ocorrer a presença de reações simultâneas. No primeiro estágio, por exemplo, águas interlamelares em ambientes distintos, levam a uma curva TG na qual a primeira perda de massa não é bem definida. Para o segundo, a perda de grupos OH e do ânion interlamelar, em temperaturas próximas porém diferentes, ou ainda, à eliminação em temperaturas distintas das hidroxilas ligadas ao M^{II} e ao M^{III} , dificultam a interpretação das curvas.

Por tais motivos é muito difícil a obtenção de resultados quantitativos para o sistema HDL através de TGA, pois não pode-se, em princípio, atribuir nenhuma das perdas de massa exclusivamente a um evento. Contudo para avaliação da estabilidade térmica e para a determinação da temperatura final de decomposição, a referida técnica torna-se uma ferramenta muito importante, como será discutido mais adiante.

A derivada da curva TG (DTG), geralmente, auxilia numa melhor definição dos diferentes estágios de perda de massa e podem mostrar onde ocorrem reações simultâneas

durante o aquecimento. O máximo do pico é equivalente ao ponto de inflexão da curva TG. A curva retorna a linha base quando o peso da amostra alcança um patamar, mas se apresentar um mínimo e não alcançar a linha base, isto é indicativo que massa não tornou-se constante, provavelmente, devido à sobreposição de diferentes reações.

As curvas TG e DTG das matrizes sintetizadas, pertencentes aos sistemas [Mg-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃], são mostradas nas Figs. 4.10 e 4.11, respectivamente. Observa-se que para um mesmo sistema as curvas obtidas são semelhantes, sendo evidente a existência de dois estágios de perda de massa.

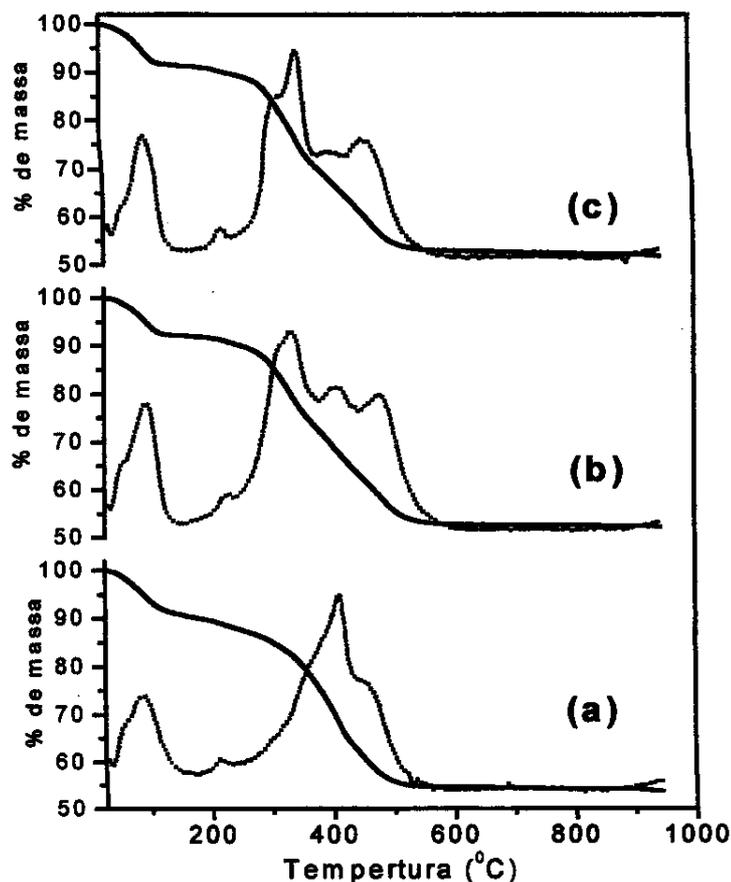


Figura 4.10: Curvas (—) TG e curvas DTG (.....) para as matrizes do sistema [Mg-Al-NO₃]: (a) MgAl/02, (b) MgAl/24, (c) MgAl/36.

O primeiro estágio de perda de massa pode ser associado à saída de água adsorvida e água interlamelar. Em todas as curvas DTG é observado um ombro entre 52-55 °C, que

pode ser atribuído à perda de água adsorvida. O teor de água nas matrizes contendo magnésio é maior do que para as matrizes contendo zinco, fato que está de acordo com os dados da Análise Química. Além disso, a liberação de água ocorre a temperaturas mais elevadas para as primeiras. A Tab. 4.8 apresenta a temperatura final da eliminação de água e a porcentagem para cada matriz. A menor temperatura para as matrizes de zinco, mostra que o M^{II} têm influência significativa nas propriedades dos HDL, podendo determinar as forças das ligações de hidrogênio na região interlamelar.

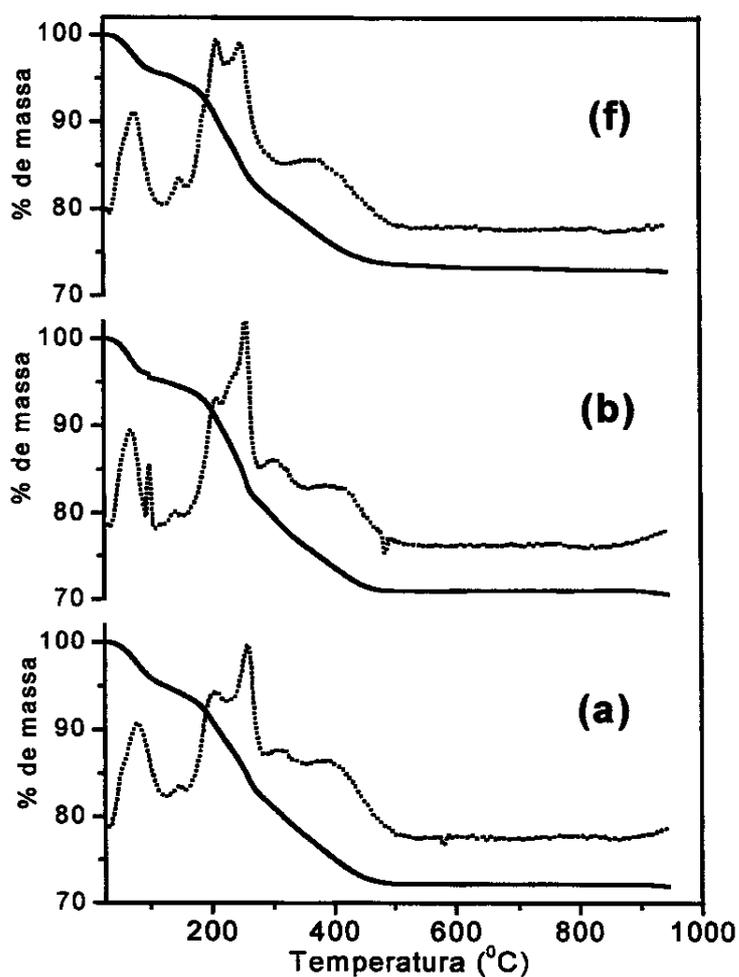


Figura 4.11: Curvas (—) TG e curvas DTG (.....) para as matrizes do sistema $[Zn-Al-NO_3]$: (a) ZnAl/02, (b) ZnAl/24, (c) ZnAl/36.

Tabela 4.8: Temperatura e porcentagem de perda de massa e atribuições para os eventos térmicos observados nas matrizes

HDL	Saída de água		Saída de OH ⁻ + NO ₃ ⁻	
	Temperatura Final (°C)	% de massa	Temperatura Final (°C)	% de massa final
MgAl/02	250	12,3	550	54,8
MgAl/24	250	12,5	580	53,5
MgAl/36	250	10,5	580	53,0
ZnAl/02	160	6,3	500	72,0
ZnAl/24	160	5,8	500	70,7
ZnAl/36	160	5,6	500	72,9

O segundo estágio de perda de massa pode ser associado à saída de ânions nitratos e hidroxilas das camadas tipo brucita, sendo este estágio bastante complexo, como verificado nas curvas DTG.

A evidência de que ocorrem estas duas reações é verificada tanto nas curvas TG como nas curvas DTG. Para o sistema [Zn-Al-NO₃], é observado um mínimo na curva DTG próximo de 280 °C e uma mudança na inclinação da curva TG na mesma temperatura. Para o sistema [Mg-Al-NO₃], a mudança na inclinação da curva TG torna-se mais evidente para a matriz MgAl/36, em aproximadamente 380 °C, e um mínimo na curva DTG na mesma temperatura. Miyata^[173] trabalhando com sistemas [Mg-Al-CO₃] demonstrou que há uma redução de 68% no teor de OH quando o material é aquecido a 400 °C, e que a concentração de CO₃²⁻ permanece praticamente inalterada, mostrando assim, que nestes sistemas as hidroxilas começam a ser eliminadas primeiramente. Velu e col.^[168], estudando sistemas [Zn-Al-NO₃], demonstraram que o máximo da saída de NO_x ocorre na temperatura de 390 °C. Desta maneira, pode-se sugerir que a primeira parte na perda de massa, do segundo estágio, observado nas curvas TG nesta Tese, deve-se, principalmente, à eliminação de OH das camadas tipo brucita e a segunda parte à saída do ânion interlamelar.

No intervalo de 170 a 280 °C para as matrizes do sistema [Zn-Al-NO₃], é observado dois picos na curva DTG, que poderiam estar relacionados à saída das hidroxilas ligadas ao

Zn^{2+} e ao Al^{3+} em temperaturas diferentes. Não foi possível distingui-las, porém, geralmente, os grupos $-OH$ ligados ao alumínio são eliminados em temperaturas mais baixas em comparação com aqueles ligados ao M^{II} [60].

Na Tab. 4.8, também é apresentado a temperatura final de decomposição e a porcentagem do resíduo final para as matrizes. Os HDL de magnésio mostraram-se mais estáveis termicamente do que os compostos de zinco, sendo tal comportamento também verificado por Vichi [55]. A maior capacidade de troca iônica e maior pureza das matrizes de magnésio justificam, em parte, a maior perda de massa apresentada por tais matrizes.

4.2 – Compostos de Intercalação

O grande desafio nas reações de intercalação com os corantes aniônicos, utilizados na indústria têxtil, reside no fato de que:

(i) os corantes são formulados, contendo sais na sua composição, tais como NaCl e Na₂SO₄, e os ânions destes sais competiriam com os ânions orgânicos durante a intercalação pelo domínio interlamelar;

(ii) o processo de intercalação pode ser bastante influenciado pelas estruturas dos compostos a serem intercalados, principalmente, quanto à distribuição dos sítios de interação do convidado com a matriz hospedeira: grupos sulfonatos e sulfatos. No R19 (Fig. 3.1), tais grupos encontram-se em posições que, provavelmente, não favorecem uma boa interação quando comparado com outros sistemas descritos na literatura [115-130], podendo trazer dificuldades na intercalação;

(iii) os corantes pertencentes à classe dos Corantes Reativos realizam ligações covalentes durante o processo de tingimento das fibras celulósicas de acordo com a Fig. 1.1. Os dois principais grupos reativos são o vinilsulfona e o monoclorotriazina, sendo que o corante R19 possui somente o grupo vinilsulfona e o R195 possui os dois grupos. O processo de tingimento é marcado por reações de “hidrólise” dos grupos ligantes, sendo realizada em meio básico. O R19 possui originalmente o grupo 2-sulfatoetilsulfona, e tal grupo “hidrolisa” formando o 2-vinilsulfona, liberando sulfato para a solução. O vinilsulfona pode se ligar à fibra ou reagir com o OH⁻ do meio, formando o 2-hidroxietilsulfona [31]. Por consequência, o efluente desta classe de corante é constituído por todas estas estruturas [188]. Se durante a intercalação ocorrer a hidrólise do R19 ou R195, a intercalação será dificultada devido à perda do grupo sulfato, que tem carga negativa, enfraquecendo a interação do convidado com o hospedeiro e aumentando a competição no meio reacional entre íons inorgânicos e íons orgânicos. De certa forma, tal processo é positivo, pois o objetivo é usar o material na remediação da cor de efluentes têxteis e, serão estas condições que o HDL encontrará nas amostras reais.

4.2.1 – Compostos de Intercalação HDL/Corante Aniônico: via Troca Iônica

4.2.1.1 – Análise Química e Análise Elementar

Os resultados da Análise Química e Análise Elementar dos Compostos de Intercalação obtidos *via* troca iônica estão listados na Tab. 4.9. Não são mostrados os dados para a porcentagem de hidrogênio devido à possibilidade de existir água interlamelar, de forma que a quantidade de hidrogênio obtida não tem sua origem somente no corante.

Tabela 4.9: Razão M^{II}/Al^{3+} , porcentagem de carbono e nitrogênio para os compostos de intercalação

Composto	M^{II}/Al^{3+}	% C	% N	Massa de corante/1g composto de intercalação (mg/g)
Mg2R19	1,70	32,4	3,1	780
Mg24R19	1,63	32,0	3,0	760
Mg36R19	1,55	30,0	2,9	730
Zn2R19	1,70	23,3	1,8	550
Zn24R19	1,56	17,6	1,2	420
Zn36R19	1,50	18,1	1,1	430
Mg2R195	1,65	9,9	2,2	-
Mg24R195	1,61	11,1	2,3	-
Mg36R195	1,60	10,0	1,8	-
Zn2R195	1,90	9,0	1,70	-
Zn24R195	2,0	5,5	0,80	-
Zn36R195	1,90	8,90	1,70	-

Como pode-se observar (Tab. 4.9), ocorreu uma lixiviação em maior quantidade do M^{II} durante a reação de intercalação, pois a razão M^{II}/Al^{3+} diminuiu. Tal comportamento pode ser devido a uma pequena dissolução parcial das camadas básicas durante as reações, pois estas foram realizadas em pH próximo do neutro visando evitar a reação de hidrólise do

grupo sulfatoetilsulfona. Um indicativo de que realmente ocorreu a dissolução das camadas básicas é que mantido o valor do pH, a lixiviação com R19 e R195 é aproximadamente a mesma, principalmente, para as matrizes de magnésio. A pequena dissolução das camadas tipo brucita durante a intercalação, *via* troca iônica, também foi registrada em outros trabalhos [91,93,189]. Porém, todos os compostos mantêm a estrutura lamelar, como será visto pela DRX.

Seria importante adquirir conhecimentos de como controlar a lixiviação nos HDL, pois além do pH do meio reacional, a natureza dos metais envolvidos parece contribuir para este comportamento. Desta maneira, tais materiais também poderiam ser utilizados em outras aplicações, como por exemplo na agricultura, auxiliando no fornecimento de micronutrientes ao solo.

Cálculos da constante de solubilidade nominal de HDL reportados na literatura, mostram que estes materiais possuem alta estabilidade em meio alcalino, o que é requerido para adsorventes usados nestas condições [164-165]. Sistemas contendo Mg e Al e Zn e Al possuem pK_s de 51,64 e 57,95 respectivamente, sendo que tal comportamento está relacionado com as estabilidades dos hidróxidos metálicos individuais. Segundo os autores, hidrotalcitas que possuem zinco apresentam maior estabilidade, porque o pK_s de seu hidróxido (16,35) é maior do que o pK_s do hidróxido de magnésio (9,96), sendo o mesmo válido para o M^{III} . Desta maneira, considerando somente as estabilidades dos hidróxidos, seria possível projetar um HDL para cada problema ambiental em que este material fosse aplicado. Na presente Tese, a maior estabilidade dos compostos de zinco aparecem nas reações de intercalação com o corante R195.

Como colocado na Introdução, os HDL podem tanto intercalar espécies aniônicas como adsorvê-las sobre sua superfície externa, daí a grande potencialidade para aplicação em problemas ambientais. Mesmo com as lavagens realizadas, os produtos finais são coloridos e, portanto, os resultados das porcentagens de C e N apresentados na Tab.4.9, são devido ao corante adsorvido ou a soma do corante intercalado e adsorvido (corante sorvido). Presume-se, todavia, que o corante intercalado contribui mais para este valor, quando somente uma fase é formada no processo de intercalação, dado que a superfície interna das matrizes é muito superior à superfície externa [77], acarretando quantidades maiores de corante intercalado do que adsorvido.

O erro experimental das análises de C, N está em torno de mais ou menos 0,3%. Para o corante Azul Reativo 19, observa-se que uma grande quantidade de corante é sorvida pelas matrizes, sendo que os HDL de magnésio apresentam maior massa de corante do que aqueles que contêm zinco, pois as capacidades de troca dos primeiros são maiores (Tab.4.1).

A quantidade de corante sorvida, nos compostos de intercalação com R19, foi calculada com base no teor de carbono, obtido pela Análise Elementar, e situa-se entre 60-75% da capacidade de troca das matrizes de partida. A razão C/N obtida experimentalmente para o corante R19 (produto comercial) está em torno de 15,5, sendo que o valor calculado para o corante puro é de 9,4, o que mostra que realmente os corantes são "formulados". A razão nos compostos de intercalação encontram-se próximo do valor calculado, porém, não se pode dizer que o corante foi intercalado e/ou adsorvido sem sofrer a reação de hidrólise, pois os compostos formados apresentam a mesma razão C/N que a estrutura original do corante.

Para o corante Vermelho Reativo 195 não foi possível calcular a massa do corante sorvida, porque não foi possível obter sua fórmula estrutural completa (sigilo industrial), contudo as quantidades de carbono encontradas nas matrizes são menores, o que pode ser um indicativo de que as quantidades de corante intercaladas nestas matrizes sejam menores ou que somente houve um fenômeno de adsorção na superfície externa. Tal afirmação baseia-se no fato de que não foi observada grandes diferenças nas porcentagens de carbono para as matrizes de magnésio e de zinco, como verificado para o R19.

Para um mesmo sistema de HDL, não foi notado influência significativa dos tempos de tratamento das matrizes, com relação à quantidade de corante sorvida. Observou, somente, diferenças devido à capacidade de troca iônica, que ficam bem evidenciadas comparando-se os sistemas contendo zinco e magnésio intercalados com R19. A Análise Química também mostrou que o alumínio foi pouco lixiviado, mantendo sua concentração na camada tipo brucita e, logicamente, a CTI. Vale comentar, ainda, que a matriz ZnAl/02 apresenta capacidade de troca iônica 30% menor do que a matriz MgAl/02, sendo também observado uma redução de 30% no corante sorvido, de uma matriz para a outra.

4.2.1.2 – Difractometria de Raios X

Na troca iônica, as reações de intercalação se dão através de um processo de difusão, cuja força motriz, provavelmente, é fornecida tanto pelas condições de agitação quanto pela temperatura.

A difratometria pode ser utilizada, para auxiliar, na identificação da ocorrência das reações de intercalação, pois os corantes, provavelmente, possuem moléculas maiores do que os íons nitratos e, conseqüentemente, poderia se esperar modificações na distância interlamelar, após o término da reação.

A Fig. 4.12 apresenta os difratogramas dos compostos de intercalação com R19. São observadas modificações acentuadas com relação aos difratogramas das matrizes de partida. Tais difratogramas são complexos, caracterizados por uma mistura de fases, ainda que lamelares, como fica evidenciado pelas reflexões em baixos valores de 2θ .

Aparentemente, observam-se nos produtos das reações, duas fases para as matrizes contendo magnésio e três fases para as matrizes contendo zinco. Os valores de d e as alturas das galerias são listados na Tab. 4.10, exceto para os compostos obtidos com as matrizes tratadas por 24 horas, por possuírem distâncias interlamelares semelhantes aos demais.

Foi verificado na DRX dos compostos de intercalação contendo Zn^{2+} (Fig.4.12), um pico largo e de fraca intensidade, característico de material de baixa cristalinidade (pelo perfil dos difratogramas a baixa cristalinidade da fase parece ser o motivo pelo qual ela não aparece para as matrizes contendo Mg^{2+}), fase 1, com d próximo a 22 Å. Como uma proposição inicial, tal fase poderia ser atribuída à intercalação de outros compostos presente no corante formulado, ou então, ao corante em um arranjo desconhecido.

Em todos os difratogramas dos compostos de intercalação com R19 é observado um pico fino, chamado de fase 2, com d próximo de 12,1 Å (matrizes de Mg^{2+}) e 12,2 Å (matrizes de Zn^{2+}). Através da análise da forma de linha (largura) do pico referente a tal fase, verifica-se que esta possui uma grande homogeneidade na distância interlamelar, mostrando que a espécie aniônica intercalada apresenta um alto ordenamento entre as camadas tipo brucita.

Tabela 4.10: Valores de d para os produtos das reações das matrizes com R19

Compostos	d (Å)			Altura da Galeria (Å)		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
MgAl/02	-	-	8,85	-	-	4,05
Mg2R19	-	12,1	10,2	-	7,30	5,40
Mg36R19	-	12,1	9,10	-	7,30	4,30
ZnAl/02	-	-	8,80	-	-	4,00
Zn2R19	22,1	12,2	10,9	17,3	7,40	6,10
Zn36R19	22,1	12,2	10,8	17,3	7,40	6,00

onde F1= Fase 1; F2= Fase 2 e F3= Fase 3

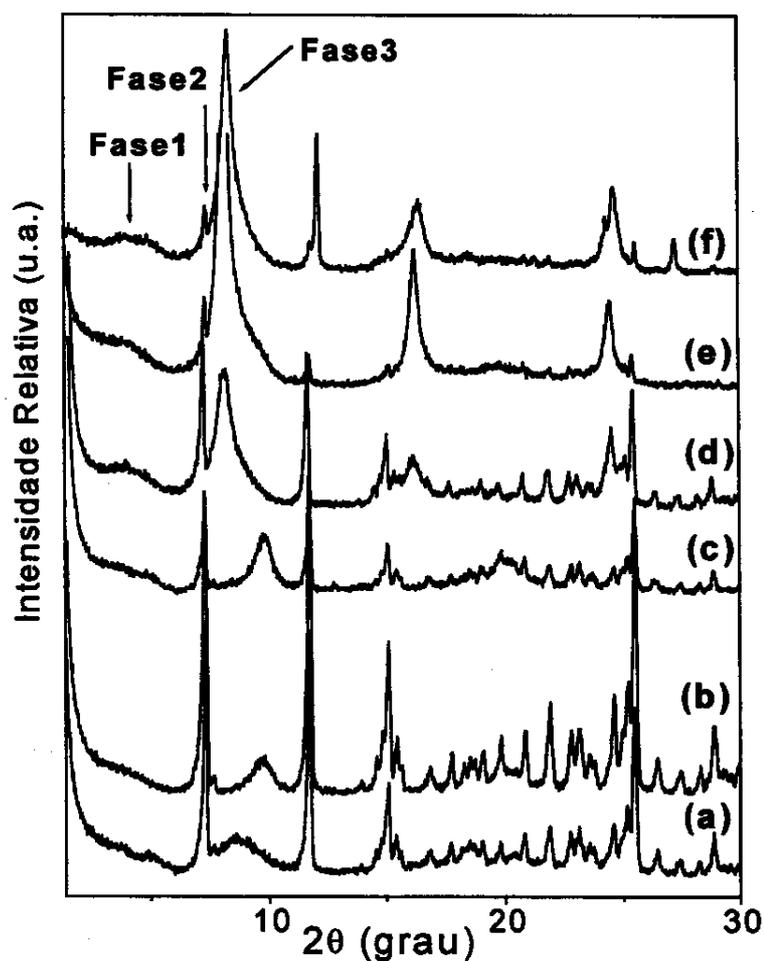
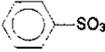
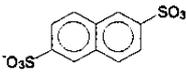
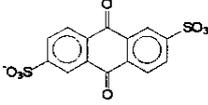


Figura 4.12: DRX dos compostos de intercalação com o corante Azul Reativo 19 (a) Mg2R19, (b) Mg24R19 (c) Mg36R19, (d) Zn2R19, (e) Zn24R19, (d) Zn36R19.

A literatura tem mostrado que a altura da galeria está relacionada com o tamanho dos íons que ocupam o espaço interlamelar. Por exemplo, observa-se um aumento linear de d com o aumento do número de átomos de carbono em ácidos dicarboxílicos lineares, quando estes são utilizados como espécies convidadas ^[59]. Se a fase com d próximo 12,1 Å, está relacionada com o corante intercalado, torna-se difícil imaginar como este ânion estaria organizado em uma galeria que possui somente 7,4 Å de altura. Para fins de comparação é mostrado na Tab. 4.11, a distância interlamelar de alguns sulfonatos intercalados em HDL.

