Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster
presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos
lamelares do sistema Mg-Al-CO_3 ”**

Lucelena Patricio Cardoso

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP,
como parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO_3 ”

Lucelena Patricio Cardoso

Orientador: Prof. Dr. João Barros Valim

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002.

Agradeço a Deus,
por Sua presença em todos os momentos de minha vida.

Este trabalho pode ser realizado
Graças ao apoio financeiro da

Ao meu pai Mário e minha mãe Maria Elena,
pelo amor, incentivo e dedicação prestados a mim, hoje e sempre.

Ao meu irmão Júnior, pela amizade e
companheirismo.

À minha madrinha Teresa, pelo carinho e paciência.

Ao Professor Valim, meu orientador,
pela orientação e paciência em todos estes anos de convivência.

Aos meus amigos e colaboradores Crepaldi, PC, Jordan, Jairo,
Glauce, Márcio e Fabiano pela amizade e ajuda inesquecíveis.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa de mestrado e auxílios concedidos.

Ao Departamento de Química da FFCLRP-USP por ter permitido a execução deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da FFCLRP-USP, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Ao Departamento de Física da FFCLRP-USP, em especial ao “Carlão”, que sempre se manteve à disposição para as análises de absorção atômica e pelo auxílio com o difratômetro de raios-X.

Ao assessor científico desconhecido da FAPESP, que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho e contribuiu com suas discussões dos resultados obtidos.

Ao Instituto de Araraquara – UNESP, na pessoa da Profa. Dra. Sandra H. Pucinelli pelas análises de área superficial específica, porosidade e difração de raios-X.

Ao Professor Dr. Paulo Olivi, ao André e Valdir, pela ajuda e paciência nas análises de HPLC.

Ao Professor Dr. Herenilton pela amizade e “empréstimos” de seu laboratório.

Aos funcionários do Departamento: Bel, Dias, Djalma, Lâmia, Losane, Mara, Mércia, Valdir, Vera.

Às meninas da seção de pós-graduação, Cristina, Denise, Inês e Sonia.

Aos amigos e colaboradores do laboratório: Cinara, Cleberson “Jordan”, Crepaldi, Fabiano, Fernando, Glauce, Márcio, Marina e PC pela amizade e paciência.

Aos amigos do Departamento: Maria Elisa, Rebeca, Josimar, Maria Silvia, Prof. Miguel, Carol, Pilão.

E em especial aos meus amigos, os quais prezo tanto: Alessandra, André, “Danielzinho”, Débora, Fernanda “Neuza”, Gabriela, Glauciane, Jairo, Jordan, PC, Renata, Verônica.

E a todos aqueles que de alguma maneira participaram deste trabalho de dois anos, estando sempre ao meu lado.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x

I. INTRODUÇÃO..... 1

I.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	1
I.1.1. Estrutura.....	2
I.1.1 a. Descrição das lamelas	3
I.1.2. Propriedades	6
I.1.2a – Estabilidade térmica	6
I.1.2b – Capacidade de troca iônica	8
I.1.2c – Porosidade e área superficial.....	8
I.1.2d – Efeito memória.....	9
I.1.2e – Produção de óxidos mistos.....	10
I.1.3. Aplicações	12
I.1.3a – Aplicações catalíticas	12
I.1.3b – Utilização como adsorventes e trocadores aniônicos.....	12
I.1.3c – Aplicações farmacêuticas.....	14
I.1.4. Métodos de síntese.....	15
I.1.4a – Método do sal-base ou coprecipitação	15
I.1.4b – Método do sal-óxido	15
I.1.4c – Método de síntese hidrotérmica	16
I.1.4d – Método de troca aniônica direta em solução.....	16
I.1.4e – Método de troca iônica em meio ácido	17
I.1.4f – Método de regeneração do precursor calcinado	17
I.1.4g – Método de substituição em fase dupla.....	18
I.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS A SEREM REMOVIDOS	18
I.2.1. Ácido Tereftálico.....	19
I.2.2. Ácido Benzoico	20

I.2.3. Ácido 4-metil-benzoico	20
II. OBJETIVOS	21
III. PARTE EXPERIMENTAL	22
III.1. MATERIAIS	22
III.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	22
III.2.1. Síntese do HDL de Mg-Al contendo carbonato – Adsorvente	22
III.2.2. Síntese do HDL de Mg-Al contendo ânions orgânicos	22
III.2.3. Tratamento térmico (calcinação)	23
III.2.4. Determinação das isotermas de adsorção ou de sorção	23
III.2.5. Estudo da cinética do processo de sorção	24
III.2.6. Determinação da capacidade de reciclagem do material	24
III.2.7. Análise por difração de raios-X no pó (DRXP).....	25
III.2.8. Análise termogravimétrica (ATG).....	25
III.2.9. Análise de área superficial específica e porosidade.....	25
III.2.10. Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	26
III.2.11. Análise elementar por combustão.....	26
III.2.12. Quantificação de Mg(II) nos HDLs preparados.....	26
III.2.13. Quantificação de Al (III) presente nos HDLs preparados	27
III.2.14. Estudo da Sorção de Misturas dos Três Ânions.....	27
III.2.15. Determinação da Concentração de Ânions por HPLC	27
III.4. FORMA DE ANÁLISE DOS DADOS	28
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
IV.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA [Mg-Al-CO ₃] – ADSORVENTE	30
IV.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs CONTENDO OS ÂNIONS ORGÂNICOS	31
IV.3. DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO e SORÇÃO.....	37
IV.3.1. Ânion Tereftalato (TA).....	37
IV.3.2. Ânion Benzoato (BA).....	41
IV.3.3. Ânion 4-metil-benzoato (m-BA)	44
IV.4. ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE SORÇÃO.....	48
IV.4.1. Ânion Tereftalato (TA).....	48
IV.4.2. Ânion Benzoato (BA).....	50