Tabela 4.11: Distância interlamelar de alguns sulfonatos intercalados em HDL

Composto	Fórmula estrutural	d (Å)
benzenossulfonato		15,7 ^[122]
p-toluenossulfonato		17,4 ^[122]
2,6-naftalenodissulfonato		17,0 e 15,0 ^[118]
9,10-Antraquinona-2,6-dissulfonato		19,0 ^[120] 12,0 (eixo O---O inclinado)

Considerando as colocações até aqui feitas, resolveu-se fazer um cálculo aproximado do tamanho molecular do R19, através da obtenção de sua geometria otimizada utilizando o método semi-empírico AM1 ^[190] com o programa GAUSSIAN98 ^[191]. O corante é um sal dissódico, mas para fins de cálculos, utilizou-se sua forma protonada (Fig. 4.13) onde é mostrado que a maior distância entre os oxigênios dos grupo sulfato e sulfonato é de 8,82 Å. Geralmente, o cálculo do tamanho molecular de dissulfonatos ^[116], é feito pela soma de duas vezes o raio aniônico do oxigênio (2,8 Å) e a distância interatômica entre os dois grupos aniônicos do diânion aromático, cuja geometria é otimizada por cálculos de orbital molecular (MO). Porém, é esperado que a distância entre os grupos $-\text{OSO}_3^-$ e $-\text{SO}_3^-$ do corante, na forma sódica, aumente um pouco em relação aquela calculada para a forma protonada, porque o raio do oxigênio aumenta e a repulsão entre as cargas deverá ser maior.

Tendo em mente as colocações feitas, é possível racionalizar algumas propostas para a intercalação do R19 em HDL. Provavelmente, cada grupo aniônico do corante, $-\text{OSO}_3^-$ e $-\text{SO}_3^-$, interage com uma unidade lamelar, quando imagina-se a região interlamelar formada por duas lamelas adjacentes, isto é, o corante interage pelas duas pontas. Para tal ânion arranjar-se em uma galeria que possui aproximadamente $7,4 \text{ \AA}$ de altura, o eixo que passa pelos oxigênios dos grupos aniônicos (O---O) deve estar inclinado com relação ao plano das lamelas.

Quando a altura da galeria observada é menor do que a distância (O---O) da espécie aniônica convidada, a proposta de inclinação do eixo que liga os dois grupos aniônicos é bastante utilizada. Alguns exemplos estão mostrados nos trabalhos de Kanezaki ^[116], Kuk e col. ^[121].

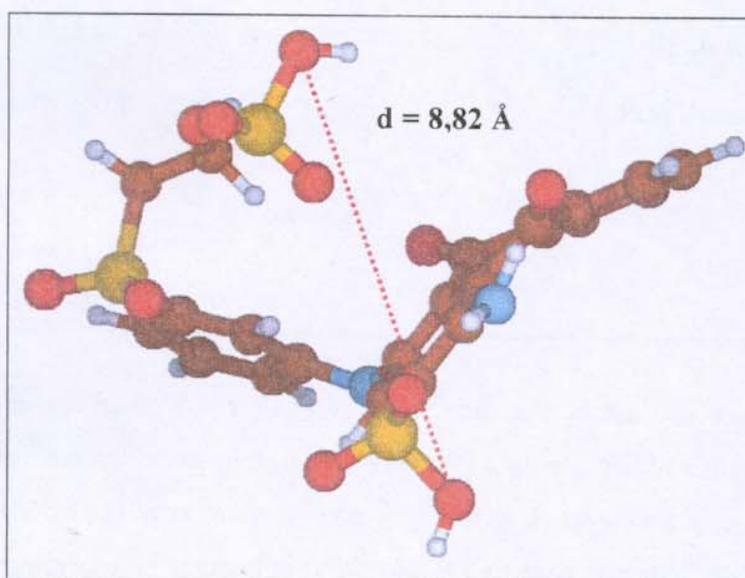


Figura 4.13: Geometria otimizada do corante R19, na forma protonada; em amarelo são representados os átomos de enxofre, azul de nitrogênio, vermelho de oxigênio, marrom de carbono e branco de hidrogênio.

Para as matrizes de zinco, a maior intensidade do pico referente a fase 2 para a matriz Zn2R19, pode estar relacionada a maior quantidade de corante presente neste composto de intercalação, como mostraram os resultados da Análise Elementar.

A Fig. 4.14 apresenta os difratogramas dos compostos de intercalação com R195. Estes difratogramas também são complexos e os compostos de intercalação são caracterizados por uma mistura de fases.

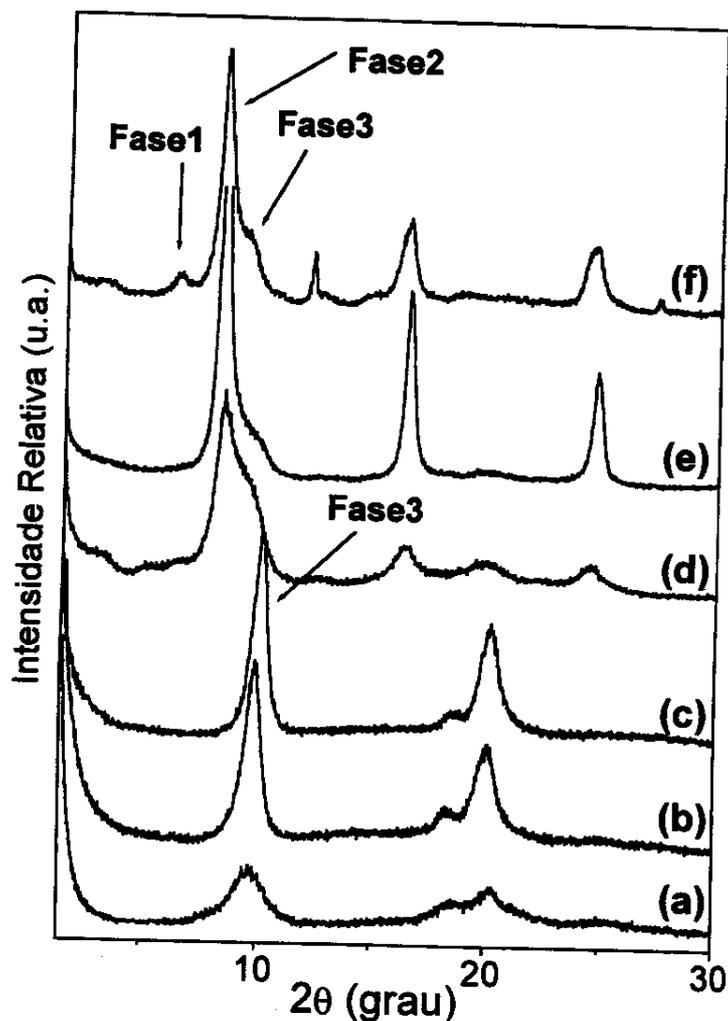


Figura 4.14: DRX dos compostos de intercalação com o corante Vermelho Reativo 195 (a) Mg₂R195, (b) Mg₂₄R195, (c) Mg₃₆R195, (d) Zn₂R195, (e) Zn₂₄R195 (f) Zn₃₆R195.

Para as matrizes submetidas à reação de intercalação com o corante R195, aparentemente, as matrizes contendo Zn²⁺ apresentam três fases (pelo menos para o composto Zn₃₆R195) e as matrizes contendo Mg²⁺ apresentam duas fases, pois aquela que seria a reflexão (006) aparece desdobrada em dois picos. Para os HDL tais reflexões estão associadas à altura da galeria ^[78]. Os valores de d para cada uma destas fases são listados na

Tab. 4.12. Para as matrizes de magnésio o cálculo de d foi realizado tomando-se o máximo do pico próximo a 10^0 em 2θ .

Tabela 4.12: Valores de d para os produtos das reações das matrizes com R195.

Compostos	d (Å)			Altura da Galeria (Å)		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
MgAl/02	-	-	8,85	-	-	4,05
Mg2R195	-	-	9,10	-	-	4,30
Mg36R195	-	-	8,80	-	-	4,00
ZnAl/02	-	-	8,80	-	-	4,00
Zn2R195	-	10,8	9,40	-	6,00	4,60
Zn36R195	13,6	10,8	9,50	8,80	6,00	4,7

Para a fase 1, presente em Zn36R195, é difícil propor qualquer arranjo para os íons do corante R195 no espaço interlamelar, pois não é conhecida sua estrutura molecular.

Para a fase 3 (Fig.4.12) e fases 2 e 3 (Fig. 4.14), que apresentam valores de d entre 8-11 Å, duas hipóteses, em princípio, poderiam ser consideradas:

(i) o nitrato não foi totalmente trocado, e ainda encontra-se na região interlamelar de forma desordenada junto com moléculas de água, fazendo com que os valores de d sejam maiores do que na matriz original;

(ii) a presença de sulfato interlamelar, pois tal ânion foi confirmado por testes analíticos no corante comercial. Segundo Miyata ^[78], o nitrato pode ser facilmente trocado por sulfato, sendo que os valores de d encontrados são próximos aos dos íons sulfato na região interlamelar ^[58].

Considerando o perfil dos picos nos difratogramas referentes às diferentes fases, os quais aparecem largos e com baixa intensidade para as matrizes de magnésio, caracterizando um material de baixo ordenamento à longa e média distância, como colocado (i). Apesar de intensos para os difratogramas das amostras contendo zinco, os picos são ligeiramente assimétricos, mostrando que o nitrato pode contribuir na formação das fases 2 e 3.

Visando averiguar a segunda hipótese, realizaram-se reações de troca iônica das matrizes com sulfato de sódio. As distâncias interlamelares obtidas foram 10,80 Å e 8,80 Å para as matrizes contendo zinco e magnésio, respectivamente. Estas distâncias interlamelares já foram observadas por outros autores [58,168]. A variação na distância interlamelar de HDL contendo sulfato ainda não é muito bem entendida [58], todavia alguns autores atribuem tal variação a quantidades diferentes de água interlamelar [60]. Comparando os valores de d da fase 3 (matrizes intercaladas com R19) e fase 2 e 3 (matrizes intercaladas R195) [Tabs. 4.10 e 4.12] com os valores obtidos para as matrizes contendo sulfato, verifica-se uma certa concordância nestes valores, indicando a possibilidade do sulfato contribuir para a formação das fases 2 e 3.

Portanto, o corante R195, não estaria ocupando a região interlamelar dos HDL, mas interagindo somente com a superfície externa, confirmando os resultados de Análise Elementar, que mostraram baixa porcentagem de carbono nestes compostos.

Outra ferramenta útil para a confirmação da existência de nitrato e sulfato na região interlamelar é a espectroscopia infravermelho. Os resultados provenientes do uso desta técnica serão discutidos posteriormente.

4.2.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da MEV foi possível verificar mudanças de morfologia nos compostos de intercalação com relação as matrizes hospedeiras de partida (Fig. 4.2).

As mudanças mais drásticas ocorreram para os compostos de intercalação com R19 (Fig. 4.15 a e b), onde foi observado partículas na forma de bastonetes, placas e agregados irregulares (como indicado pelas setas em vermelho). Estas diferentes morfologias podem justificar os difratogramas bastante complexos obtidos para tais compostos, os quais foram atribuídos a presença de uma mistura de fases.

Para os compostos de intercalação com R195 (Fig. 4.15 c e d), também ocorrem mudanças na morfologia, sendo observadas partículas na forma de placas e agregados irregulares (como indicado pelas setas vermelhas). A mudança de morfologia para tais compostos pode ser devido à adsorção do corante R195 na superfície. O mesmo comportamento foi observado quando surfactantes são adsorvidos nos HDL [137].

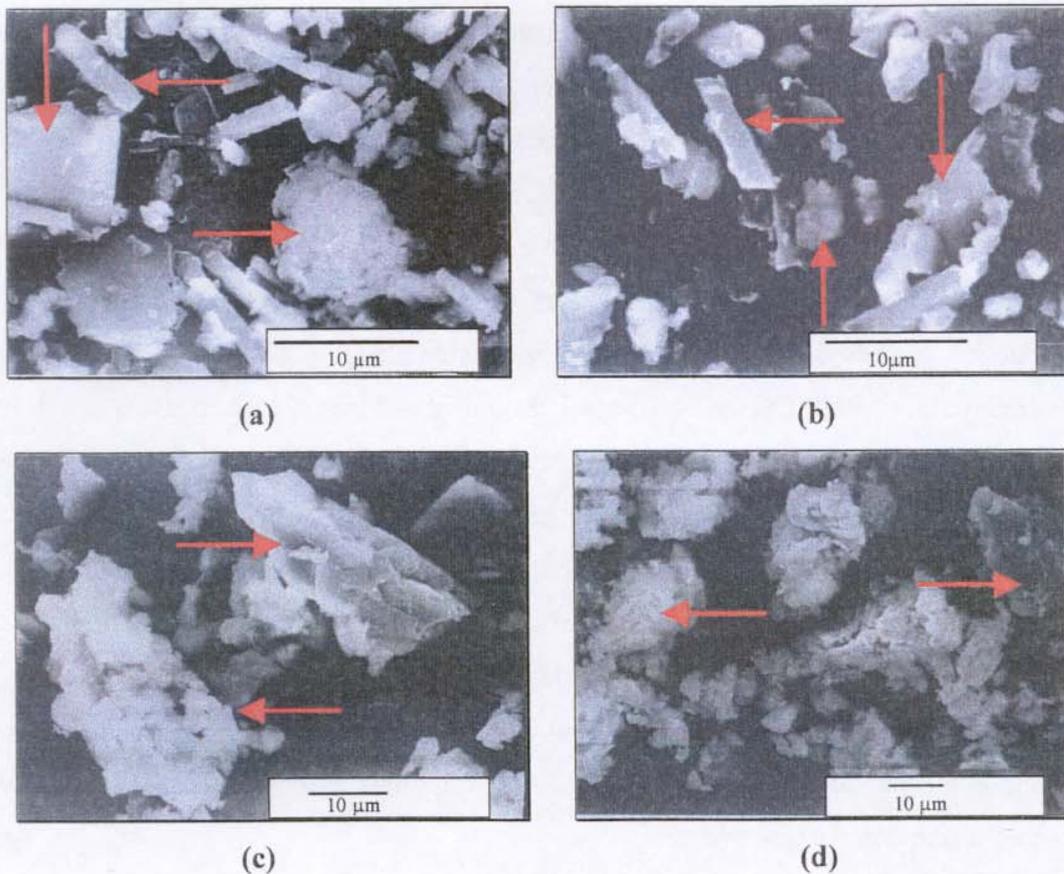


Figura 4.15: MEV dos compostos de intercalação (a) Mg_2R_{19} , (b) Zn_2R_{19} , (c) Mg_2R_{195} , (d) Zn_2R_{195} (a e b aumento de 3500x, c e d aumento de 2000x).

Para todos os compostos de intercalação verifica-se uma diminuição no tamanho médio das partículas.

4.2.1.4 – Espectroscopia Infravermelho

A FTIR pode ser utilizada para verificar se realmente ocorreu a troca iônica nos HDL ou se somente um fenômeno de adsorção na superfície externa. Em caso de troca do nitrato por outro ânion, o modo ν_3 (estiramento assimétrico) deve desaparecer ou diminuir sua intensidade com relação as matrizes de partida. Assim, a banda do nitrato pode ser usada como “sonda” para a verificação do processo de intercalação. Nesta seção, mais uma

vez, os resultados dos compostos de intercalação com as matrizes tratadas por 24 horas não serão apresentados por serem muito semelhantes.

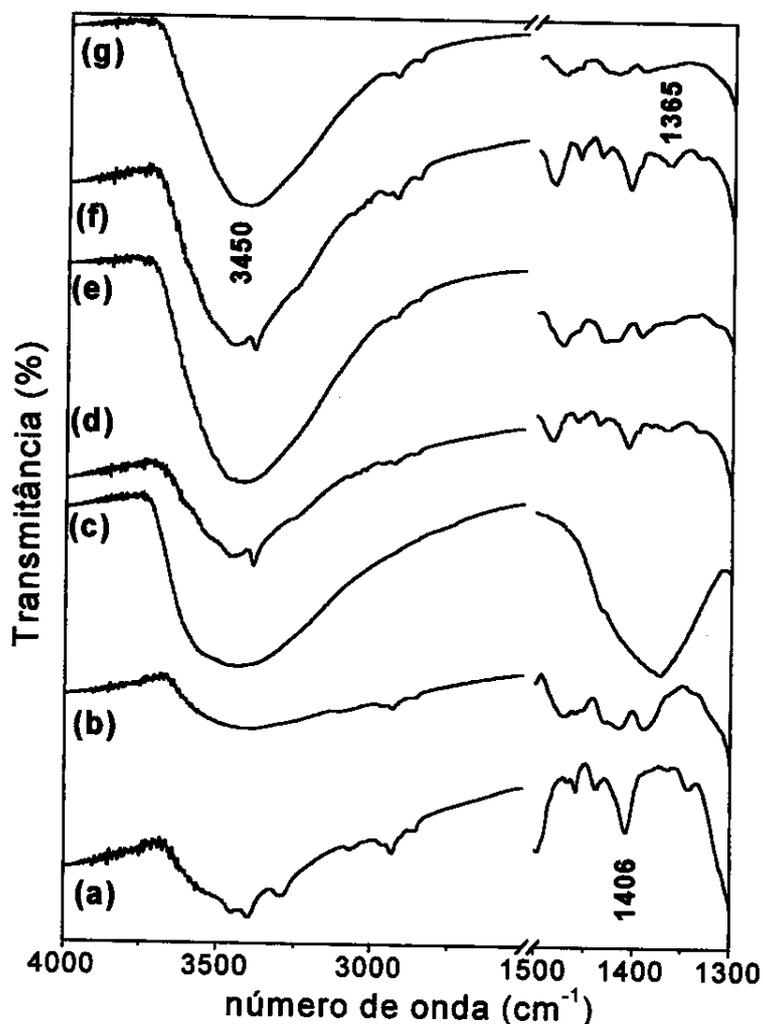


Figura 4.16: FTIR dos corantes reativos e compostos de intercalação contendo Mg²⁺ (a) R19, (b) R195 (c) MgAl02, (d) Mg2R19, (e) Mg2R195, (f) Mg36R19, (g) Mg36R195, região de 4000-1300cm⁻¹ (dispersante: fluorolube).

As Figs. 4.16 e 4.17 apresentam os espectros infravermelho para os compostos de intercalação na região de 4000-1300 cm⁻¹, também são mostrados, para comparações, os espectros das matrizes da cada sistema tratado por duas horas. Nota-se claramente que a banda entre 1490-1310 cm⁻¹, atribuída ao estiramento assimétrico do nitrato, sofre uma

diminuição drástica de intensidade e largura em todos os espectros, sugerindo que grande parte do íon nitrato foi trocado. Porém, para algumas matrizes, principalmente, aquelas intercaladas com o corante R19, uma banda de baixa intensidade centrada em 1365 cm^{-1} está presente. Tal banda pode ser atribuída a resíduos de NO_3^- interlamelar ou ao CO_3^{2-} , dado que as reações de intercalação não foram realizadas em atmosfera inerte. Portanto, não é possível descartar a presença do nitrato na fase 3.

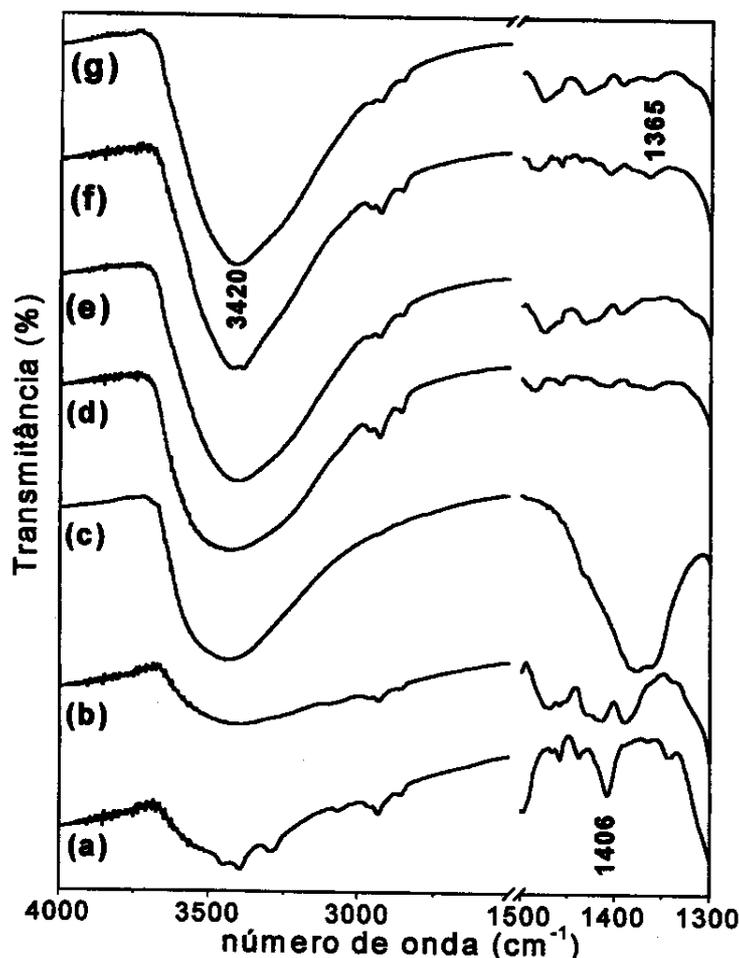


Figura 4.17: FTIR dos corantes e compostos de intercalação contendo Zn^{2+} (a) R19, (b) R195 (c) ZnAlO_2 , (d) $\text{Zn}_2\text{R19}$, (e) $\text{Zn}_2\text{R195}$, (f) $\text{Zn}_3\text{R19}$, (g) $\text{Zn}_3\text{R195}$, região de $4000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ (dispersante: fluorolube).

Para os corantes puros (Fig. 4.17a e 4.17b), a banda larga centrada em 3420 cm^{-1} , pode ser atribuída aos estiramentos N-H dos grupos aminas. A banda larga também

presente em todos os espectros dos compostos de intercalação, centrada em aproximadamente 3420 cm^{-1} , pode ser atribuída aos estiramentos O-H das hidroxilas das camadas tipo brucita, de água adsorvida, água interlamelar e aos estiramentos N-H dos grupos amins do corante intercalado e/ou adsorvido. Tal banda apresenta-se larga devido ao complexo sistema de ligações de hidrogênio existente no espaço interlamelar.

Os corantes apresentam estruturas complexas constituídas de vários anéis aromáticos e muitos grupos funcionais, de maneira que a atribuição para todas as bandas torna-se difícil e de certa maneira desnecessária. O objetivo nesta Tese é avaliar como o corante está interagindo com as lamelas e para isto pode-se averiguar somente a região dos estiramentos S-O ($1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$), pois espera-se que as interações ocorram pelos grupos sulfato e sulfonato presentes no corante. Contudo, tal região não deixa de ser menos complicada, uma vez que há vários tipos de ligações S-O no corante: -SO_3^- , -OSO_3^- , SO_2 (sulfona) além do SO_4^{2-} (sulfato inorgânico).

As Figs. 4.18 e 4.19 mostram os espectros infravermelho para os corantes puros, para os compostos obtidos pelas reações das matrizes com os corantes e para as matrizes intercaladas com sulfato (espectros g em cada figura). Observa-se que os espectros dos compostos de intercalação são totalmente modificados com relação aos espectros das matrizes hospedeira.

O íon sulfato apresenta uma vibração ativa, muito forte, em torno de 1100 cm^{-1} . Para o sulfato intercalado na matriz de magnésio (Fig. 4.18g), apesar de uma leve assimetria na banda centrada em aproximadamente 1111 cm^{-1} , o ânion está relativamente livre e mantém sua simetria T_d no espaço interlamelar. Esta banda é atribuída ao modo ν_3 (F_2) do íon tetraédrico ^[177]. Porém, para a matriz de zinco intercalado com sulfato (Fig. 4.19g) observa-se claramente um ombro em 1155 cm^{-1} , sugerindo a presença de sulfato monodentado na região interlamelar, com simetria C_{3v} .

Para os corantes comerciais (formulados), antes de sofrerem a reação de intercalação, os espectros no infravermelho são marcados por bandas bastante largas. Tanto o -SO_3^- como o -OSO_3^- podem ser considerados como tendo simetria pseudo- C_{3v} ^[192-195]. No R19 (Fig. 4.18a) as bandas largas e intensas situadas em 1222 cm^{-1} e 1205 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ e $\nu_{as}(\text{OSO}_3^-)$, sendo que aquelas em 1076 cm^{-1} e $1042\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ aos

modos $\nu_s(\text{OSO}_3^-)$ e $\nu_s(\text{SO}_3^-)$, respectivamente. A banda forte centrada em 1140 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\nu_s(\text{OSO})$ da sulfona e o ombro em 1118 cm^{-1} atribuído ao modo ν_3 do sulfato.

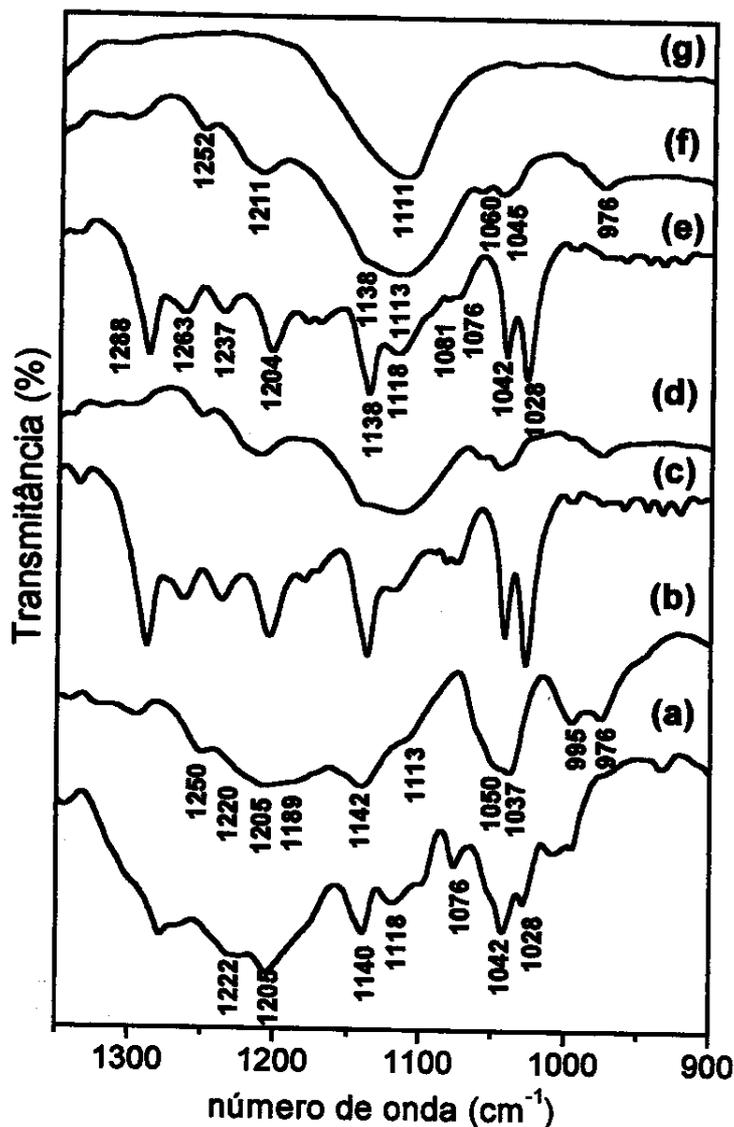


Figura 4.18: FTIR dos corantes e compostos de intercalação das matrizes contendo Mg^{2+} (a) R19, (b) R195 (c) $\text{Mg}_2\text{R19}$, (d) $\text{Mg}_2\text{R195}$, (e) $\text{Mg}_{36}\text{R19}$, (f) $\text{Mg}_{36}\text{R195}$, (g) $[\text{Mg-Al-SO}_4]$, região de $1350\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ (dispersante: nujol).

Para o corante R195 (Fig. 4.18b) a região dos estiramentos S-O é semelhante ao do R19, onde é observado uma banda larga caracterizada por vários ombros centrados em 1250, 1220, 1205 e 1189 cm^{-1} atribuídos aos modos $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ e $\nu_{as}(\text{OSO}_3^-)$. A banda entre 1074-

1016 cm^{-1} , com máximos em 1050 cm^{-1} e 1037 cm^{-1} , foram atribuídos aos modos $\nu_s(\text{OSO}_3^-)$ e $\nu_s(\text{SO}_3^-)$, respectivamente. O estiramento simétrico do grupo sulfona aparece em 1142 cm^{-1} . O ombro em 1113 cm^{-1} foi atribuído ao modo ν_3 do sulfato. As duas bandas em 995 e 976 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de deformação fora do plano de hidrogênios ligados ao anel aromático [196].

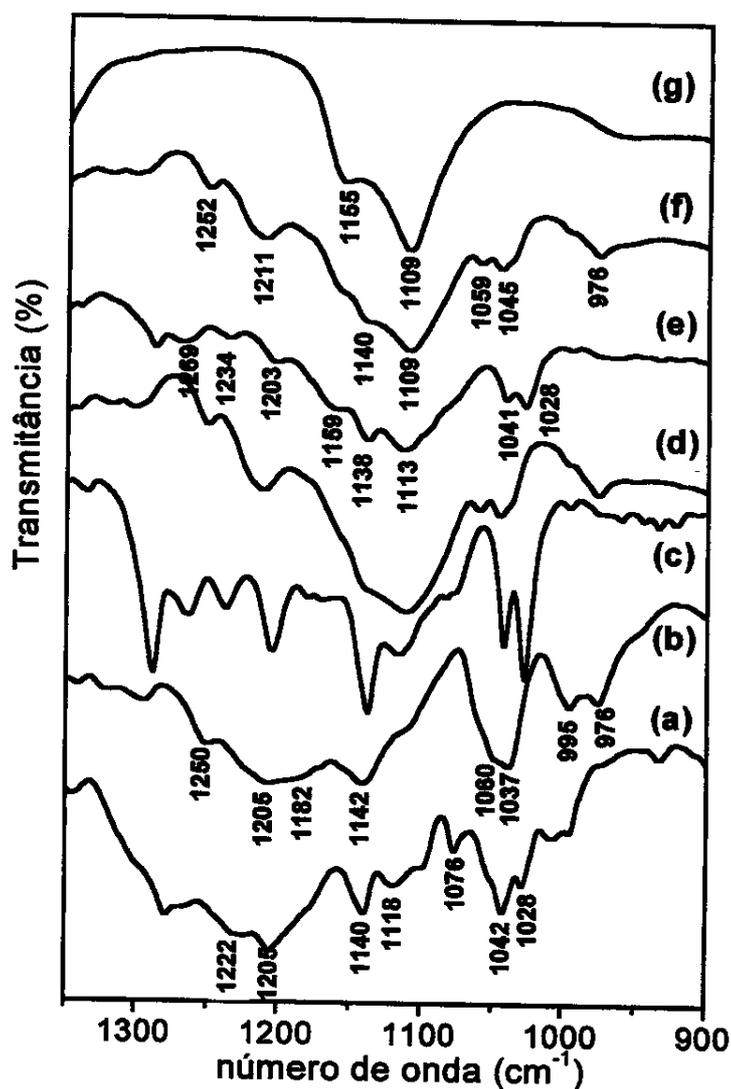


Figura 4.19: FTIR dos corantes e compostos de intercalação das matrizes contendo Zn^{2+} (a) R19, (b) R195 (c) Zn2R19, (d) Zn2R195, (e) Zn36R19, (f) Zn36R195, (g) $[\text{Zn-Al-SO}_4]$, região de $1350\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (dispersante: nujol).

Para todas as matrizes submetidas à reação de intercalação com R195, observa-se o mesmo padrão no infravermelho, o qual se assemelha em muito ao espectro do sulfato intercalado nas matrizes: apresenta uma banda larga centrada em 1113 cm^{-1} , para as matrizes de magnésio e 1109 cm^{-1} para as matrizes de zinco. A presença de tais bandas nos espectros e as distâncias interlamelares obtidas pela DRX, apontam a presença de sulfato interlamelar, advindo da própria composição do corante e, possivelmente, de reações de hidrólise do grupo sulfatoetilsulfona. O ombro que aparece em 1140 cm^{-1} nos referidos espectros pode ser devido ao modo $\nu_s(\text{OSO})$ da sulfona. Adicionalmente, nos espectros dos compostos de intercalação, observa-se modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos sulfonatos do corante, porém com baixa intensidade, confirmando os dados da Análise Elementar que apontaram teores em torno de 10% de carbono. Portanto, estes resultados corroboram, mais uma vez, que as moléculas do corante estão presente na superfície dos HDL.

Nas matrizes de zinco submetidas à reação de intercalação com R19, verifica-se que a fase 3 apresenta valores d ($10,8\text{Å}$) próximo aos valores das matrizes de zinco submetidas à intercalação com R195 (fase 2) [Tabs. 4.10 e 4.12], sugerindo fortemente que as referidas fases nestes compostos podem ser iguais. O espectro infravermelho para o composto Zn36R19 é semelhante ao espectro do sulfato intercalado nas matrizes de zinco, caracterizado por uma banda forte em 1113 cm^{-1} com um ombro em 1155 cm^{-1} , indicando que a fase 3 nestes compostos de intercalação pode estar relacionada ao sulfato na região interlamelar. Para o composto Zn2R19 a banda de sulfato apresenta-se com menor intensidade. Para as matrizes de magnésio submetidas à reação de intercalação com R19, a banda referente ao sulfato é pouco intensa, entretanto está presente em todos os compostos. Disto decorre que os resultados da DRX e FTIR sugerem a existência de sulfato na região interlamelar, praticamente, em todos os compostos de intercalação, sendo que as matrizes de zinco são aquelas mais perturbadas por tal presença.

Como consequência da intercalação e/ou adsorção dos corantes nos HDL, três tipos de modificações são esperadas nos espectros de FTIR na região dos estiramentos S-O: i) a frequência vibracional do corante pode sofrer alterações; (ii) as intensidades das bandas podem ser afetadas consideravelmente e, (iii) novas bandas, decorrentes da interação entre o corante e o HDL (convidado-hospedeiro) podem surgir.

Verificou-se no presente caso, principalmente, para as matrizes intercaladas com R19, uma diminuição na largura das bandas, que sugere uma homogeneidade nos sítios de interação hospedeiro-convidado. Apareceram, também, novas bandas em 1263 cm^{-1} e 1237 cm^{-1} , as quais poderiam estar encobertas pela banda larga que aparece no corante puro, dado que podem ser atribuídas aos modos $\nu(\text{C-N})$ da antraquinona ^[197] e ao modo $\delta(\text{C-H})$ ^[118-119], respectivamente, uma nova banda também é verificada em 1288 cm^{-1} e pode ser atribuída ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$. A banda em 1220 cm^{-1} , presente no espectro do corante puro, desaparece ou desloca-se para outra região do espectro. Observa-se que a banda em 1205 cm^{-1} é mais bem definida.

Quando dodecilssulfato é intercalado em HDL, as duas bandas associadas ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{OSO}_3^-)$ no composto puro, em 1250 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} , deslocam-se para 1205 cm^{-1} , revelando a interação por pelo menos um átomo de oxigênio com as camadas tipo brucita. Na intercalação do R19 poderia estar ocorrendo o mesmo fenômeno, uma vez que tal corante também apresenta o grupo $-\text{OSO}_3^-$. Outra modificação importante nos espectros das matrizes intercaladas com R19, é a inversão das intensidades para as bandas em 1042 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} . Tal observação sugere que os grupos sulfonatos também interagem com as lamelas positivas através de no mínimo um átomo de oxigênio. A presente proposta está de acordo com as considerações feitas nesta seção, onde admitimos que o R19 pode estar interagindo eletrostaticamente com as lamelas hospedeiras, através das duas pontas.

4.2.1.5 – Análise Termogravimétrica

Como colocado anteriormente, um dos objetivos deste trabalho é a recuperação das matrizes contendo corante intercalado e/ou adsorvido, num processo de reciclagem, onde as matrizes poderiam ser utilizadas em mais de um processo de intercalação/adsorção. Foram escolhidos para tal estudo os compostos $\text{Mg}_2\text{R19}$ e $\text{Zn}_2\text{R19}$, uma vez que estes apresentam corante intercalado e adsorvido, além de sulfato interlamelar. Um modo de eliminar o corante é através de sua decomposição térmica, assim, as análises termogravimétricas foram realizadas, principalmente, para obter a temperatura final de perda de massa dos compostos de intercalação.

As análises termogravimétricas foram realizadas em ar sintético, dado que os tratamentos térmicos foram realizados em fornos em atmosfera estática, isto é, sem a introdução forçada de gases.

Para o R19 comercial, verifica-se a existência de dois estágios principais de perda de massa (Fig. 4.20b). O primeiro na faixa de temperatura de 250-600 °C, com 48,3% de perda de massa e o segundo, na faixa de 630-805 °C, com 13%. É bastante difícil, somente com a análise de dados de TGA, propor um mecanismo para a decomposição do corante. Para isto seria importante analisar detalhadamente os gases que são produzidos durante a decomposição. Tomando como base trabalhos descritos ^[128-129,131], pode-se atribuir o primeiro estágio à eliminação da parte orgânica do corante. Como colocado anteriormente estes corantes são formulados, daí explica-se a grande quantidade de resíduo remanescente quando são aquecidos até 950 °C (30 %).

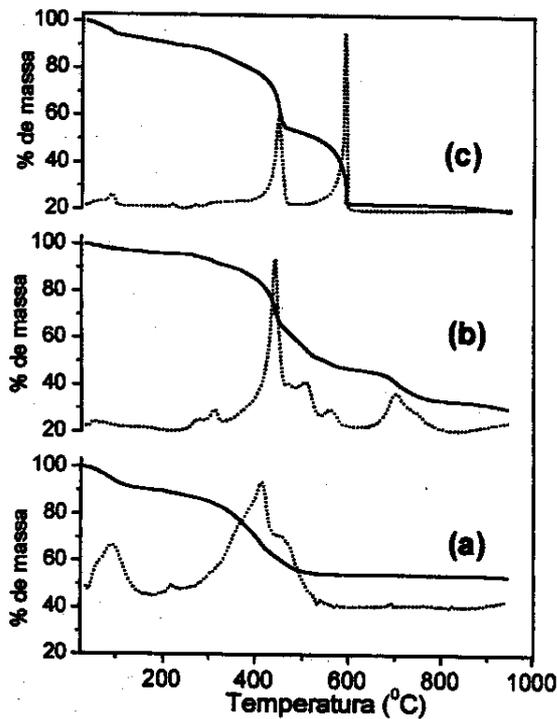


Figura 4.20: Curvas (—) TG e DTG (...) para: (a) MgAl/02, (b) R19, (c) Mg2R19.

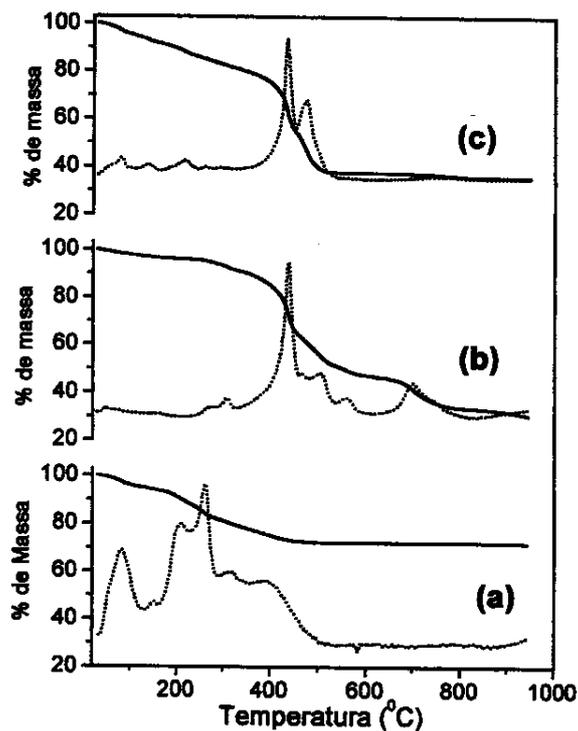


Figura 4.21: Curvas (—) TG e DTG (...) para: (a) ZnAl/02, (b) R19, (c) Zn2R19.

Para todos os compostos de intercalação (Figs. 4.20c e 4.21c) foi observado uma perda de massa, representado 5% da massa inicial, no intervalo de 20-100 °C. Este evento fica bem caracterizado na curva DTG e pode ser atribuído à eliminação de água adsorvida e água interlamelar. O intervalo seguinte, que vai até 610 °C para o composto contendo magnésio e 530 °C para o composto contendo zinco, caracteriza-se por um processo bastante complexo, pois ocorre a eliminação das hidroxilas, nitrato remanescente, corante adsorvido e corante interlamelar. Tais intervalos são bem caracterizados pela curva DTG, que retorna à linha base. Os compostos contendo magnésio são mais estáveis termicamente do que àqueles contendo zinco, seguindo a mesma tendência observada nas matrizes de partida.

Há uma controvérsia na literatura a respeito das fases formadas, na decomposição térmica, de HDL que contém sulfato interlamelar. Segundo Pinnavaia e col. [198] que trabalharam no sistema [Mg-Al-SO₄], a decomposição térmica de tal sistema leva à formação de MgSO₄, sendo este eliminado no intervalo de 800-850 °C. Porém, segundo Kamath e col. [141] pode ser formado na decomposição do mesmo sistema o Al₂(SO₄)₃. Desta maneira, algum destes sulfatos metálicos, senão os dois, podem ser os responsáveis pela pequena perda de massa entre 2 e 3% no intervalo de temperatura de 700 a 950 °C.

A maior perda de massa para o composto contendo magnésio está de acordo com os dados de Análise Elementar, pois este apresentou maior porcentagem de carbono, o que está relacionado à sua maior CTI.

Com o conhecimento dos dados de decomposição térmica do corante R19 na matriz de magnésio e zinco, resta verificar se os compostos de intercalação podem ser obtidos *via* reconstrução das lamelas, tirando vantagem de seu “efeito memória”, que pode permitir a reciclagem dos HDL.

4.2.2 – Compostos de Intercalação HDL/Corante Aniônico: *via* Reconstrução das Lamelas

A tentativa de obter os compostos de intercalação *via* reconstrução das lamelas não foram realizadas somente com o objetivo da “reciclagem” das matrizes hospedeiras, mas

também, para verificar se o íon nitrato tem influência na formação das diferentes fases observadas na troca iônica.

Para a obtenção dos compostos de intercalação utilizando-se do “efeito memória”, o nitrato foi trocado por carbonato por três motivos: (i) os produtos de decomposição dos sistemas [Mg-Al-CO₃] e [Zn-Al-CO₃] são bem caracterizados na literatura, uma vez que tal rota é considerada muito promissora na obtenção de novos compostos de intercalação HDL/ânion orgânico ^[109] e, ainda pouco explorado, do ponto de vista da reciclagem; (ii) os produtos voláteis resultante da decomposição térmica de tais sistemas não são tóxicos (CO₂ e H₂O), lembrando que o sistema contendo nitrato libera NO_x ^[168] e, (iii) os sistemas contendo carbonato na região interlamelar, geralmente, apresentam menor temperatura de decomposição (aproximadamente 500 °C).

Nas próximas seções serão apresentadas as caracterizações dos compostos de intercalação, obtidos *via* reconstrução lamelar, fazendo uso das técnicas de DRX, Análise Elementar e FTIR.

4.2.2.1 – Difractometria de Raios X e Análise Elementar

Quando o nitrato (Figs. 4.22a e 4.23a) foi substituído por carbonato na região interlamelar, ocorreu uma diminuição de $d_{(003)}$ (Figs. 4.22b e 4.23b), bem como na altura da galeria, que diminui de 4,05 Å para 2,85 Å, para a matriz contendo magnésio e de 4,0 Å para 2,80 Å para a matriz contendo zinco. Este comportamento sugere que os planos do íon carbonato assumem um arranjo paralelo às camadas tipo brucita (Fig. 1.4 da Introdução). Isto ocorre porque o carbonato possui duas cargas negativas, sendo a quantidade de ânion interlamelar reduzida pela metade com relação ao íon nitrato.

A literatura mostra que HDL pertencente ao sistema [Mg-Al-CO₃], quando decomposto termicamente no intervalo de 500-800 °C, forma uma solução sólida de óxidos de alumínio e magnésio (óxido misto) com estrutura do tipo NaCl (*rocksalt*) com defeitos, Mg_{1-x}Al_{2x/3}□_{x/3}O ^[60,141,187]. Para o sistema [Zn-Al-CO₃], também ocorre a formação do óxido misto ^[199].

Com a decomposição a 500 °C é verificado que ocorre a destruição da estrutura lamelar (Figs. 4.22c e 4.23c), pois o pico centrado em 2θ próximo 10° não é mais

observado. O DRX do resíduo obtido pela decomposição da matriz contendo magnésio apresenta um pico largo e mal definido com valor máximo em 2θ próximo a 43° , que poderia ser atribuído ao MgO (periclase) [200]. As mudanças observadas, na largura e posição do pico, são devidas à formação do óxido misto não-estequiométrico contendo alumínio [187]. O DRX do resíduo obtido pela decomposição da matriz contendo zinco, por outro lado, mostra três picos que coincidem com aqueles atribuídos as fase ZnO [167]. Os picos apresentam-se um tanto difusos, provavelmente, devido à incorporação de Al^{3+} na estrutura.

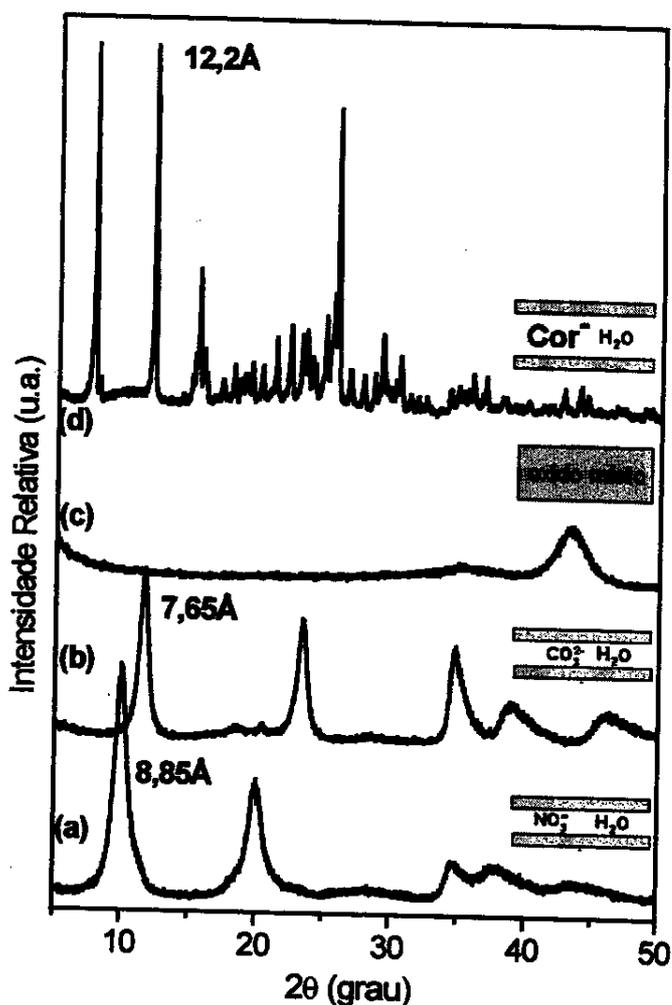


Figura 4.22: DRX de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃], (c) Mg500, (d) Mg500R19, tempo de reação de 12h. À direita tem-se uma representação esquemática do espaço interlamelar.

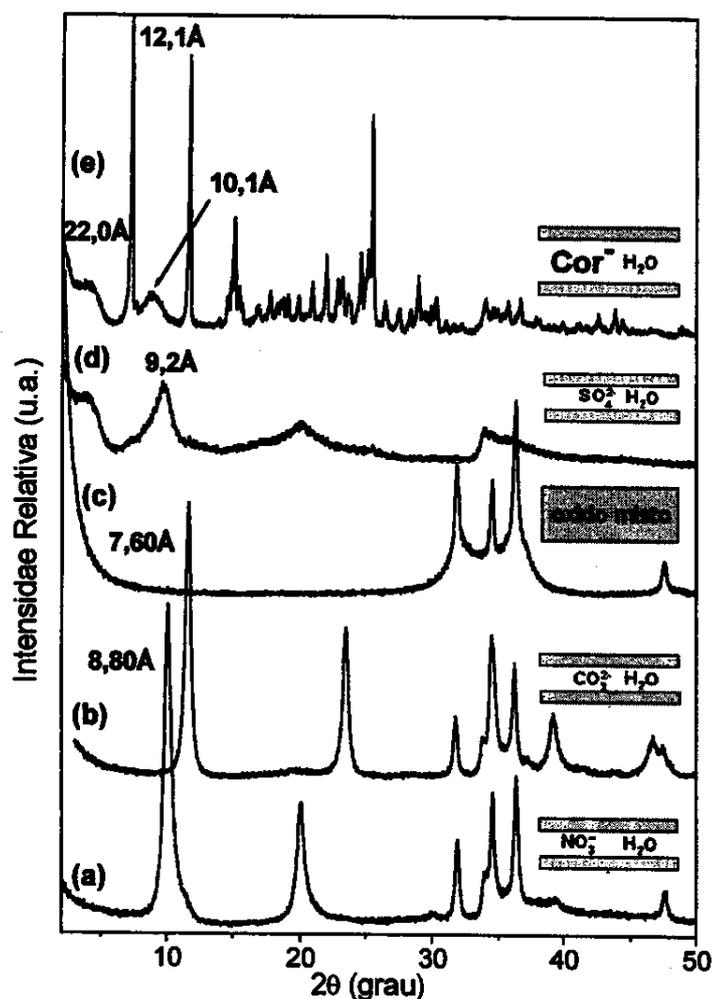


Figura 4.23: DRX de (a) ZnAl/02, (b) $[\text{Zn-Al-CO}_3]$, (c) Zn500, (d) Zn500R19, tempo de reação de 24h, (e) Zn500R19 tempo de reação de 96h. À direita tem-se uma representação esquemática do espaço interlamelar.

Tem sido proposto que a instabilidade das fases formadas na decomposição térmica dos HDL contendo carbonato, devido à estrutura com defeitos, causam a rápida reconstrução da estrutura original, quando estas são colocadas em solução contendo ânion. Entretanto, nestes casos a temperatura do tratamento térmico deve ser menor que a temperatura necessária para a formação do espinélio (por exemplo MgAl_2O_4), onde então, o comportamento reversível da estrutura não é mais observado. Para os sistemas de zinco o espinélio é formado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [199] e para o sistema de magnésio a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [60]. A estrutura espinélio normal consiste de um arranjo cúbico dos íons O^{2-} em coordenação tetraédrica,

com o M^{II} em sítios tetraédricos e o Al^{3+} em sítios octaédricos. Isto significa que a decomposição térmica a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ leva a uma fase meta estável, pois a reação é interrompida antes da formação da fase estável, ou seja, o espinélio.

Os difratogramas dos produtos das reações dos óxidos mistos com o R19 (Fig. 4.22d, 4.23d e 4.23e), mostraram que tanto a matriz de magnésio como a de zinco foram reconstruídas. Para a primeira (Fig. 4.22d), é observado que o pico referente ao óxido desaparece, revelando que grande parte do material de partida foi convertido novamente em hidróxido duplo lamelar, onde é observado a formação da fase de $12,2\text{ \AA}$, com tempo de reação bastante curto (12 horas). O produto possui 37% de carbono, sendo esta quantidade superior ao do composto obtido por troca iônica. Para a segunda, verifica-se um tempo maior de reação, onde após 24 horas têm-se a presença da fase de 22 \AA e da fase de $9,2\text{ \AA}$ (Fig. 4.23d). Não é mais observado os picos referentes ao óxido misto de zinco e alumínio, indicando que grande parte do material de partida foi transformado, novamente, no hidróxido duplo lamelar. Após 96 horas de reação (Fig. 4.23e), a fase de $12,2\text{ \AA}$ também está presente. As porcentagens de carbono para as reações realizadas por 24 e 96 horas são de 23% e 40%, respectivamente, sugerindo que não ocorre um rearranjo do corante no espaço interlamelar e que uma maior quantidade do corante é intercalado.

Como mencionado, as porcentagem de carbono aumentam para os compostos obtidos *via* reconstrução das lamelas, indicando que tal rota pode ser utilizada para uma maior sorção de espécies aniônicas solubilizadas em água. O aumento ocorre, principalmente, para o composto de zinco. Este comportamento também sugere, que uma vez realizada a troca iônica e o corante eliminado por decomposição térmica, o próximo ciclo, caso seja possível realizá-lo, sorverá uma maior quantidade de corante presente no meio aquoso.

A fase com d próxima de 10 \AA praticamente não aparece no composto $Mg500R19$, podendo ser um efeito relacionado ao tempo menor de reação ou à formação de um composto de baixa ordem à longa e média distâncias. Tal fase pode, contudo, ser facilmente identificada para a o composto $Zn500R19$ (para os dois tempos de reação), podendo novamente ser atribuída ao sulfato presente na região interlamelar.

A formação das fases com defeitos (óxidos mistos) durante a decomposição dos sistemas $[Mg-Al-CO_3]$ e $[Zn-Al-CO_3]$ não é pré-requisito para que a reconstrução lamelar

ocorra, como foi mostrado por Kamath e col. ^[141]. O mecanismo de reconstrução lamelar não é devido à inserção de prótons/hidroxilas nos defeitos do óxido misto, mas sim, através de um processo de dissolução-reprecipitação. A presença de tais fases influencia somente na velocidade da reação, tornando-as mais rápidas. Quando os óxidos mistos não estão presentes nos produtos de decomposição a reconstrução também ocorre, porém de forma mais lenta.

As reações aqui apresentadas também são muito interessantes do ponto de vista estrutural. Para se obter o corante intercalado, passa-se por três ou quatro compostos diferentes, sendo que estes podem apresentar propriedades específicas. A partir do material lamelar contendo nitrato, obtêm-se outros produtos bidimensionais e tridimensionais. Uma vez que tais processos tenham sido dominados, pode-se produzir compostos de intercalação com propriedades desejadas, estabelecendo um “jogo” com a densidade de carga das lamelas, diferentes cátions metálicos, convidados, cristalinidade e porosidade, entre outros.

4.2.2.2 – Espectroscopia Infravermelho

O íon carbonato possui a mesma simetria do nitrato (D_{3h}), desta maneira, apresenta três modos ativos no infravermelho: ν_2 (A'') (deformação fora do plano), ν_3 (E') (estiramento assimétrico) e ν_4 (E') (deformação no plano). Nesta seção será apresentado somente os resultados de troca de nitrato por carbonato para as matrizes de magnésio, uma vez que os resultados para as matrizes contendo zinco são semelhantes.

A banda atribuída ao modo ν_3 do nitrato (Fig. 4.24a), com máximo em 1377 cm^{-1} e ombros em 1358 e 1433 cm^{-1} , sofre uma modificação do seu perfil no produto da reação com carbonato (Fig. 4.24b), onde é observado um máximo em 1363 cm^{-1} e um ombro em 1400 cm^{-1} . Tal banda pode ser atribuída ao modo ν_3 do carbonato, e este apresenta-se desdobrado devido ao abaixamento de simetria do ânion na região interlamelar ^[174,176]. As ligações de hidrogênio OH-CO_3^{2-} são responsáveis por este comportamento, sendo confirmadas pelo ombro em 2980 cm^{-1} (Fig. 4.24b). A banda referente ao modo ν_2 do nitrato (Fig. 4.25a) em 825 cm^{-1} não é mais observada no produto da reação com carbonato (Fig.4.25b) e verifica-se novas bandas em 870 cm^{-1} e 660 cm^{-1} que são atribuídas aos modos ν_2 e ν_4 do carbonato, respectivamente ^[174,176]. As demais bandas presentes nestes

espectros podem ser atribuídas às mesmas vibrações observadas na discussão das matrizes hospedeiras. Portanto, os resultados de FTIR juntamente com os de DRX, confirmam que o nitrato foi trocado por carbonato.

Quando o HDL contendo carbonato é tratado termicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a banda atribuída ao modo ν_3 do carbonato não é mais observada (Fig. 4.24c), confirmando que o ânion interlamelar foi eliminado. Na região da banda dos estiramentos O-H, é observado uma banda fraca centrada em 3440 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos íons hidroxilas remanescentes e/ou a uma pequena quantidade de água adsorvida durante o preparo da amostra para a obtenção do espectro (os óxidos mistos adsorvem água rapidamente), pois também é observado uma banda de baixa intensidade na região da banda de deformação $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Portanto, no mínimo grande parte das hidroxilas das camadas tipo brucita foram eliminadas. As observações referentes à eliminação das hidroxilas e do ânion interlamelar indicam o colapso da estrutura lamelar, como verificado pela DRX.

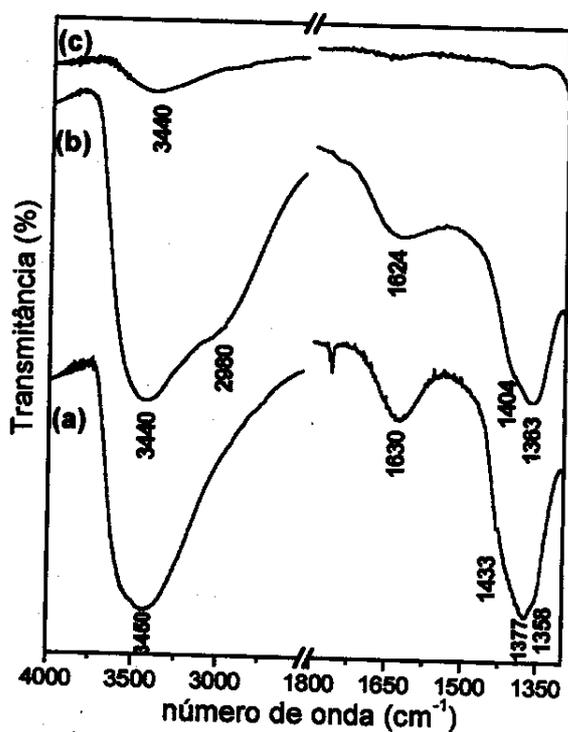


Figura 4.24: FTIR de (a) MgAl/02 (b) [Mg-Al-CO₃], (c) Mg500 para a região de $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$.

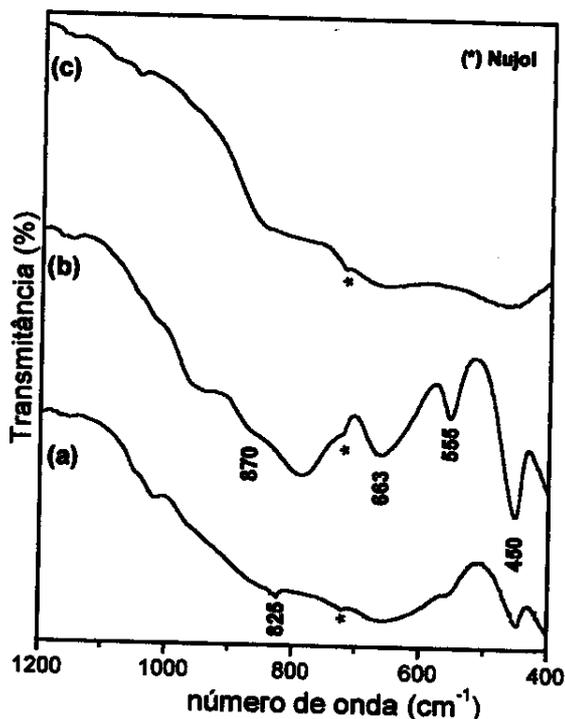


Figura 4.25: FTIR de (a) MgAl/02 (b) [Mg-Al-CO₃], (c) Mg500 para a região de $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

O colapso da estrutura também provoca modificações nas bandas relacionadas às vibrações do retículo (Fig. 4.25c). A banda situada em aproximadamente 555 cm^{-1} , que fôra atribuída aos modos de translação de grupos hidroxilas, o qual é principalmente influenciada pelo alumínio, não é mais observada. Isto pode acontecer devido à eliminação das hidroxilas e a migração de alumínio de sítios octaédricos para sítios tetraédricos como verificado por ^{27}Al MAS-NMR [141,187], o que leva a mudanças no comprimento da ligação Al-O. A banda em 450 cm^{-1} , atribuída à vibração $\delta(\text{O-M-O})$ apresenta-se larga e com fraca intensidade com o colapso da estrutura.

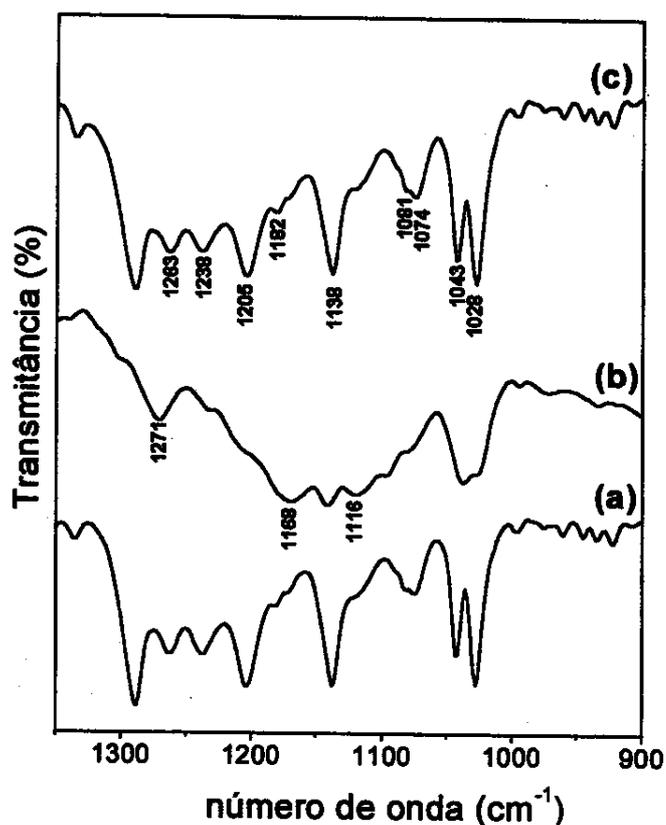


Figura 4.26: FTIR de (a) Mg500R19 (b) Zn500R19, reação por 24 horas, (c) Zn500R19, reação por 96 horas

Os espectros infravermelho para os compostos de intercalação, obtidos a partir dos óxidos mistos, são mostrados na Fig. 4.26 para região dos estiramentos S-O.

Para o composto Mg500R19 (Fig. 4.26a), um comportamento semelhante aos compostos de troca iônica é observado.

Nos compostos contendo zinco o R19 apresenta interações diferentes com a matriz hospedeira nas amostras obtidas por 24 (Fig. 4.26b) e 96 horas (Fig. 4.26c), devido à presença de uma banda intensa em 1168 cm^{-1} observada para o composto de 24 horas. Tal banda aparece em menores números de onda, com relação ao corante puro, devido à interação dos grupos sulfato e sulfonato com a matriz. Verifica-se, adicionalmente, que a banda do sulfato em 1116 cm^{-1} , a qual é bastante forte, diminui sua intensidade quando o composto é obtido com 96 horas de reação. Logo, pode-se racionalizar que a fase de $12,2\text{ \AA}$ é formada quando o sulfato é trocado pelo corante, porque em 24 horas não há mais sinais de que o óxido de zinco ainda esteja presente, como mostrado pela DRX.

Por conseguinte, ficou demonstrada a possibilidade de intercalar corante aniônico nos HDL a partir dos óxidos formados pela decomposição de amostras de tais materiais contendo carbonato. Também espera-se que, através da decomposição das matrizes que já tenham o corante intercalado, seja possível obter um novo composto de intercalação, e assim, vários ciclos de reciclagem poderiam ser realizados.

4.3 – Reciclagem de HDL Intercalado com R19

Para a reciclagem dos HDL, o corante intercalado seria eliminado em uma etapa de decomposição térmica. Os óxidos mistos seriam formados a partir das matrizes e quando uma nova solução do corante fosse colocada em contato com tais óxidos, as lamelas seriam reconstruídas e o corante intercalado novamente, de maneira que a intensidade da cor do meio seria reduzida. Portanto, o ciclo colocado na Fig. 1.7 da Introdução poderia ser efetivado.

Nesta Tese há uma preocupação com o meio ambiente, logo é válido comentar a necessidade da realização de estudos sistemáticos para a identificação dos produtos gasosos na decomposição do corante, uma vez que é praticamente desconhecido na literatura tais produtos para corantes reativos. Tomado conhecimento da identidade destes gases, e se estes apresentarem potencial de contaminação da atmosfera, soluções devem ser apontadas para o problema no sentido de reduzir seu impacto.

As curvas TG forneceram as temperaturas de decomposição dos corantes para cada sistema, sendo de 550 e 650 °C para o composto contendo zinco e contendo magnésio, respectivamente. Observou-se que após a etapa de decomposição, o pó que era azul tornou-se branco, indicando que pelo menos o corante adsorvido foi eliminado.

Através do difratograma do produto de decomposição (Fig. 4.27) do composto Mg2R19, verifica-se que a estrutura lamelar é destruída, pois não é mais observado o pico em $2\theta = 7,2^\circ$ referente ao empilhamento da lamelas na direção c. As diversas reflexões presentes, indicam à formação de outras fases no processo de decomposição do corante. Porém, não é confirmada a presença do óxido misto de magnésio e alumínio como produto.

Na tentativa de identificar as fases formadas, foi possível observar picos de difração referente à MgO [200] e MgSO₄ [201]. A princípio, nada impediria a formação de Al₂O₃ e Al₂SO₄ como produto de decomposição, porque, provavelmente, não ocorre migração do alumínio para a formação do óxido misto. Através do difratograma não foi possível tal identificação. A literatura mostra que as duas últimas fases citadas, podem ser amorfas para a DRX na temperatura estudada [55,141].

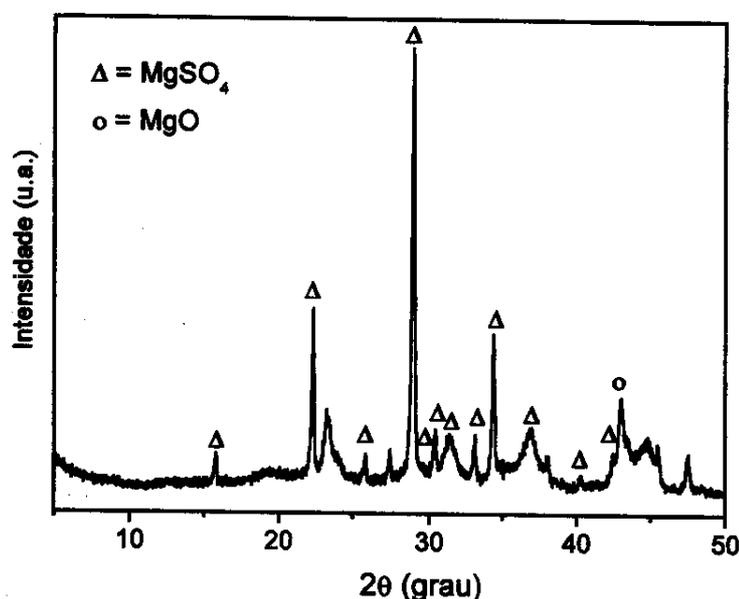


Figura 4.27: DRX de Mg₂R19 tratado termicamente a 650 °C, com picos de difração correspondendo a MgO e MgSO₄, marcados por O e Δ respectivamente.

A confirmação das fases contendo sulfato está nos espectros infravermelho dos produtos de decomposição (Fig. 4.28), tanto para as matrizes de magnésio como para aquelas de zinco, pois a banda larga entre 1250-1000 cm^{-1} pode ser atribuída à presença deste íon.

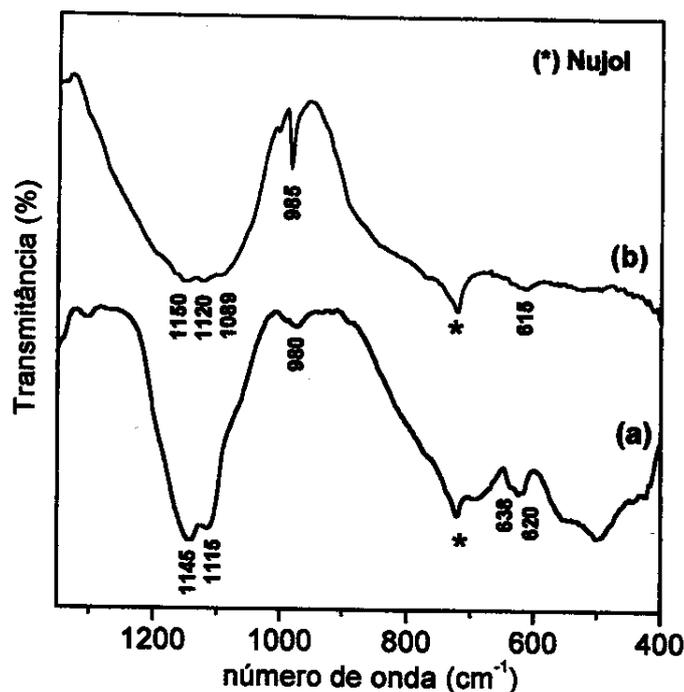


Figura 4.28: FTIR dos compostos de intercalação tratados termicamente (a) Zn2R19 tratado a 550 °C e (b) Mg2R19 tratado a 650 °C.

Como colocado anteriormente, o íon sulfato quando livre possui simetria T_d , apresentando dois modos normais de vibração ativos no infravermelho ^[177]: ν_3 (F_2) (estiramento assimétrico S-O) e ν_4 (F_2) (deformação fora do plano O-S-O).

Para o produto de decomposição contendo zinco (Fig. 4.28a), tudo indica que a simetria do sulfato foi diminuída para C_{3v} , pois os modos F que são triplamente degenerados, se desdobram em dois para tal simetria. As bandas em 1145 e 1115 cm^{-1} e em 638 e 620 cm^{-1} foram atribuídas aos modos ν_3 e ν_4 , respectivamente. A diminuição da simetria é confirmada através da banda, em aproximadamente 980 cm^{-1} , atribuída ao modo ν_1 do sulfato, que é inativo no infravermelho para simetria T_d ^[177].

Para o produto de decomposição contendo magnésio (Fig. 4.28b), provavelmente, a simetria do sulfato foi diminuída para C_{2v} , pois aparecem três máximos na banda larga entre $1250-1000\text{ cm}^{-1}$: 1150 , 1120 e 1089 cm^{-1} , atribuídas ao desdobramento do modo ν_3 . Apesar, de mal definida, a região da deformação O-S-O (modo ν_4) apresenta uma banda larga centrada em 615 cm^{-1} . O abaixamento da simetria é confirmado através da banda em aproximadamente 980 cm^{-1} atribuída ao modo ν_1 do sulfato, inativo no infravermelho para simetria T_d [177].

Mesmo com a formação das diversas fases na decomposição térmica do corante, a estrutura lamelar é reconstruída quando o produto final é colocado em contato com uma nova solução do R19 por cinco dias (Fig. 4.29), dado que os difratogramas apresentam o mesmo padrão já obtido através da reação dos óxidos das matrizes contendo carbonato e o corante R19.

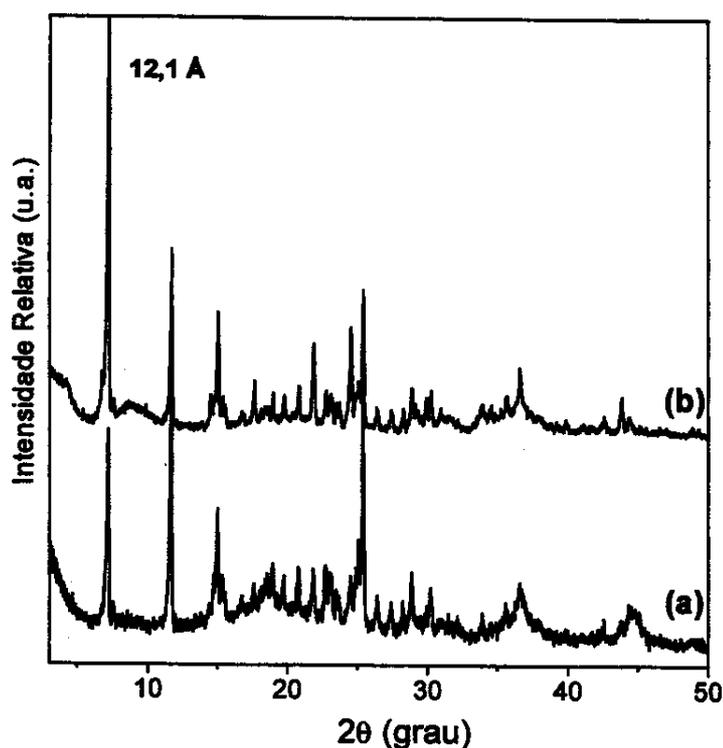


Figura 4.29: Reciclagem de HDL: (a) matriz de magnésio e (b) matriz de zinco recicladas utilizando R19, tempo de reação de 5 dias.

O teor de carbono encontrado nestes novos compostos foram de 35 % e 37 % para aqueles contendo zinco e magnésio, respectivamente, o que é equivalente a 830 e 877 mg de corante por grama dos referidos compostos. Estes resultados apontam que a capacidade de remoção do material é mantida na reciclagem, pois praticamente a mesma quantidade de corante foi sorvida da solução, quando comparado com os compostos de reconstrução lamelar a partir do óxido misto obtido pela decomposição das matrizes contendo carbonato. Este comportamento é muito interessante do ponto de vista da aplicação dos HDL no tratamento de efluentes, onde vários ciclos poderão ser realizados para a remoção do corante, sendo que a eficiência inicial, em princípio, poderá ser mantida.

A avaliação de quantos ciclos poderão ser realizados com o HDL, foi realizada diretamente com o efluente têxtil, pois desta maneira, se teria maiores evidências da aplicabilidade de tais materiais na sorção de espécies aniônicas presentes em amostras reais.

Com os resultados aqui obtidos, também ficou demonstrado que a formação dos óxidos mistos com defeitos (como por exemplo o óxido misto $Mg_{1-x}Al_{2x/3}\square_{x/3}O$ com estrutura tipo NaCl) não é pré-requisito para que a reconstrução lamelar ocorra. Assim, o mecanismo de reconstrução lamelar através da inserção de prótons/hidroxilas nos defeitos formados é descartado. Provavelmente, o mecanismo de reconstrução é um processo de dissolução-reprecipitação, confirmando o que foi proposto por Kamath e col. [141]. Como verificado, a formação dos óxidos mistos influenciam somente na velocidade da reação, pois as reações que foram obtidas com 12 e 24 horas quando tais óxidos estavam presentes, foram obtidas com 120 horas na presença dos óxidos isolados e fases contendo sulfato.

4.4 – Adsorção de R19 em HDL

Para que a intercalação ocorra, existe um fator estrutural importante (haja visto que o corante R195 não foi intercalado) que, em princípio, não afetaria a adsorção sobre a superfície externa. Portanto, é interessante verificar as interações corante-superfície externa no HDL. Como o efluente contém as mais variadas estruturas de corantes, a estrutura externa (superfície) do HDL poderá ser muito importante na remediação da cor.

Através de testes prévios pode-se verificar que a interação do R19 com a superfície externa de MgAl/02 é muito rápida, pois quando 50 mL de uma solução 50 mg/L do corante R19, à temperatura ambiente, foi colocada em contato com 100 mg da matriz, a remoção total do corante ocorreu em apenas 20 min (Fig. 4.30). A confirmação da completa remoção do corante pode ser observada na Fig. 4.31, que apresenta os espectros de absorção na região de 400-800 nm para a solução do corante antes e após seu contato com o HDL, sendo que depois de 20 min a banda com máximo em 590 nm não foi mais observada.

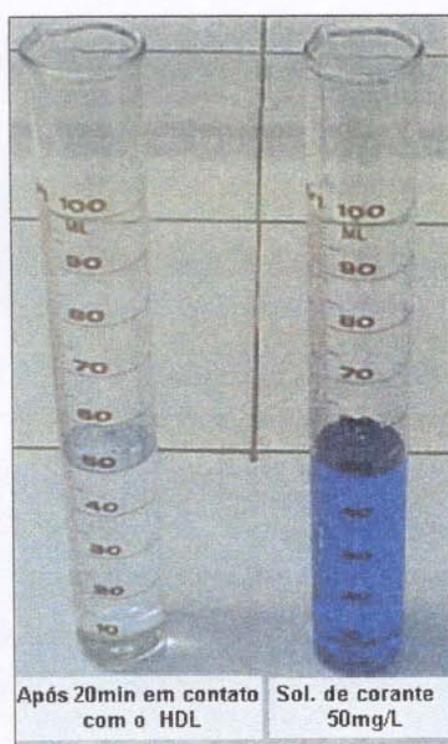


Figura 4.30: Foto da solução 50 mg/L de R19 antes e depois do contato com MgAl/02 por 20 min.

A rápida adsorção pode ser devido às interações eletrostáticas entre o corante e a superfície do HDL, pois nestes materiais existem cargas positivas residuais permanentes e cargas positivas variáveis, que poderiam dar lugar a uma troca iônica superficial. Porém, ligações hidrogênio entre os grupos sulfonatos e hidroxilas da camada tipo brucita podem

contribuir para a estabilização do corante adsorvido. Na Fig. 4.32 é apresentado uma foto do pó de MgAl/02 antes e depois do contato com R19.

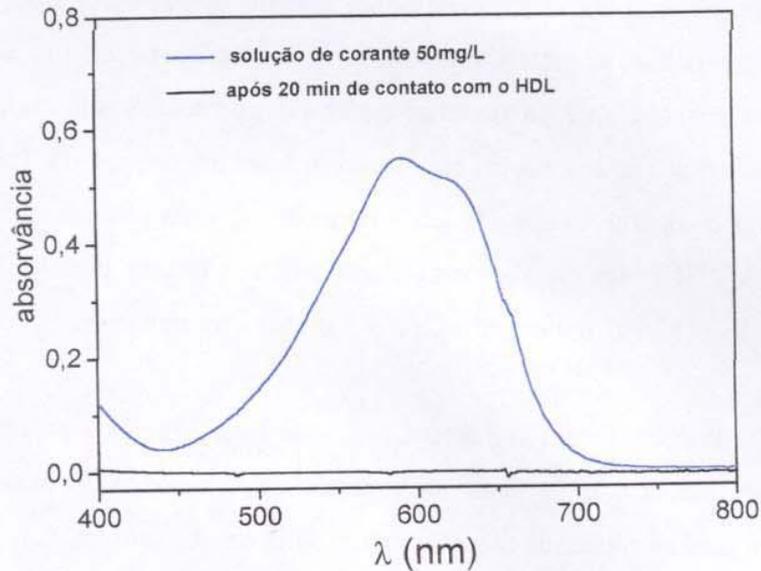


Figura 4.31: Espectro de absorção na região de 400-800 nm para a solução de R19, (—) solução de 50 mg/L e (—) após 20 min de contato com MgAl/02.

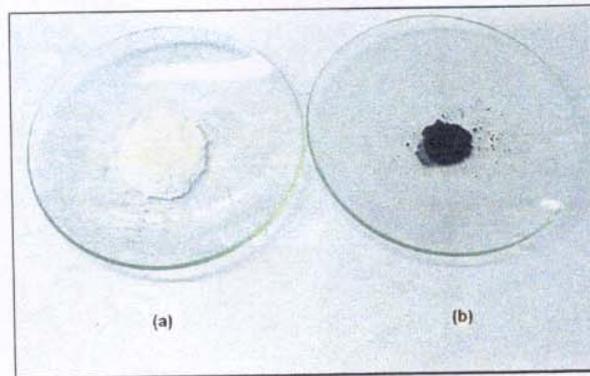


Figura 4.32: Foto do pó de MgAl/02 antes (a) e depois (b) do contato com R19 (solução 50 mg/L) por 20 min.

Na proposta de utilização dos HDL no tratamento de efluentes têxteis é de interesse avaliar a capacidade máxima de remoção do corante para cada sistema, ainda que somente para o R19, pois provavelmente este mostrará a tendência do comportamento das matrizes contendo magnésio e zinco.

Certamente, o valor do pH da solução do corante tem grande importância no processo de adsorção e, particularmente, na capacidade de adsorção [35]. Nos óxidos, e não poderia ser diferente com os hidróxidos, gera-se cargas (positivas ou negativas) sobre a superfície quando estes são suspensos em meio aquoso. Estas cargas são proporcionais ao pH da solução. Como colocado anteriormente, no HDL existem cargas superficiais permanentes e variáveis, sendo que os sistemas contendo magnésio e alumínio possuem cargas positivas variáveis sobre sua superfície até aproximadamente $\text{pH}=12$ ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 12$) [136]. Desta forma, para comparar a capacidade de remoção de cada sistema, manteve-se o pH constante, todavia os HDL devem adsorver corante aniônico em um grande intervalo de pH. O valor de pH não deve ser muito baixo, pois a dissolução das camadas tipo brucita pode ser favorecida.

Isotermas de adsorção foram obtidas através de gráficos onde relacionou-se a quantidade de corante adsorvida (q_e em miligramas do corante R19 por grama do adsorvente) *versus* a concentração de equilíbrio na solução (C_e em mg/L). As curvas obtidas utilizando MgAl/02 e ZnAl/02 como adsorvente e o corante R19 como adsorbato são mostradas nas Figs. 4.33 e 4.34, respectivamente.

Giles e col. [202] obtiveram uma relação entre o mecanismo de adsorção na superfície do sólido e o tipo de isoterma de adsorção. Foi descrito um sistema de classificação para todas as isotermas de adsorção em solução. O autor ainda sugere como a forma de tais curvas podem ser usadas para diagnosticar o mecanismo de adsorção. A classificação proposta é apresentada na Fig. 4.35, onde as isotermas são divididas em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial. Os subgrupos são descritos em cada classe baseado na forma da parte superior das curvas. As quatro classes principais de isotermas são chamadas de S, L (Langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante do adsorbato entre solução e adsorvente).

As curvas obtidas para os sistemas trabalhados podem ser classificadas como do tipo H-2. As isotermas do tipo H são um caso especial das isotermas do tipo L, no qual o soluto, quando em solução diluída, apresenta alta afinidade com o adsorvente, sendo completamente adsorvido, ou no mínimo, uma quantidade muito pequena permanece na solução. Portanto, a parte inicial da isoterma é praticamente vertical. Geralmente, esta forma de curva aparece para adsorbatos que possuem moléculas grandes, por exemplo,

micelas iônicas e moléculas poliméricas. Porém, algumas vezes, podem ser observadas para moléculas monofuncionais ou íons, onde tais espécies substituem outras de menor afinidade com a superfície do sólido [202].

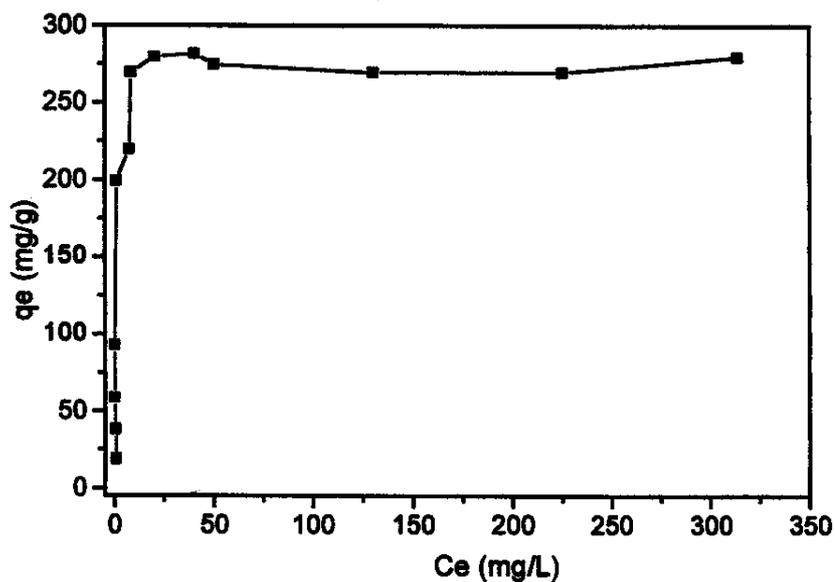


Figura 4.33: Isoterma de adsorção do corante R19 sobre MgAl/02.

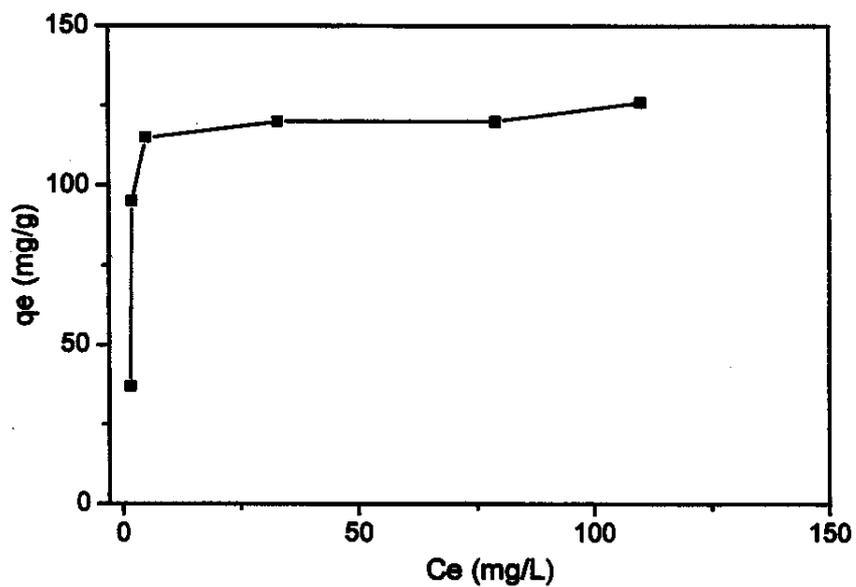


Figura 4.34: Isoterma de adsorção do corante R19 sobre ZnAl/02.

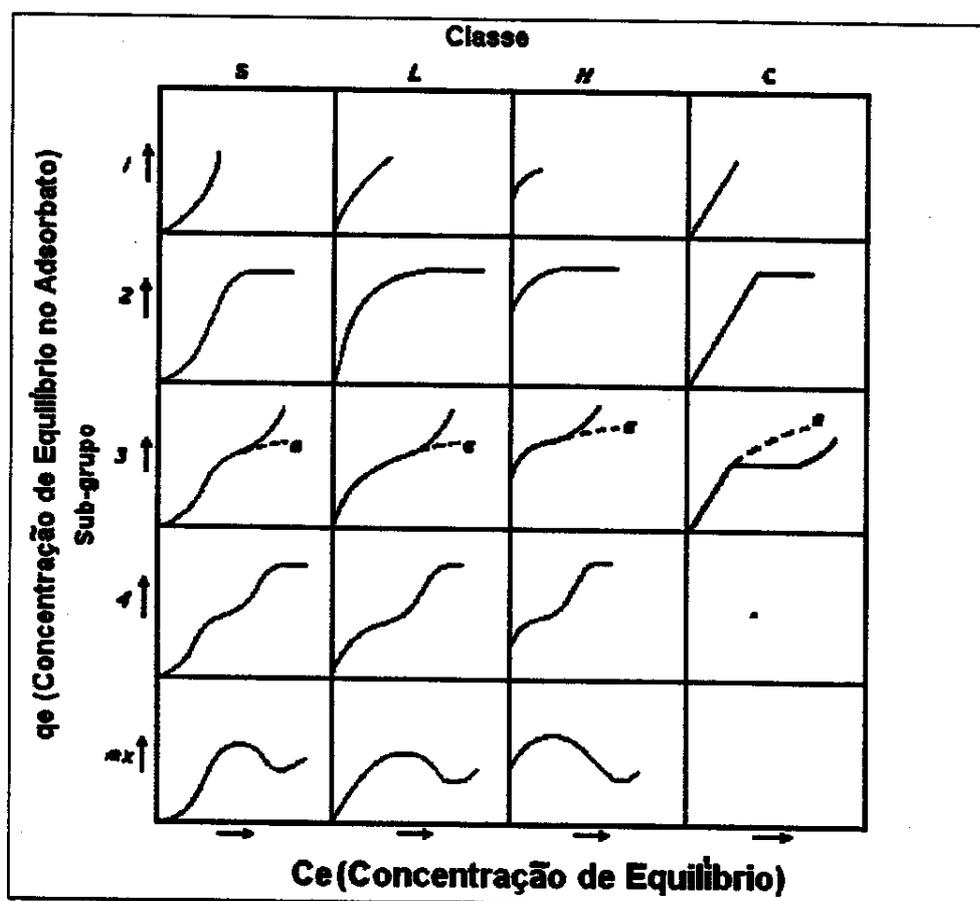


Figura 4.35: Sistema de classificação de isotermas, segundo Giles e col. [202].

Nas curvas do tipo H-2, o adsorbato interage com sítios específicos do sólido através de interações fortes, como por exemplo íon-íon. As espécies adsorvidas permanecem planas ou algumas vezes orientada verticalmente em relação à superfície, não havendo competições com o solvente. Tais isotermas apresentam um patamar que corresponde a uma monocamada do adsorbato.

A forma das isotermas obtida para a adsorção de R19 em HDL, confirma a proposta colocada, no qual os grupos sulfonatos e/ou sulfatos interagem com as cargas positivas residuais da superfície do sólido, onde ocorre uma troca iônica dos íons superficiais pelos ânions do corante e a interação é do tipo iônica (forças coulômbicas). Com o aumento da concentração do corante na solução, os sítios de interação são totalmente preenchidos, ocorrendo uma saturação, e assim, não é mais observado aumento na quantidade do corante removido, justificando o patamar observado nas isotermas.

Outra possibilidade para a remoção do corante seria através da troca iônica dos nitratos interlamelares por íons do R19, desta maneira, haveria uma concorrência entre a adsorção na superfície externa e na superfície interna. O patamar observado seria devido ao fato de que o tempo de equilíbrio não fôra suficiente para que uma quantidade maior do R19 fosse trocado. Através dos difratogramas de raios X (Fig.4.36), do último ponto da curva (maior concentração), pode-se observar que, provavelmente, o corante não se encontra na região interlamelar dos HDL, porque o padrão do DRX é diferente daquele obtido para os compostos de troca iônica (Fig. 4.12). Além disso, é observado uma retração na distância interlamelar, mostrando que ocorre uma troca parcial de nitrato interlamelar por carbonato, pois não utilizou-se atmosfera inerte na realização destes experimentos.

Através do perfil do pico de difração do composto obtido da interação do R19 com MgAl/02 (Fig. 4.36b), que apresenta-se largo e com intensidade menor do que a matriz original, pode-se propor que nitrato e carbonato estão presentes na região interlamelar e que há uma diminuição da ordem no HDL à longa e média distância. Uma vez que o carbonato encontra-se presente na região interlamelar, a troca iônica é dificultada, pois tal ânion estabiliza adicionalmente a estrutura com sua alta densidade de carga, isto é: a entalpia de intercalação torna-se muito elevada [63]. Portanto, a possibilidade no R19 encontrar-se no espaço interlamelar é descartada. Todo o corante removido deve estar na superfície externa do HDL, formando uma monocamada. Desta maneira, o modelo de Langmuir pode ser aplicado nestas isotermas.

A equação clássica de Langmuir é dada pela Equação 4.3 [35],

$$q_e = (q_{max} \cdot a \cdot C_e) / (1 + a \cdot C_e) \quad (4.3)$$

a forma linear da Equação 4.3 é dada pela Equação 4.4:

$$C_e/q_e = 1/K_L + (a/K_L)C_e \quad (4.4)$$

onde K_L (que representa $q_{max} \cdot a$) e a são constantes da isoterma para uma dada combinação soluto/solvente e q_{max} é uma medida relativa da capacidade de adsorção do adsorvente. O valor de q_{max} é de grande importância para a avaliação do adsorvente.

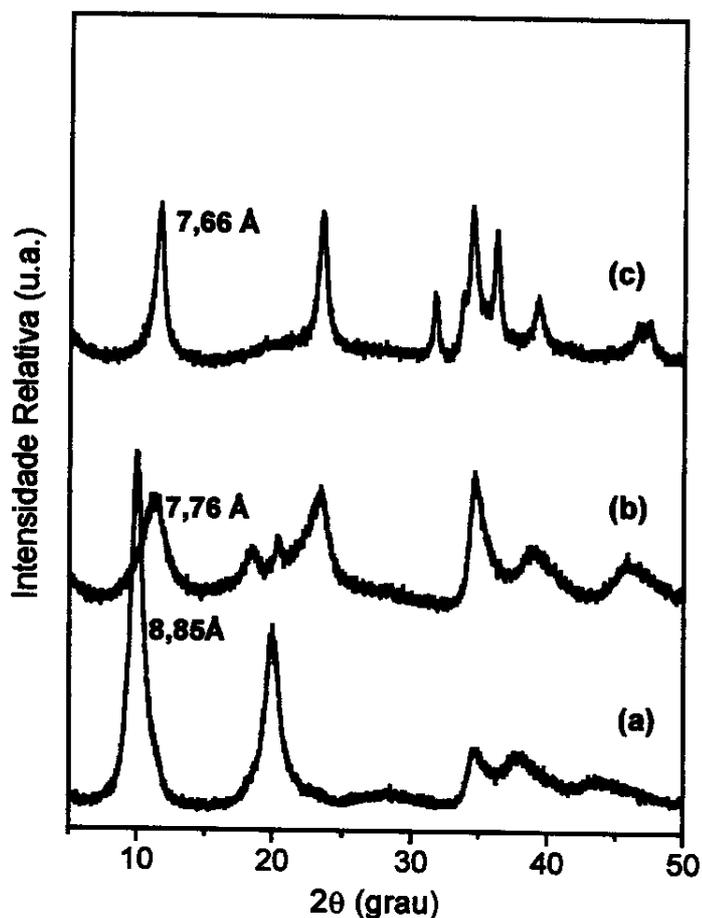


Figura 4.36: DRX dos pontos de maior concentração de R19 nas isotermas: (a) MgAl/02, (b) MgAl/02 em contato com R19 (concentração inicial de 500 mg/L), (c) ZnAl/02 em contato com R19 (concentração inicial de 230 mg/L).

Para verificar a característica da isoterma de Langmuir pode-se utilizar o fator adimensional de separação R_L [203], definido pela Equação 4.5,

$$R_L = 1/(1 + a.C_0) \quad (4.5)$$

onde C_0 é a maior concentração inicial (mg/L). O valor de R_L indica a forma da isoterma se não-favorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

A curva obtida pela aplicação da forma linear da Equação de Langmuir nas isotermas de MgAl/02 e ZnAl/02 com R19 são mostradas nas Figs. 4.37 e 4.38, o qual possibilitou os cálculos das constantes das isotermas (K_L e a), a capacidade máxima de

remoção (q_{max}) e o fator R_L , cujo valores são mostrados na Tab.4.13. Na Tabela também é mostrado o coeficiente de correlação das curvas (r^2).

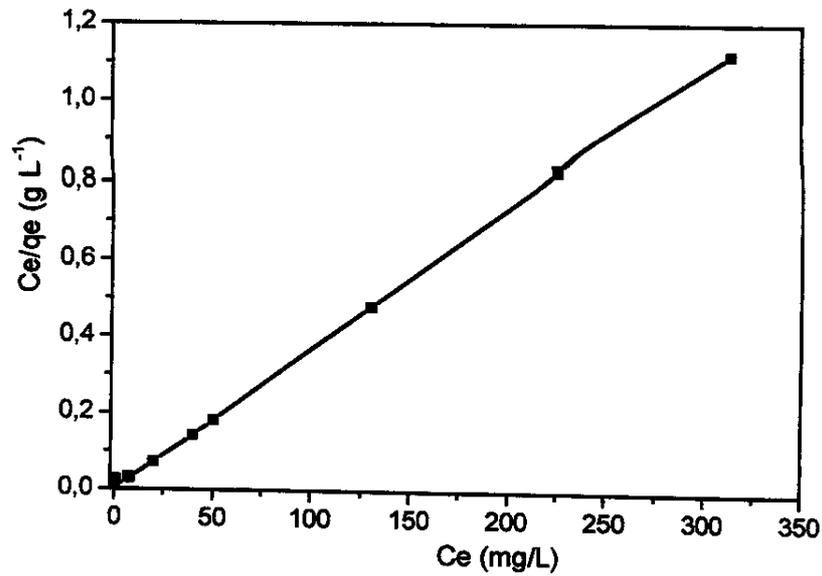


Figura 4.37: Isoterma de Langmuir para a adsorção de R19 em MgAl/02.

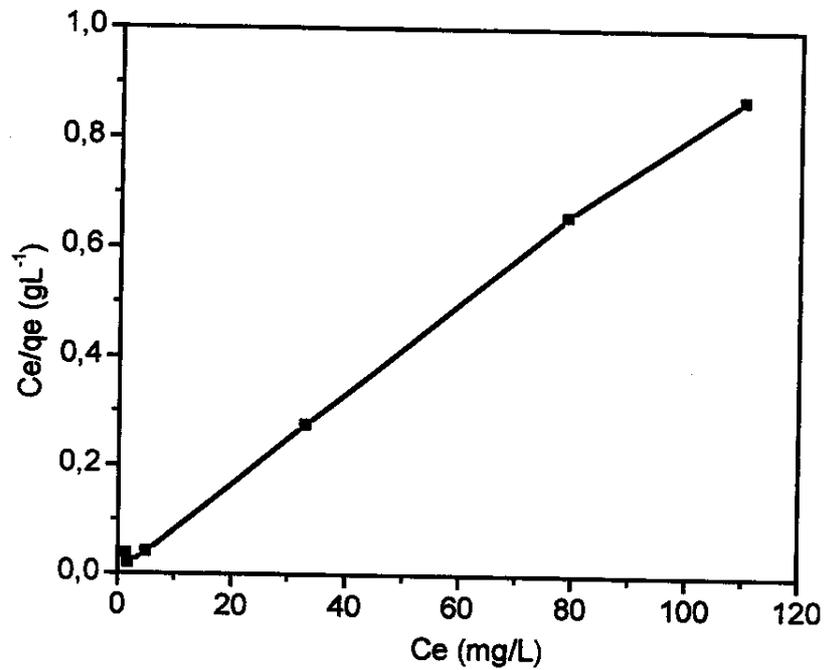


Figura 4.38: Isoterma de Langmuir para a adsorção de R19 em ZnAl/02.

Tabela 4.13: Parâmetros de Langmuir e R_L para a adsorção de R19 em HDL

Matriz	a (L/mg)	K_L (L/g)	r^2	q_{max} (mg/g)	R_L
MgAl/02	0,715	198,8	0,999	278,0	$2,8 \cdot 10^{-3}$
ZnAl/02	0,630	79,3	0,998	125,9	$6,8 \cdot 10^{-3}$

Através dos valores do coeficiente de correlação (Tab.4.13) é verificado que os sistemas estudados nesta Tese seguem o modelo de Langmuir. O fator R_L mostrou que a adsorção é extremamente favorável ($R_L \ll 1$), tendendo a uma adsorção irreversível ($R_L = 0$)

O valor de q_{max} foi maior para MgAl/02 do que para ZnAl/02 (Tab.4.13) (estes valores coincidem com os patamares das isotermas). Uma explicação para tal fato, seria devido à densidade de carga permanente superficial na matriz de magnésio ($Mg^{2+}/Al^{3+} = 2,0$) ser maior do que na matriz de zinco ($Zn^{2+}/Al^{3+} = 2,5$), logo a quantidade de corante aniônico removida seria maior. Ou ainda, e esta parece a explicação mais lógica, pode existir uma relação diferente nas duas matrizes, para a variação da carga superficial (carga variável) com o pH, mostrado a influência do M^{II} nas propriedades superficiais. Para conclusões mais precisas são necessários estudos sistemáticos da variação da quantidade de corante removida com o pH e medidas de pH_{pzc} . Vale comentar, que o q_{max} obtido não representa a massa real de corante adsorvida, pois a pureza do corante R19 foi desconsiderada, uma vez que tal especificação não foi obtida junto ao fornecedor.

Os resultados de q_{max} indicam que o material de zinco pode não apresentar bom desempenho na remoção de corantes em pH mais elevados ($pH > 7$), pois a tendência é a carga superficial diminuir com o aumento do pH e, conseqüentemente, a massa de corante removida também diminuiu.

Seria interessante uma comparação da capacidade de remoção dos HDL com outros adsorventes descritos na literatura, mas a falta de dados da adsorção de R19 assim não possibilitou. A avaliação do HDL será feita diretamente com a amostra real do efluente têxtil.

4.5 – Tratamento do Efluente Utilizando Hidróxido Duplo Lamelar

O efluente têxtil utilizado apresenta alto nível de coloração e alta demanda química de oxigênio (DQO), como pode ser verificado na Tab.3.1. Sólidos suspensos também fazem parte do resíduo têxtil, porém o principal objetivo desta Tese foi a remoção da coloração. Desta maneira, os sólidos foram retirados do efluente para a realização dos testes de avaliação, através de um processo de centrifugação.

O pH do efluente foi mantido em 10,5, mesmo tendo conhecimento da redução da carga positiva superficial dos HDL com o aumento do pH, pois é de interesse realizar o menor número possível de operações no processo de tratamento. Como já comentado, em pH elevado a integridade da matriz é mantida (baixa dissolução), evitando que os metais da camada tipo brucita sejam transferidos para a água residual final.

Testes prévios mostraram que a matriz ZnAl/02 apresenta baixo potencial de redução da cor para a amostra do efluente avaliada, quando comparado com a matriz MgAl/02, (Fig. 4.39, onde as condições experimentais foram iguais para as duas matrizes). Não foi observado mudanças na coloração após 30 horas de contato do efluente com os adsorventes.

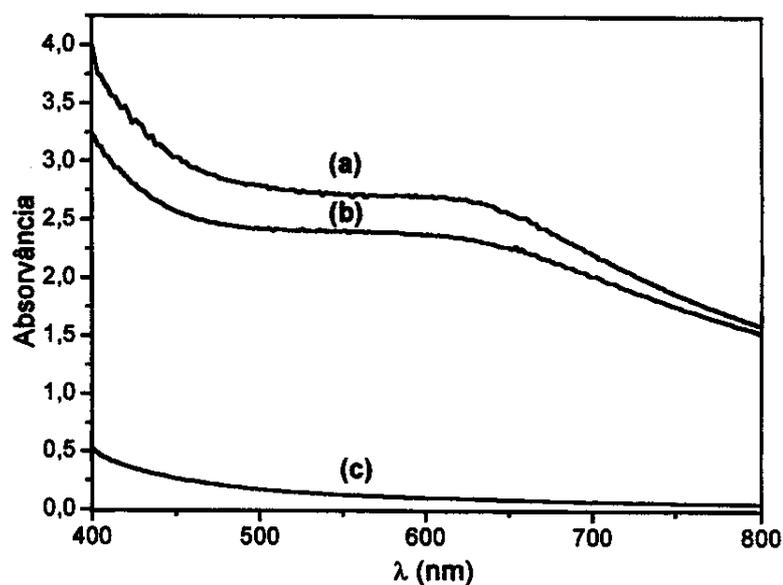


Figura 4.39: Estudo comparativo utilizando 250 mg das matrizes MgAl/02 e ZnAl/02 em 20 mL do efluente, por 30 horas: (a) efluente têxtil sem tratamento, (b) efluente tratado com ZnAl/02 e (c) efluente tratado com MgAl/02.

A tendência observada neste experimento prévio com o efluente, também foi verificada nos compostos de intercalação *via* troca iônica e na quantidade máxima de corante (q_{max}) adsorvida na superfície externa, revelando que a matriz MgAl/02 foi superior, com relação à remoção de corante aniônico, à matriz ZnAl/02. Em função destes resultados, optou-se pela utilização de somente a matriz MgAl/02 no tratamento do efluente.

A avaliação da remoção da cor foi realizada e em quatro comprimentos de onda diferentes (450, 550, 650 e 750 nm), para verificar a ocorrência de seletividade em relação a adsorção e/ou intercalação para determinadas espécies químicas presente no efluente, ou se a redução de coloração é uniforme para a amostra do efluente coletada.

A Fig. 4.40 apresenta a evolução de remoção da cor (expresso em termos da eficiência) com o tempo, para a otimização da massa da matriz MgAl/02.

Existe uma forte dependência da eficiência de redução da cor em relação a massa da matriz utilizada no tratamento. A melhor condição de descoloração foi aquela utilizando 500 mg da matriz MgAl/02 (MgEF500), onde observou-se eficiência acima de 98 % para todos os comprimentos de onda, em um tempo de apenas seis horas. A seqüência da eficiência obtida nos experimentos de otimização da massa foi: 500 > 250 > 100 mg.

A Fig. 4.41 apresenta uma foto do efluente bruto e tratado com MgAl/02 por seis horas na proporção de 40 mL/g.

A redução da cor foi praticamente uniforme para todos os comprimentos de onda. Novamente é observado uma forte redução da cor na primeira hora de contato da matriz com o efluente colorido, sugerindo que a superfície externa contribui em muito para a redução da coloração.

A Fig. 4.42 apresenta uma comparação do DRX da amostra MgEF500 (500 mg da matriz em 20 mL do efluente) com MgAl/02 e [Mg-Al-CO₃].

O difratograma de MgEF500 (Fig. 4.42c) mostra que a estrutura lamelar é mantida após o tratamento do efluente, mas ocorre uma redução na distância interlamelar em relação a matriz de partida (Fig. 4.42a). A nova distância interlamelar de 7,70 Å é concordante com a existência de carbonato na região interlamelar (Fig. 4.42b). Desta maneira, o processo de descoloração do efluente é, provavelmente, a adsorção na superfície externa, tirando proveito da troca iônica na superfície do HDL, entre os íons que compensam as cargas

permanentes e variáveis e os ânions dos corantes presente no efluente. A interação deve ser através dos grupos sulfonatos do corante, como foi verificado nas isotermas de adsorção.

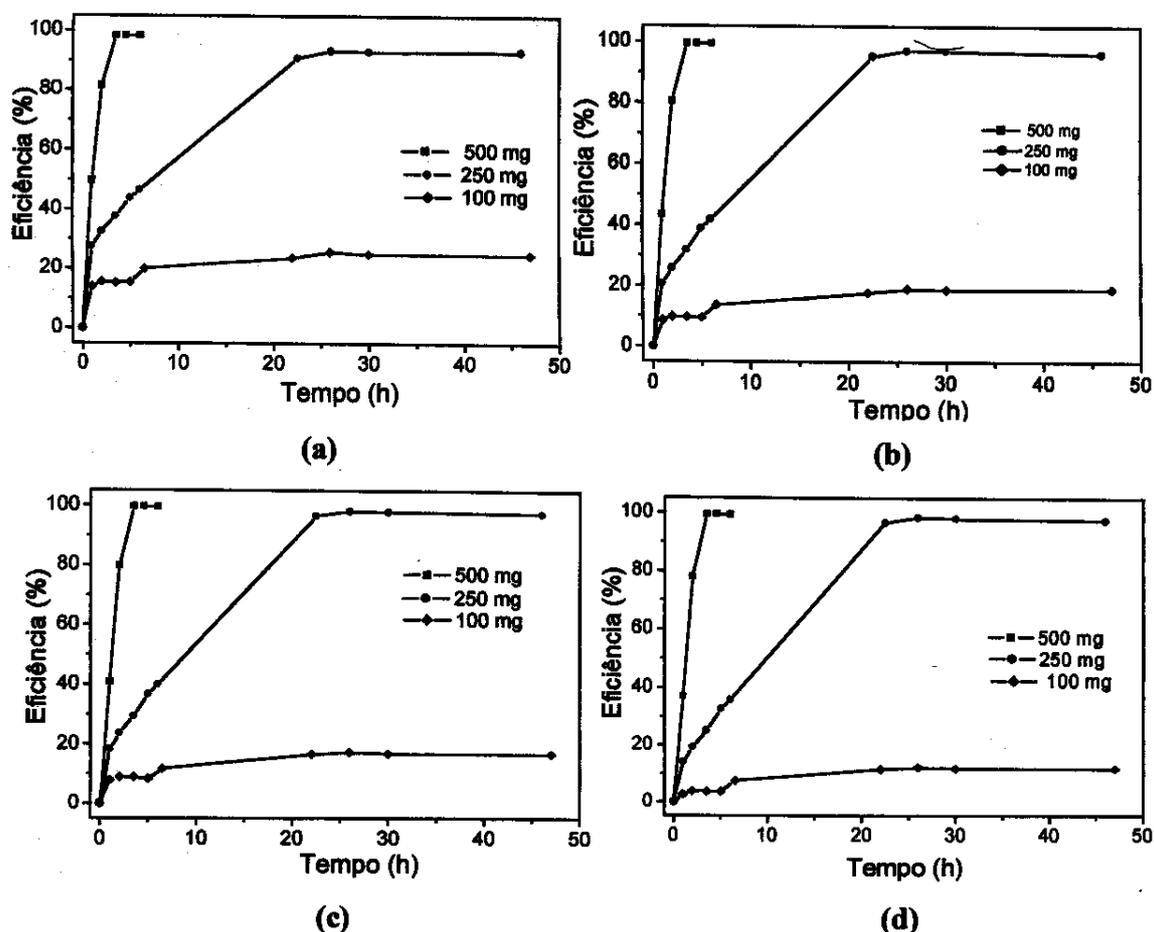


Figura 4.40: Eficiência de remoção da cor do efluente têxtil (20 mL), utilizando massas variáveis da matriz MgAl/02: (a) $\lambda = 450$ nm, (b) 550 nm, (c) 650 nm e (d) 750 nm.

O mesmo mecanismo foi observado para MgEF100 e MgEF250. O carbonato na região interlamelar foi confirmado pela espectroscopia infravermelho (Fig. 4.43 e 4.44).

A banda com máximo em 1364 cm^{-1} e um ombro em 1400 cm^{-1} (Fig. 4.43c) foi atribuída ao modo ν_3 do carbonato (estiramento assimétrico), ao passo que as bandas em 870 cm^{-1} e 665 cm^{-1} (Fig. 4.44c) aos modos ν_2 (deformação fora do plano) e ν_4 (deformação no plano), respectivamente. Ainda na Fig. 4.44c, observa-se uma banda forte centrada em

1112 cm^{-1} e uma banda fraca em 1020 cm^{-1} que foram atribuídas aos modos ν_{as} e ν_{s} dos grupos sulfonatos do corante adsorvido.

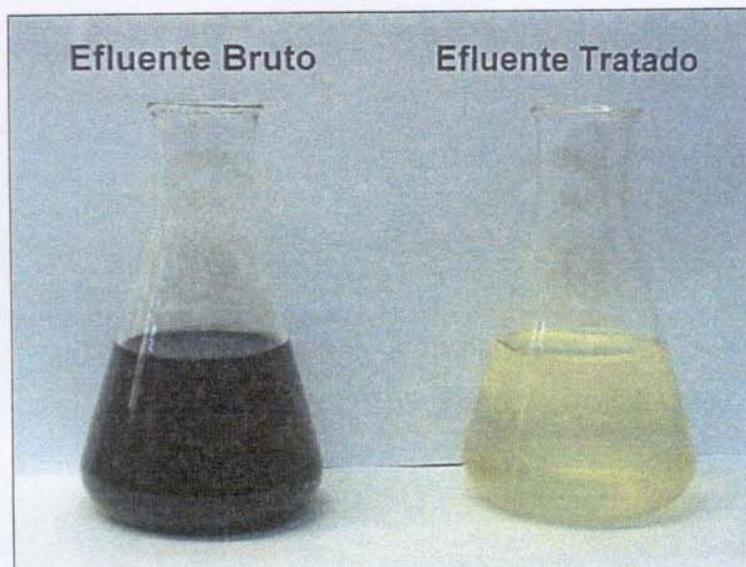


Figura 4.41: Foto do efluente bruto e tratado com $\text{MgAl}/02$, por seis horas (40 mL/g).

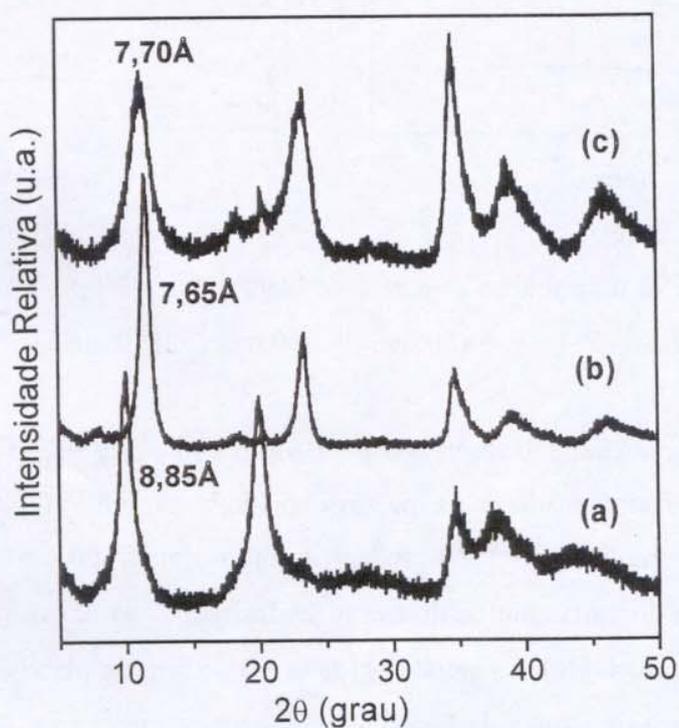


Figura 4.42: DRX de (a) $\text{MgAl}/02$, (b) $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ e (c) MgEF500 .

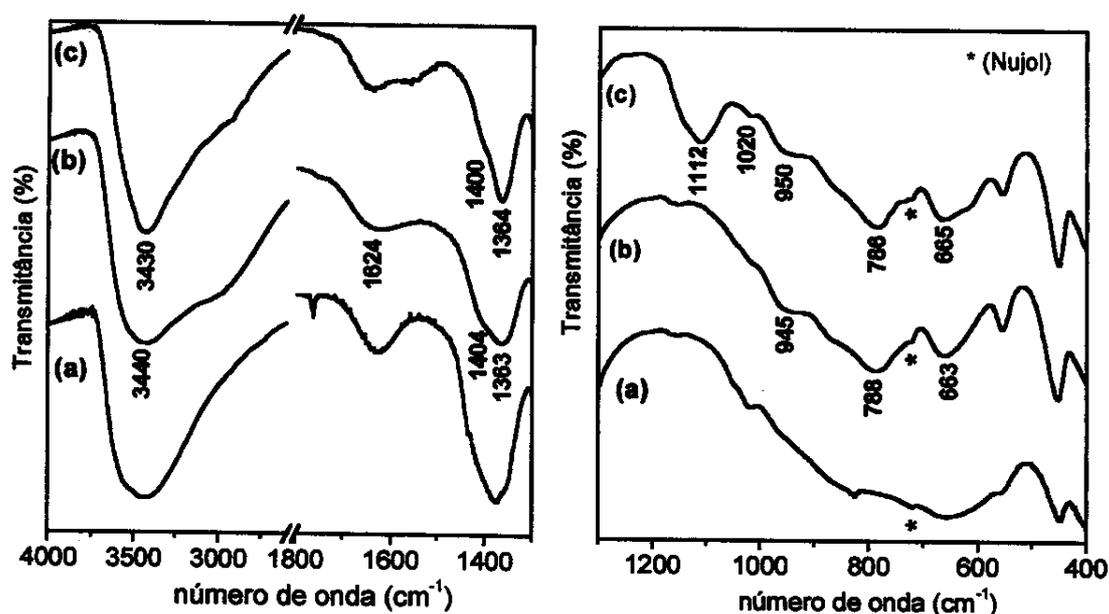


Figura 4.43: FTIR de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃] e (c) MgEF500, na região de 4000-1300 cm⁻¹.

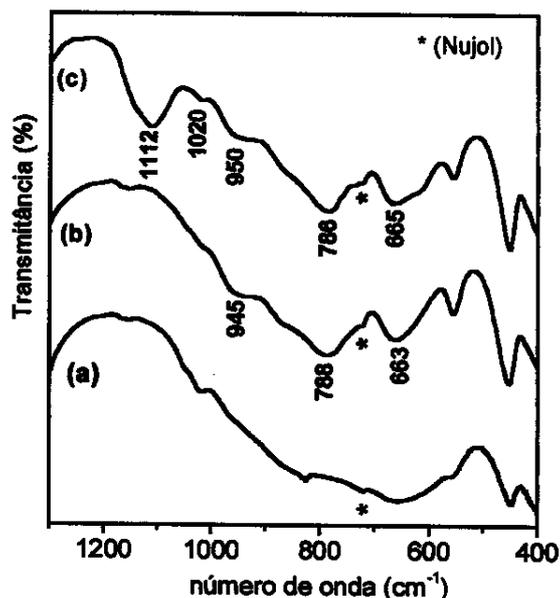


Figura 4.44: FTIR de (a) MgAl/02, (b) [Mg-Al-CO₃] e (c) MgEF500, na região de 1300-400 cm⁻¹.

Estes resultados sugerem que a região interlamelar do HDL não contribui para a descoloração do efluente, no sentido que, provavelmente, não acomoda ânions do corante em seu interior. Com tal observação, uma explicação plausível, para a diferença do comportamento na descoloração entre as matrizes de zinco e magnésio pode ser dada.

Primeiramente, a carga positiva residual na superfície, advinda da substituição isomórfica, na matriz de magnésio seria superior a da matriz de zinco, porque a razão M^{II}/Al^{3+} , na primeira, é menor. E segundo, a carga superficial variável, e logicamente o pH_{pcz} , depende das propriedades e composição do HDL. Por exemplo, o HDL formado por Mg^{2+} e Al^{3+} apresenta pH_{pcz} em torno de 12. O pH_{pcz} dos hidróxidos separados são de 12,3 e 8,8 para o $Mg(OH)_2$ e o $Al(OH)_3$, respectivamente. Como nos compostos tipo hidrotalcita a quantidade de magnésio é maior, o valor do pH_{pcz} do HDL aproxima-se do valor do pH_{pcz} do hidróxido de magnésio [136]. O pH_{pcz} para o hidróxido de zinco é próximo de 10 [204]. Seguindo o raciocínio colocado acima, o pH_{pcz} do sistema [Zn-Al-NO₃] apresentaria valor próximo de 10, sendo este abaixo do pH do efluente, e assim, a carga superficial variável positiva deixaria de existir. Desta maneira, a quantidade de corante adsorvida neste sistema é bastante diminuída, como verificada experimentalmente e, provavelmente, devido a

interação dos grupos sulfonatos do corante com carga permanente superficial (advinda da substituição isomórfica).

Para comparação da eficiência na descoloração do efluente têxtil utilizando HDL, realizou-se um experimento utilizando carvão ativo como adsorvente nas mesmas condições de MgEF500 (proporção de 40 mL/g, volume do efluente por grama de adsorvente, e suspensão mantida sob agitação constante por seis horas). Verificou-se que a eficiência foi menor do que 50 % nos comprimentos de onda analisados (Fig. 4.45). O carvão ativo apresenta menor eficiência na região entre 700-800 nm, sendo que esta ficou abaixo de 30%. Desta maneira, o HDL apresenta vantagem com relação à descoloração sobre o carvão ativo, quando o tratamento é realizado em pH elevado.

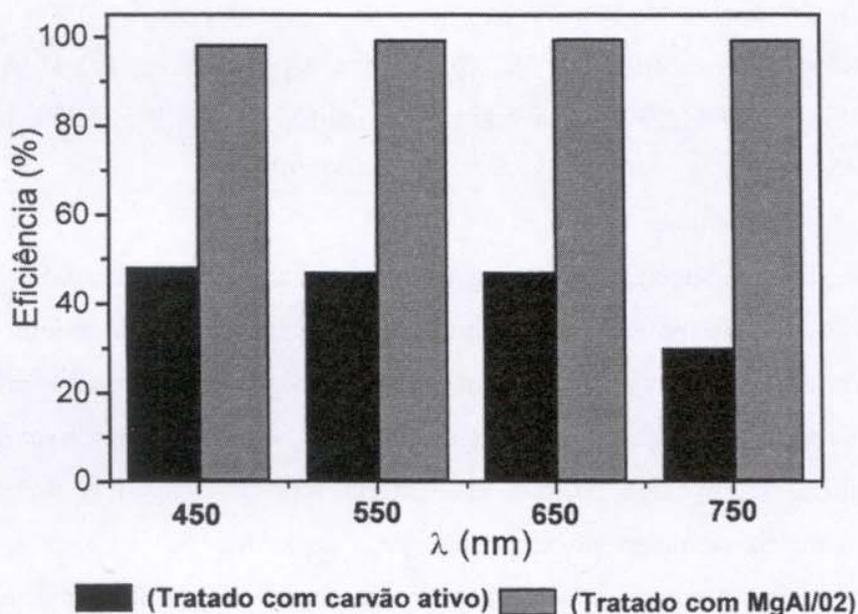


Figura 4.45: Comparação da eficiência de descoloração do efluente têxtil entre MgAl/02 e carvão ativo, nas mesmas condições experimentais (40 mL/g do pó, seis horas de agitação).

4.5.1 – Análise do Efluente Tratado

Após o tratamento do efluente utilizando MgAl/02 na proporção de 40 mL/g, algumas análises foram realizadas na solução residual final. Os resultados obtidos foram extremamente interessantes e são apresentados na Tab. 4.14. O pH sofre uma redução de

três unidades, passa de 10,5 para 7,5, aproximando do pH ótimo para descarte. O carbono orgânico total (TOC) sofre uma redução de 40 % e a demanda química de oxigênio (DQO) uma redução de 35%.

Tabela 4.14: Efluente bruto comparado com o efluente tratado pela matriz MgAl/02.

Variáveis	Efluente Têxtil	Efluente Tratado	% de Redução
pH	10,5	7,5	28,5
Abs. (450 nm)	3,298	0,067	98,2
Abs. (550 nm)	2,950	0,024	99,3
Abs. (650 nm)	2,761	0,017	99,5
Abs. (750 nm)	1,865	0,016	99,3
COT	2220 ppm	1326 ppm	40,0
CI	136 ppm	5,8 ppm	95,0
DQO	5766 mgO ₂ /L	3770 mgO ₂ /L	35,0

A diminuição do pH revela que a matriz não sofre dissolução durante o tratamento do efluente e que os íons OH⁻, remanescentes do processo de tingimento, ocupam o espaço interlamelar juntamente com o carbonato (confirmado por FTIR) e/ou são adsorvidos na superfície do HDL. Tal proposta pode ser confirmada pela diminuição da largura da banda (Fig. 4.43c) atribuída aos estiramentos OH, diminuindo a rede de ligações de hidrogênio no ambiente interlamelar.

Na determinação do TOC também foi determinado o carbono inorgânico (CI), para o qual verificou-se uma redução de 95 % em seu teor com relação ao efluente bruto. O carbono inorgânico encontra-se na forma de CO₃²⁻, provavelmente, devido à utilização de barrilha (Na₂CO₃) no processo de tingimento, e a redução em sua concentração é devido à troca de nitrato por carbonato na região interlamelar, confirmando os dados de DRX e FTIR.

A redução da DQO e TOC não foram suficientes para que o efluente tratado seja descartado nos rios ou a água final seja reutilizada no processo de tingimento, sendo esta última colocação muito interessante do ponto de vista econômico. Porém, estes são os primeiros experimentos de avaliação, e a possibilidade de uma segunda suspensão ou a

utilização do HDL como filtro (coluna) pode levar a resultados ainda melhores. Pode-se, adicionalmente, utilizar métodos combinados, por exemplo: adsorção combinada com um método capaz de promover a mineralização da matéria orgânica restante. A utilização de métodos combinados, tais como fotocatalise-ozonização [205], apresentaram melhores resultados no tratamento de efluentes do que cada um deles em separados, com relação a TOC, descoloração e toxicidade.

4.5.2 – Reciclagem da matriz MgAl₂O₃

É de interesse avaliar quantos ciclos poderão ser realizados com o HDL utilizado no tratamento do efluente, na proposta de evitar a poluição secundária e realizar a reciclagem do adsorvente.

Para a reciclagem utilizou-se MgEF500 como amostra de partida. A temperatura de decomposição térmica do corante foi obtida através de análise termogravimétrica em ar sintético (Fig. 4.46), onde verificou-se um patamar com início em 650 °C. Em temperaturas superiores, ainda, ocorre uma pequena perda de massa de aproximadamente 2% até 950 °C. Nesta temperatura o espinelio pode ser formado e, como colocado anteriormente, tal estrutura é irreversível. Portanto, a temperatura de decomposição térmica escolhida foi de 650 °C.

Foi considerado um ciclo quando as seguintes etapas foram concluídas:

HDL/Efluente → Decomposição Térmica → Reconstrução (HDL/Efluente)

A avaliação da massa de óxido necessária para uma descoloração razoável do efluente, óxido obtido pela decomposição do HDL contendo o corante adsorvido, foi realizada com base no Mg500. A Fig. 4.47 apresenta a eficiência de descoloração utilizando 100 mg do óxido misto para 20 mL do efluente. Novamente é observado uma forte redução da coloração nas primeiras horas de contato, sendo que acima de cinco horas ocorre uma pequena variação na cor do efluente. Com tal massa de partida foi possível uma descoloração acima de 93 % para todos os comprimentos de onda. Desta maneira, na reciclagem a massa de partida do óxido (obtido pela decomposição de MgEF500) foi de 100

mg, porém para garantir que todo o material de partida fosse convertido para HDL, o tempo de reação foi maior (24 horas), pois os experimentos de reconstrução mostraram que tal processo é mais lento para os óxidos obtidos a partir dos compostos contendo corante adsorvido e intercalado.

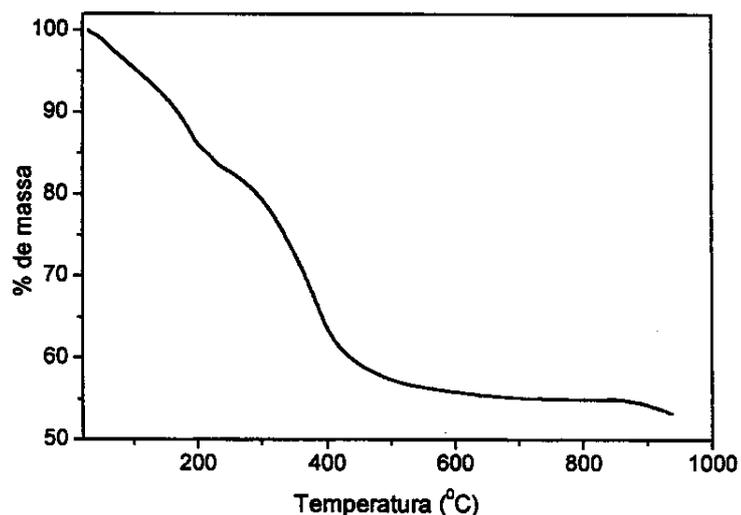


Figura 4.46: Curva TG de MgEF500.

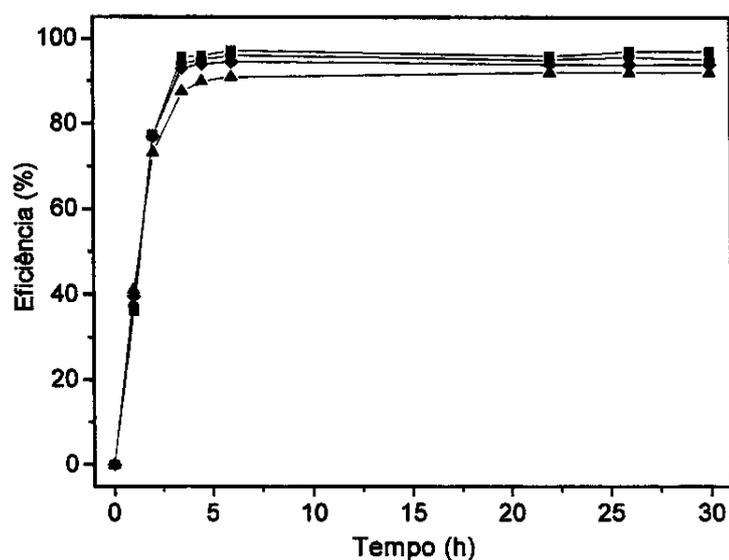


Figura 4.47: Eficiência de descoloração do efluente utilizando Mg500: -▲- ($\lambda = 450$ nm), -◆- ($\lambda = 550$ nm), -●- ($\lambda = 650$ nm) e -■- (750 nm).

Foi possível a realização de no mínimo cinco ciclos de decomposição/reconstrução com o HDL contendo Mg e Al como metais. A perda do adsorvente está entre 5-8 % em cada ciclo, sendo este valor menor do que a perda resultante da reciclagem do carvão ativo, entre 10-15% [13].

Os difratogramas dos sistemas envolvidos em cada ciclo são mostrados nas Figs. 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52.

Na decomposição de MgEF500 observa-se claramente a formação do óxido misto de magnésio e alumínio (Fig.4.48b), caracterizado pelos dois picos largos centrados em $35,5$ e $43,5^\circ$ (2θ), como foi obtido para o HDL contendo carbonato na região interlamelar submetido ao tratamento térmico a 500°C . A estrutura lamelar é destruída na decomposição térmica, pois não é mais observado a reflexão característica do empilhamento lamelar na direção c ($2\theta = 11,5^\circ$). Portanto, a presença do carbonato na região interlamelar favorece a formação do óxido misto, sendo este fato favorável para reconstrução lamelar (tempo de reação menor).

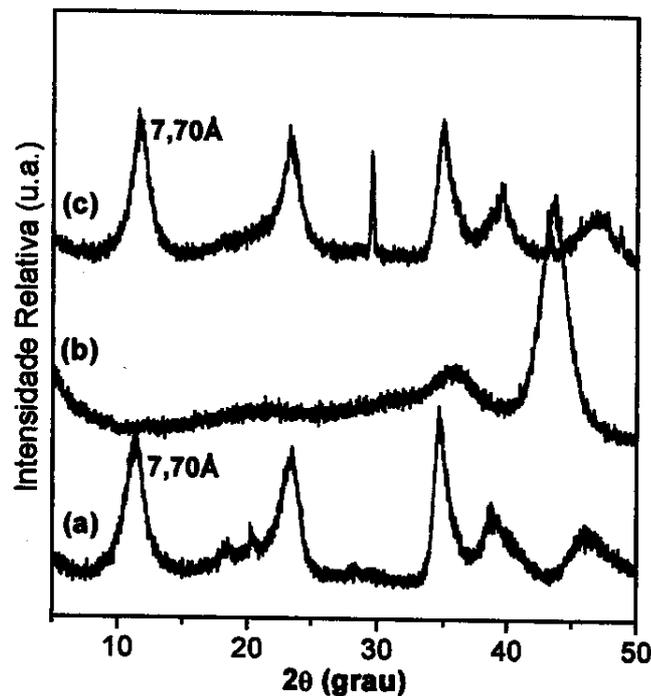


Figura 4.48: DRX dos sistemas envolvidos no primeiro ciclo (a) MgEF500, (b) MgE500 tratado termicamente a 650°C e (c) HDL reconstruído.

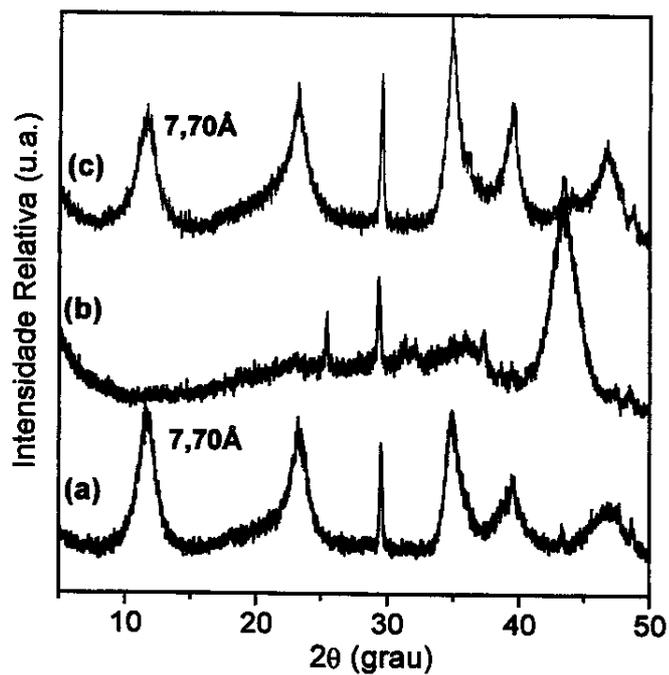


Figura 4.49: DRX dos sistemas envolvidos no segundo ciclo (a) HDL reconstruído no primeiro ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído.

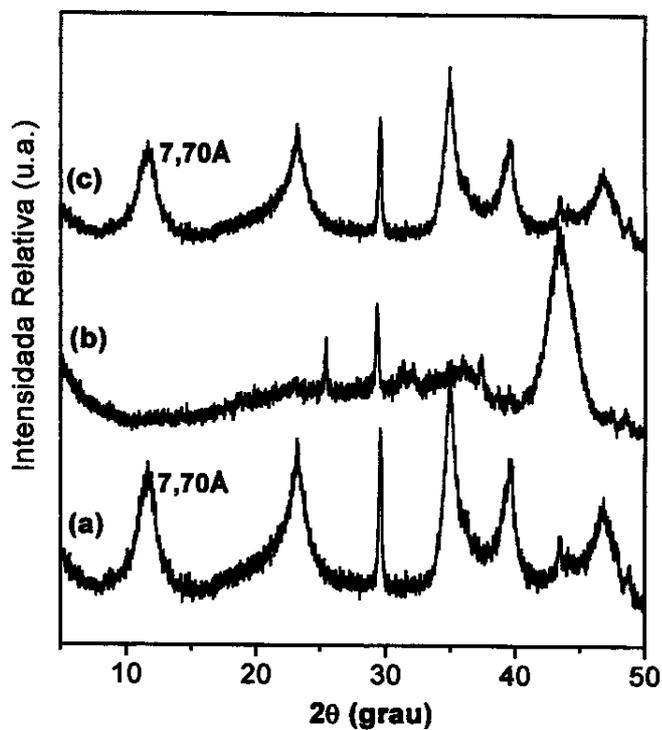


Figura 4.50: DRX dos sistemas envolvidos no terceiro ciclo (a) HDL reconstruído no segundo ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído.

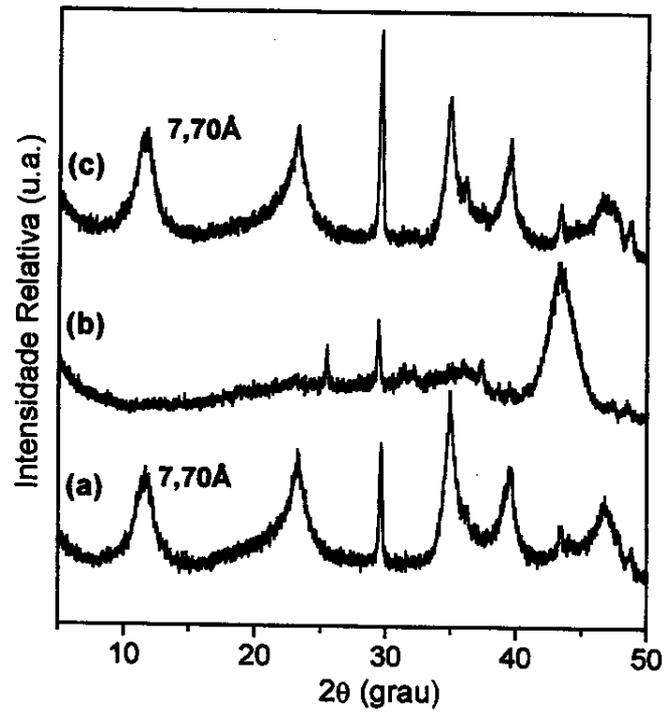


Figura 4.51: DRX dos sistemas envolvidos no quarto ciclo: (a) HDL reconstruído no terceiro ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído.

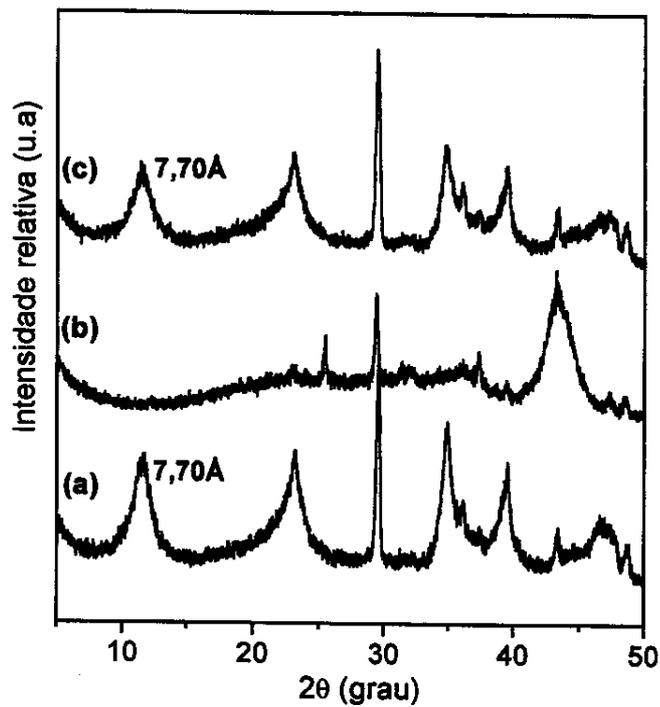


Figura 4.52: DRX dos sistemas envolvidos no quinto ciclo: (a) HDL reconstruído no quarto ciclo, (b) tratado termicamente a 650 °C e (c) HDL reconstruído.

A Fig. 4.48c mostra que quando o óxido misto, obtido pela decomposição do HDL contendo o corante do efluente adsorvido, foi colocado novamente no efluente, a reconstrução da estrutura lamelar é observada. A distância interlamelar obtida (7,70 Å) é coerente com a presença de carbonato e íons hidroxila na região interlamelar.

Em todos os ciclos realizados ocorre uma grande descoloração do efluente (Tab.4.15), sendo que o corante, novamente, foi adsorvido na superfície externa do HDL.

Tabela 4.15: Eficiência de descoloração do efluente têxtil em cada ciclo de decomposição/reconstrução

Ciclos	Eficiência (%) ($\lambda=450\text{nm}$)	Eficiência (%) ($\lambda=550\text{nm}$)	Eficiência (%) ($\lambda=650\text{nm}$)	Eficiência (%) ($\lambda=750\text{nm}$)
Primeiro	95	96	98	97
Segundo	95	97	98	99
Terceiro	92	94	95	95
Quarto	95	96	98	97
Quinto	94	95	97	98

Nos produtos de reconstrução de todos os ciclos, aparece no DRX um pico centrado em $29,5^{\circ}$ (2θ), que também está presente nos produtos de decomposição e tal fase permanece não identificada. O importante é que ela não influencia na descoloração do efluente (Tab. 4.15). Em todos os produtos de reconstrução também é observado que não ocorre a transformação total do óxido misto para HDL, pois ainda é verificado um pico de baixa intensidade em $43,5^{\circ}$ (2θ). Pelo difratograma do HDL obtido no último ciclo (Fig. 4.52c), ainda será possível realizar mais ciclos com a matriz de partida, porém, é observado que a cada ciclo as reflexões de maior ordem do HDL formado são menos definidas, embora, tal fato não tenha influenciado na descoloração (quando mantido a razão massa do óxido/volume do efluente).

Para confirmar que os óxidos obtidos na decomposição térmica são importantes no processo de reconstrução, aumentando a velocidade das reações e que tais fases são metaestáveis, também foi realizado um experimento no qual utilizou-se os óxidos de

alumínio e magnésio individuais (razão $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$). O difratograma da mistura após 24 horas de contato com o efluente é mostrado na Fig.4.53.

É observado que estrutura lamelar não é formada, e a reflexão dominante ($2\theta = 43^\circ$) no DRX pode ser atribuída ao MgO [200]. O descoloração do efluente utilizando tal mistura de óxidos como adsorvente ficou em torno de 15 % para todos os comprimentos de onda analisados. Desta maneira, o produto de decomposição do HDL, contendo corante intercalado ou corante adsorvido, é fundamental para que estes materiais apresentem a propriedade de reconstrução lamelar.

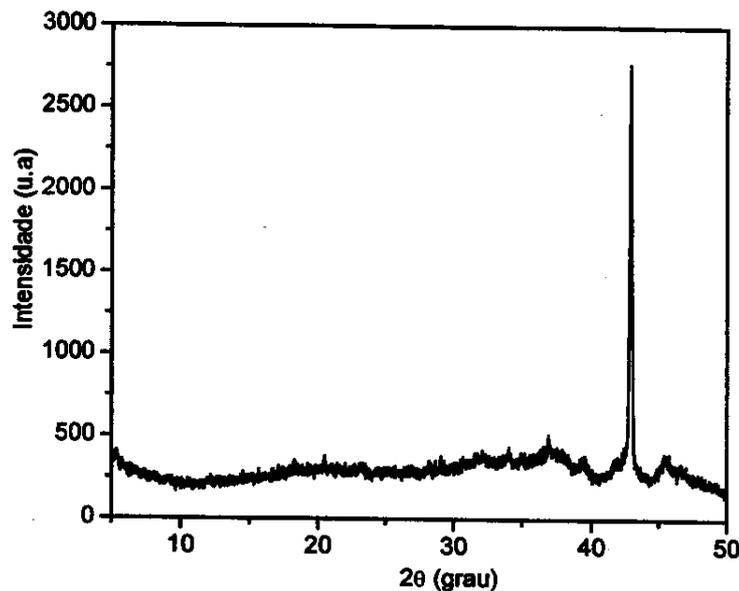


Figura 4.53: DRX da mistura de óxido de alumínio e óxido de magnésio em contato por 24 horas com o efluente.

Com os resultados acima, tanto o HDL como seus produtos de decomposição, mostraram bom desempenho na descoloração do efluente têxtil. Vale comentar mais uma vez, sobre a necessidade de um estudo sobre os produtos gasosos formados na decomposição térmica dos corantes, e assim, avaliar se tais produtos podem ser lançados na atmosfera.

Capítulo 5

Conclusões

Materiais porosos bidimensionais (HDL), à base de M^{2+} e Al^{3+} , foram sintetizados e apresentam alta afinidade por corantes aniônicos, seja através da intercalação ou da adsorção sobre sua superfície externa. Os materiais sintetizados apresentaram razão M^{II}/Al^{3+} próxima de 2, o que lhes confere uma alta capacidade de troca iônica, semelhante as resinas orgânicas.

Através do tratamento de envelhecimento dos precipitados precursores das matrizes de HDL, não foi possível obter materiais com alta ordem à longa e média distância, mas ocorreu um ordenamento a curtas distâncias dos íons nitratos na região interlamelar. O método de coprecipitação em pH variável seguido do tratamento de envelhecimento, não produziu materiais com áreas superficiais específicas elevadas.

Os compostos de intercalação, *via* troca iônica, com R19 foram obtidos tanto para as matrizes contendo magnésio como para aquelas contendo zinco, mas para o R195, provavelmente, ocorreu somente adsorção na superfície externa. A massa de R19 sorvida, calculada com base no teor de carbono no composto de intercalação, foi relativamente alta. Os diferentes nitratos não influenciaram decisivamente na quantidade de corante intercalado, pois para um mesmo sistema, os teores de carbono são próximos. O que realmente influencia na quantidade de corante sorvido é a capacidade de troca iônica inicial.

O corante R19 também foi intercalado nos HDL fazendo-se uso do “efeito memória” (reconstrução lamelar) apresentado por estas argilas aniônicas. A reconstrução lamelar utilizando o óxido misto, formado na decomposição do HDL contendo carbonato, foi rápida e ocorre através de um mecanismo de dissolução-reprecipitação.

O HDL contendo corante intercalado e adsorvido pode ser recuperado, através de uma etapa de decomposição térmica para eliminar o corante, onde foram formados sulfatos e óxidos dos metais individuais. Entretanto, o tempo da reação de reconstrução foi maior, confirmando que a formação dos óxidos mistos não é pré-requisito para a reconstrução lamelar, sendo o mecanismo de reconstrução do tipo dissolução-reprecipitação.

Os óxidos mistos obtidos pela decomposição dos HDL, contendo carbonato, apresentam um grande potencial para a remoção de corantes em meio aquoso, uma vez que os teores de carbono foram maiores para estes compostos de intercalação do que para aqueles obtidos *via* troca iônica.

O corante R19 apresenta uma alta afinidade com a superfície externa dos HDL, devido à interação eletrostática de seus grupos sulfato e sulfonato com as cargas positivas permanentes e variáveis na superfície do sólido. A adsorção segue o modelo de Langmuir, e foi extremamente favorável, possibilitando cálculos da capacidade máxima de adsorção. A matriz contendo magnésio apresenta maior capacidade de remoção através da adsorção na superfície externa. Adsorção é muito rápida, mostrando que para soluções diluídas o material apresenta alta eficiência, dispensando o uso de elevados tempos para o equilíbrio.

A matriz de magnésio apresentou desempenho superior à matriz de zinco no tratamento do efluente real.

O efluente foi fortemente descolorido quando tratado com HDL do sistema [Mg-Al-NO₃] (eficiência acima de 98%). A redução da cor foi devido à adsorção do corante na superfície externa do HDL. Os íons nitrato, da região interlamelar, foram trocados por carbonato e íons hidroxilas. Também houve uma redução de 40 % do carbono orgânico total e 35% da demanda química de oxigênio. Em termos da descoloração o HDL apresentou melhor eficiência do que carvão ativo comercial utilizado em laboratório.

Foi possível a realização da reciclagem do HDL utilizado no tratamento do efluente, evitando a poluição secundária e recuperando o adsorvente. Realizou-se cinco ciclos de adsorção/decomposição térmica sem ocorrer a "saturação" do sistema, mostrando que o material pode ser utilizado em um número maior de reconstruções. A eficiência de descoloração foi mantida em todos os ciclos, para uma razão constante da massa de adsorvente/volume do efluente. A perda de massa em cada ciclo ficou entre 5-8%.

Em suma, o HDL do sistema [Mg-Al-NO₃] apresenta-se como uma alternativa viável para tratamentos de efluentes, podendo alternativamente ser usado em conjunto com outros métodos de tratamento.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

Pode-se propor as seguintes etapas para a continuidade do tema:

- (i) Determinar o pH_{pcz} das matrizes MgAl/02 e ZnAl/02 ;
- (ii) Estudar por ^{27}Al MAS-NMR o comportamento do alumínio no processo de intercalação e verificar se ocorre modificações no ambiente químico do alumínio devido ao fato do R19 interagir pelas duas pontas com as camadas tipo brucita.
- (iii) Identificar os principais produtos gasosos formados na decomposição térmica do corante adsorvido, durante o tratamento do efluente, na etapa de reciclagem da matriz porosa, *via* espectrometria de massa;
- (iv) Utilizar o HDL como filtros (colunas) no tratamento do efluente;
- (v) Avaliar a dissolução da camada tipo brucita no tratamento do efluente e, conseqüentemente, avaliar a variação da capacidade de troca iônica em cada ciclo de reconstrução lamelar;
- (vi) Modificar o HDL com surfactantes, aumentando a hidrofobicidade do material, para remover outras espécies orgânicas presente da água residual final do efluente tratado;

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- 1) A. Veiga, B. Moherdaui, *Veja*, ano 34, 4, 80 (2001).
- 2) M. R. Furtado, *Química e Derivados*, setembro, 10 (1996).
- 3) H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2nd ed., V. C. H. Publishers, New York, (1991).
- 4) C. C. I. Guratini, M. Valnice, B. Zanoni, *Quím. Nova*, 23, 71 (2000).
- 5) <http://www.cnpa.embrapa.br/BRS200.html>.
- 6) V. J. Poots, G. Mckay, J. J. Heakt, *Water Res.*, 10, 1067 (1976).
- 7) C. A. Frewson, *Trends Biotechnol.*, 6, 148 (1988).
- 8) P. C. Vanderivere, R. Bianchi, W. Vertraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 289 (1998).
- 9) N. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, *J. Soc. Dyers Colour*, 114, 38 (1998).
- 10) Y. M. Slokar, A. M. Le Marechal, *Dyes and Pigments*, 37, 335 (1998).
- 11) C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, W. Delée, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 1009 (1999).
- 12) I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, *Bioresource Technol.*, 58, 217 (1996).
- 13) T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresource Technol.*, 77, 247 (2001).
- 14) S. G. Moraes, R. S. Freire, N. Durán, *Chemosphere*, 40, 369 (2000).
- 15) P. Peralta-Zamora, A. Kunz, S. G. Moraes, R. Pelegrini, P. C. Moleiro, J. Reyes, N. Durán, *Chemosphere*, 38, 835 (1999).
- 16) Y. Yang, D. T. Wyatt, M. Bahorsky, *Text. Chem. Color*, 30, 27 (1998).
- 17) C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photoch. Photobio. A*, 130, 35 (2000).
- 18) C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, H. Zong, *Chemosphere*, 41, 303 (2000).
- 19) T. Ogawa, C. Yatome, E. Idaka, H. Kamiya, *J. Soc. Dyers Colour*, 102, 12 (1986).
- 20) P. Nigam, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Process Biochem.*, 31, 435 (1996).
- 21) P. Cooper, *J. Soc. Dyers Colour*, 108, 172 (1992).

- 22) D. Phillips, *J. Soc. Dyes Colour*, **112**, 183 (1996).
- 23) J. R. Easton, *Colour in Dyehouse Effluent*, Society of Dyers and Colorists, The Alden Press, Oxford, pp. 9-21 (1995).
- 24) R. S. Juang, R. L. Tseng, F. C. Wu, *J. Environ. Sci. Health A*, **31**, 325 (1996).
- 25) U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere*, **15**, 479 (1986).
- 26) D. Brown, P. Laboureur, *Chemosphere*, **16**, 1539 (1987).
- 27) S. Chinwetkitvanish, M. Tuntoolvest, T. Panswad, *Water Res.*, **34**, 2223 (2000).
- 28) G. L. Baughman, E. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 267 (1994).
- 29) S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, *Water Sci. Technol.*, **40**, 425 (1999).
- 30) B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry*, 5th ed, vol. A22, 651 (1993).
- 31) E. J. Weber, V. Stickney, *Water Res.*, **1**, 63 (1993).
- 32) L. C. Morais, O. M. Freitas, E. P. Gonçalves, L. T. Vasconcelos, C. G. G. Beça, *Water Res.*, **33**, 979 (1999).
- 33) D. Lambert, N. J. D. Graham, C. J. Sollars, G. D. Fowler, *Water Sci. Technol.*, **36**, 173 (1997).
- 34) M. M. Nassar, M. S. El-Geundi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **50**, 257 (1991).
- 35) S. Y. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen, M. N. Ahmad, *Water Res.*, **3**, 927 (2000).
- 36) L. Nicolet, U. Rott, *Water Sci. Technol.*, **40**, 191 (1999).
- 37) K. Kadirvelu, M. Palanival, R. Kalpana, S. Rajeswari, *Bioresource Technol.*, **74**, 263 (2000).
- 38) A. Bousher, X. Shen, R. G. J. Edyvean, *Water Sci.*, **31**, 2084 (1997).
- 39) C. Raghauachrya, *Chem. Eng. World*, **32**, 53 (1997).
- 40) K. C. L. N. Rao, K. Krishnaiah, A. Shutosh, *Indian J. Chem. Technol.*, **1**, 13 (1994).
- 41) M. S. El-Geudi, *Water Res.*, **3**, 271 (1991).
- 42) P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Bioresource Technol.*, **72**, 219 (2000).
- 43) K. S. Low, C. K. Lee, *Bioresource Technol.*, **61**, 121 (1997).
- 44) R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Teseng, *Environ. Technol.*, **18**, 525 (1997).
- 45) J. A. Laszlo, *Text. Chem. Color.*, **28**, 13 (1996).

- 46) J. A. Laszlo, *Text. Chem. Color.*, **27**, 25 (1995).
- 47) O. L. Alves, I. F. Gimenez, N. E. C. Durán, P. G. Peralta-Zamora, *Patente Nº PI 9.702.823-A*, 13 abril 1997.
- 48) F. M. S. Garrido, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1989).
- 49) J. M. Siqueira Jr., *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1990).
- 50) M. E. Medeiros, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1991).
- 51) R. R. Reis, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1994).
- 52) D. J. Maia, O. L. Alves, M. A. De Paoli, *Synth. Metals*, **9**, 792 (1995).
- 53) I. F. Gimenez, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1997).
- 54) C. Veríssimo, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1998).
- 55) F. M. Vichi, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1992).
- 56) F. M. Vichi, O. L. Alves, *J. Mater. Chem.* **8**, 1631 (1997).
- 57) F. Trifirò, A. Vaccari, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle, G. Alberti, T. Bein (eds), 1st ed., New York, Van Nostrand Reinhold, USA, vol. 7, cap. 8, pp. 251-291 (1996).
- 58) A. De Roy, C. Forano, K. Elmaki, J. P. Besse, *Anionic Clay: Trend in Pilling Chemistry*, M. L. Occelli, H. E. Robson, *Synthesis of Microporous Material*, 1st ed., Van Nostrand Reinhold, vol.2, cap. 7, pp. 108-169 (1992).
- 59) S. Miyata, T. Kumura, *Chem. Lett.*, **8**, 843 (1973).
- 60) F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
- 61) W. T. Reichle, *Chemtech*, **16**, 58 (1986).
- 62) S. P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.*, **22**, 105 (1998).
- 63) E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Quím. Nova*, **21**, 300 (1995).
- 64) M. Lal, A. T. Howe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **15**, 737 (1980).
- 65) R. Allamann, *Chimia*, **24**, 99 (1970).
- 66) R. Allamann, *Acta Cryst. B*, **24**, 972 (1968).
- 67) H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.*, **37**, 377 (1973).
- 68) M. Aichen, I. S. Bell, P. V. Coveney, W. Jones, *Adv. Mater.*, **9**, 496 (1997).
- 69) J. T. Klopogge, R. L. Frost, *PCCP Phys. Chem. Ch. Ph.*, **1**, 2559 (1999).
- 70) J. G. Numan, C. E. Bogdan, K. Klier, K. J. Smith, C. Young, R. G. Herman, *J. Catal.*, **113**, 410 (1988).

- 71) K. Shimomura, K. Ogawa, M. Oba, Y. Kotera, *J. Catal.*, **52**, 191 (1978).
- 72) M. C. Gastuche, G. Brown, M. Mortland, *Clay Miner.*, **7**, 177 (1967).
- 73) G. Mascolo, O. Marino, *Miner. Mag.*, **43**, 619 (1980).
- 74) I. Pauch, H. H. Lohse, K. Schürmann, R. Allamann, *Clays Clay Miner.*, **34**, 507 (1976).
- 75) G. W. Brindley, S. Kikkawa, *Am. Mineral.*, **64**, 87 (1979).
- 76) G. Aberti, U. Contantino, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macmicol, F. Vögtle (eds), 1st ed., New York, Van Nostrand Reinhold, USA, vol. 7, cap. 1, pp. 1-22 (1996).
- 77) K. Esume, S. Yamamoto, *Colloids Surfaces A*, **137**, 385 (1998).
- 78) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305 (1983).
- 79) M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, cap. 1, 1-19 (1982).
- 80) R. Schöllhorn, in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macmicol (eds), Academic Press, New York, vol. 1, pp. 249-349 (1984).
- 81) R. Schöllhorn, *Physica*, **99B**, 89 (1980).
- 82) D. J. Maia, M. A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, S. das Neves, *Quím. Nova*, **23**, 204 (2000).
- 83) A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **88**, 125 (1988).
- 84) H. P. Boehm, J. Steinl, C. Viewegere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 265 (1977).
- 85) E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **13**, 2393 (1990).
- 86) M. A. Dredzon, *Inorg. Chem.*, **27**, 4628 (1988).
- 87) Y. Israëli, C. Taviot-Guého, J. P. Besse, J. P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 791-796, 79 (2000).
- 88) T. Challier, R. C. Slade, *J. Mater. Chem.*, **4**, 367 (1994).
- 89) C. O. Oriakhi, I. V. Farr, M. M. Lerner, *J. Mater. Chem.*, **6**, 103 (1996).
- 90) O. C. Wilson, T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siritwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 265 (1999).
- 91) F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.*, **34**, 5122 (1995).
- 92) C. Barriga, W. Jones, V. Rives, M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.*, **37**, 1812 (1998).
- 93) M. del Arco, V. Rives, R. Trujillano, P. Malet, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1419 (1996).
- 94) M. del Arco, V. Rives, R. Trujillano, P. Malet, *Inorg. Chem.*, **35**, 6362 (1996).

- 95) L. Liansheng, S. Ma, X. Liu, Y. Yue, J. Hui, R. Xu, Y. Bao, J. Rocha, *Chem. Mater.*, **8**, 206 (1996).
- 96) A. Ookubo, K. Ooi, F. Tani, H. Hayashi, *Langmuir*, **10**, 407 (1994).
- 97) C. Depège, F. Z. El Metoui, V. C. Forano, A. De Roy, J. Duquis, J. P. Besse, *Chem. Mater.*, **8**, 953 (1996).
- 98) P. S. Braterman, C. Tan, J. Zhao, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1217 (1994).
- 99) J. W. Bocclair, P. S. Braternam, B. D. Brister, F. Yarberry, *Chem. Mater.*, **11**, 2199 (1999).
- 100) T. Sato, A. Okuwaki, *Solid State Ionics*, **45**, 43 (1991).
- 101) H. Tagaya, S. Sato, H. Morioka, J. Kadokawa, M. Karasu, K. Chiba, *Chem. Mater.*, **5**, 1431 (1993).
- 102) P. K. Dutta, D. S. Robins, *Langmuir*, **10**, 4681 (1994).
- 103) S. Carlino, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.*, **4**, 99 (1994).
- 104) S. Carlino, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1433 (1995).
- 105) M. Jakupca, P. K. Dutta, *Chem. Mater.*, **7**, 989 (1995).
- 106) S. Bonnet, C. Forano, A. De Roy, J. P. Besse, *Chem. Mater.*, **8**, 1962 (1996).
- 107) F. Kooli, I. C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chem. Mater.*, **8**, 1969 (1996).
- 108) H. T. Zhao, G. F. Vance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**, 1961 (1997).
- 109) S. Carlino, *Solid State Ionics*, **98**, 73 (1998).
- 110) S. P. Newman, S. J. Williams, P. V. Coveney, W. Jones, *J. Phys. Chem.*, **102**, 6710 (1998).
- 111) V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, **9**, 155, (1999)
- 112) F. Millage, R. L. Walton, L. X. Lei, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **12**, 1990 (2000).
- 113) H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **123**, 427, (1988).
- 114) H. Nijs, A. Clearfield, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **23**, 97 (1998).
- 115) E. Kanazaki, K. Kinugawa, Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 525 (1994).
- 116) E. Kanazaki, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, **24**, 341 (1996).
- 117) E. Kanazaki, *J. Mater. Sci.*, **30**, 4926 (1995).
- 118) E. Kanazaki, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1435 (1999).
- 119) E. Kanazaki, *J. Incl. Phenom. Macro.*, **36**, 447 (2000).

- 120) E. Kanezaki, K. S. Sugiyama, Y. Ishikawa, *J. Chem. Mater.*, **5**, 1969 (1995).
- 121) W. K. Kuh, Y. D. Huh, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1933 (1997).
- 122) M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **29**, 5201 (1990).
- 123) K. R. Franklin, E. Lee, C. C. Nunn, *J. Mater. Chem.*, **5**, 565 (1995).
- 124) K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 926 (1989).
- 125) Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, *Chem. Lett.*, **11**, 2057 (1989).
- 126) I. Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **10**, 3071 (1990).
- 127) W. C. Jung, Y. D. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 547 (1996).
- 128) H. Tagaya, A. Ogata, T. Kuwahara, S. Ogata, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, *Microporous Mater.*, **7**, 151 (1996).
- 129) U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, *Langmuir*, **15**, 4454 (1999).
- 130) H. Tagaya, A. Ogata, S. Nakano, J. I. Kadokawa, M. Karasu, K. Chiba, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **31**, 231, (1998).
- 131) U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, *Langmuir*, **16**, 10351 (2000).
- 132) H. Cai, A. C. Hillier, K. R. Franklin, C. C. Nunn, M. D. Ward, *Science*, **266**, 1551 (1994).
- 133) J. Oscik, *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto, cap. 4, pp. 109-172 (1982).
- 134) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto, cap. 6, pp. 369-399 (1982).
- 135) E. M. Lage, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1995).
- 136) S. Han, W. Hou, C. Zhang, D. Sun, X. Huang, G. Wang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 915 (1998).
- 137) P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. A. Gomes, J. B. Valim, *Colloids Surfaces A*, **154**, 399 (1999).
- 138) M. J. S. Martin, M. V. Villa, R. Sanchez-Camazano, *Clays Clay Miner.*, **47**, 777 (1999).
- 139) P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **229**, 346 (2000).
- 140) L. Châtelet, J. Y. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids Surfaces A*, **111**, 167 (1996).

- 141) M. Rajamathi, G. D. Nataraja, S. Ananthamurthy, P. V. Kamath, *J. Chem. Mater.*, **10**, 2754 (2000).
- 142) M. A. Ulibarri, I. Pavlovic, M. C. Herмосín, J. Cornejo, *Appl. Clay Sci.*, **10**, 131 (1995).
- 143) M. C. Herмосín, I. Pavlovic, M. A. Ulibarri, J. Cornejo, *Water Res.*, **30**, 171 (1996).
- 144) H. S. Shin, M. J. Kim, S. Y. Nam, H. C. Moon, *Water Sci. Technol.*, **34**, 161 (1996).
- 145) B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 732 (1998).
- 146) Y. Seida, Y. Nakano, *Water Res.*, **34**, 1487 (2000).
- 147) S. Amin, G. G. Jayson, *Water Res.*, **30**, 299 (1996).
- 148) R. Celis, W. C. Koskinen, A. M. Cecchi, G. A. Bresnahan, M. J. Carrisoza, M. A. Ulibarri, I. Pavlovic, M. C. Herмосín, *J. Environ. Sci. Heal. B*, **36**, 929 (1999).
- 149) M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1007 (2000).
- 150) G. Fetter, M. T. Olguín, P. Bosch, V. H. Lara, S. Bulbulian, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241**, 595 (1999).
- 151) M. T. Olguín, P. Bosch, D. Acosta, V. H. Lara, S. Bulbulian, *Clays Clay Miner.*, **5**, 567 (1998).
- 152) J. Serrano, V. Bertin, S. Bulbulian, *Langmuir*, **16**, 3355 (2000).
- 153) T. Kameda, Y. Miyano, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki, *Chem. Lett.*, **10**, 1136 (2000).
- 154) M. Lehmann, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, *Chemosphere*, **39**, 881 (1999).
- 155) M. Webb, R. Whalley, *International Patent*, N^o PCT/EP94/04177, 15 de dez. (1994).
- 156) M. Webb, *Ion Exchange Developments and Applications - Spec. Publ. - R. Soc. Chem.*, **182**, 134 (1996).
- 157) J. Bhatt, H. M. Mody, H. C. Bajaj, *Clay Research*, **15**, 28 (1996).
- 158) W. T. Reichle, *J. Catal.*, **94**, 547 (1985).
- 159) http://maxpages.com/saraf/Brief_Description.
- 160) L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, R. R. Trussel (ed), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., American Public Health Association, Washington, pp. 5-15 (1989).

- 161) K. Wade, A. J. Banister, *The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Braunschweig, (1973).
- 162) B. J. Aylett, *The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury*, Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Braunschweig, (1973).
- 163) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, (1984).
- 164) J. W. Bocclair, P. S. Braterman, J. Jiang, S. Lou, F. Yarberry, *Chem. Mater.*, **11**, 298 (1999).
- 165) J. W. Bocclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, **11**, 303 (1999).
- 166) PCPDFWIN vol. 1.3, *JCPDS – International Centre for Diffraction Data*, N^o 22-0700, (1997).
- 167) PCPDFWIN vol. 1.3, *JCPDS – International Centre for Diffraction Data*, N^o 36-1451, (1997).
- 168) S. Velu, A. Ramkumar, A. Narayanan, C. S. Swamy, *J. Mater. Sci.*, **32**, 957 (1997).
- 169) M. del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, J. Rocha, *J. Solid State Chem.*, **151**, 272 (2000).
- 170) K. Itaya, H. Chang, I. Uchida, *Inorg. Chem.*, **26**, 624 (1987).
- 171) T. Sato, S. Onai, T. Yoshioka, A. Okuwaki, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57**, 137 (1993).
- 172) H. Lipson, H. Steeple, *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, McMillan, Londres, (1980).
- 173) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980).
- 174) F. M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Sci.*, **27**, 1546 (1992).
- 175) W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.*, **101**, 352 (1986).
- 176) M. J. H. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Redon, C. J. Serna, *Phys. Chem. Miner.*, **12**, 34 (1985).
- 177) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons INC, New York/London, 1963.
- 178) X. Hou, R. J. Kirkpatrick, P. Yu, D. Moore, Y. Kim, *Am. Mineral.*, **85**, 173 (2000).
- 179) W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Koolo, W. Jones, *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 225 (1998).

- 180) J. T. Klopogge, R. L. Frost, *J. Solid State Chem.*, **146**, 506 (1999).
- 181) K. Xu, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 5 (1999).
- 182) K. Xu, Y. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 317 (1999).
- 183) D. Müller, W. Gessner, H. J. Behrens, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.*, **79**, 59 (1981).
- 184) D. Müller, D. Hoebbel, W. Gessner, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 25 (1981).
- 185) A. P. M. Kentgens, K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4357 (1983).
- 186) A. Béres, I. Pálinkó, J. C. Bertrand, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.*, **410-411**, 13 (1997)
- 187) J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2499 (1999).
- 188) S. R. Camp, P. E. Strurrock, *Water Res.*, **10**, 1275 (1990).
- 189) M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.*, **33**, 2592 (1994).
- 190) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- 191) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople *GAUSSIAN98* [Computer Program]. Gaussian, Inc: Pittsburgh PA (1998).
- 192) R. P. Sperline, Y. Song, H. Freiser, *Langmuir*, **8**, 2183 (1992).
- 193) R. P. Sperline, Y. Song, H. Freiser, *Langmuir*, **10**, 37 (1994).
- 194) I. Nakagawa, S. Mizushima, A. J. Saraceno, T. J. Lane, J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, **12**, 239 (1958).
- 195) J. M. Alía, Y. D. Mera, H. G. M. Edwards, F. J. García, E. E. Lawson, *J. Mol. Struct.*, **408/409**, 439 (1997).

- 196) D. M. Lewis, J. C. Wang, *Dyes and Pigments*, **39**, 111 (1998).
- 197) C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 397 (1999).
- 198) V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **34**, 883 (1995).
- 199) F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. De Roy, J. P. Besse, *Clays Clay Miner.*, **45**, 92 (1997).
- 200) PCPDFWIN vol. 1.3, *JCPDS – International Centre for Diffraction Data*, N^o 45-0946, (1997).
- 201) PCPDFWIN vol. 1.3, *JCPDS – International Centre for Diffraction Data*, N^o 19-0772, (1997).
- 202) C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, *J. Am. Soc.*, 3973 (1960).
- 203) M. M. Nassar, Y. H. Magdy, *Chem. Eng. J.*, **66**, 223 (1997).
- 204) G. A. Parks, *Chem Rev.*, **65**, 177 (1965).
- 205) S. G. de Moraes, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp (1999).