IV.4.3. Ânion 4-metil-benzoato (m-BA)	55
IV.5. CAPACIDADE DE RECICLAGEM DO MATERIAL	59
IV.5.1. Ânion Tereftalato (TA).....	60
IV.5.2. Ânion Benzoato (BA).....	62
IV.5.3. Ânion 4-metil-benzoato (m-BA)	69
IV.6. ESTUDO DA SORÇÃO DE MISTURAS DOS TRÊS ÂNIONS	75
V. CONCLUSÕES	79
VI. PERSPECTIVAS	81
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
Apêndice A – Reagentes	86
Apêndice B – Curvas Padrão	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura da brucita (a), e da estrutura do tipo da hidrotalcita (b).	2
Figura 1.2 – Representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.	6
Figura 1.3 – Variação em algumas propriedades dos HDLs em função da temperatura de calcinação.	11
Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura molecular do ácido tereftálico.	19
Figura 1.5 – Representação esquemática da estrutura molecular do ácido benzóico.	20
Figura 1.6 – Representação esquemática da estrutura molecular do ácido p-tolúico.	20
Figura 4.1 – Padrão de difração de raios-X no pó do HDL de Mg-Al-CO ₃ preparado.	30
Figura 4.2 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL contendo carbonato preparado.	31
Figura 4.3 – Padrões de difração de raios-X no pó dos HDLs de Mg-Al preparados, contendo os ânions orgânicos TA, BA e m-BA.	32
Figura 4.4 – Representação esquemática de modelo proposto para a arranjo dos ânions: (a) tereftalato, (b) benzoato e (c) metil-benzoato na região interlamelar.	34
Figura 4.5 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL preparado contendo tereftalato (TA).	34
Figura 4.6 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL preparado contendo benzoato (BA).	35
Figuras 4.7 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL preparado contendo 4-metil-benzoato (m-BA).	35
Figura 4.8 – Isotermas de adsorção e de sorção do ânion TA à temperatura de 25 °C.	37
Figura 4.9 – Variação da taxa de extração em função da concentração inicial, na remoção dos ânions TA da solução por sorção e por adsorção.	38
Figura 4.10 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado após sorção de TA em diferentes concentrações: (a) 1, (b) 10 e (c) 75 mmol dm ⁻³ .	39
Figura 4.11 – Variação do pH em função da concentração inicial de TA durante a sorção no HDL calcinado.	40
Figura 4.12 – Isotermas de adsorção e de sorção do ânion BA à temperatura de 25 °C.	41
Figura 4.13 – Variação da taxa de extração em função da concentração inicial, na remoção dos ânions BA da solução por sorção e por adsorção.	42

Figura 4.14 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado após sorção de BA em diferentes concentrações: (a) 1, (b) 10 e (c) 75 mmol dm ⁻³	43
Figura 4.15 – Isotermas de adsorção e de sorção do ânion m-BA à temperatura de 25 °C.	44
Figura 4.16 – Variação da taxa de extração em função da concentração inicial, na remoção dos ânions mBA da solução por sorção e por adsorção.	46
Figura 4.17 – Padrões de difração de raios-X no pó para o HDL regenerado, após sorção de m-BA em diferentes concentrações: (a) 7,5, (b) 50 e (c) 100 mmol dm ⁻³	47
Figura 4.18 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions TA no HDL calcinado (Ci = 12 mmol dm ⁻³).	49
Figura 4.19 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions TA no HDL calcinado (Ci = 60 mmol dm ⁻³).	49
Figura 4.20 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de TA = [60 mmol dm ⁻³] por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.	50
Figura 4.21 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions BA no HDL calcinado (Ci = 12 mmol dm ⁻³).	51
Figura 4.22 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de BA = [12 mmol dm ⁻³] por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.	51
Figura 4.23 – Espectro na região do infravermelho para o material regenerado após 72 horas de contato com uma solução de BA (Ci = 12 mmol dm ⁻³).	52
Figura 4.24 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions BA no HDL calcinado (Ci= 60 mmol dm ⁻³).	54
Figura 4.25 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de BA = [60 mmol dm ⁻³] por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.	55
Figura 4.26 – Evolução da concentração e pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions m-BA no HDL calcinado (Ci = 6 mmol dm ⁻³)	56
Figura 4.27 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de m-BA = [6 mmol dm ⁻³] por: (a) 15 minutos, (b) 3 horas e (c) 72 horas.	57
Figura 4.28 – Evolução da concentração e pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions m-BA no HDL calcinado (Ci= 60 mmol dm ⁻³).	58
Figura 4.29 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de m-BA = [60 mmol dm ⁻³] por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.	59
Figura 4.30 – Representação esquemática dos ciclos de calcinação/sorção (AO – ânion orgânico, ADS – ciclos de calcinação/sorção)	60

Figura 4.31 – Variação da quantidade de ânions TA sorvidos durante os ciclos de calcinação/sorção.	60
Figura 4.32 – Padrões de difração de raios-X no pó para o HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo, (b) 3º ciclo e (c) 5º ciclo de sorção (● = MgO).	61
Figura 4.33 – Padrões de difração de raios-X no pó para o HDL regenerado em solução de TA = [60 mmol dm ⁻³] após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 4º ciclo.	61
Figura 4.34 – Variação da quantidade de ânions BA sorvidos durante os ciclos de calcinação/sorção.	62
Figura 4.35 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de BA = [12 mmol dm ⁻³] após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 4º ciclo.	64
Figura 4.36 – Espectros na região do infravermelho para amostras após sorção em solução de BA = [12 mmol dm ⁻³] (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo.	65
Figura 4.37 – Espectros na região do infravermelho após cada etapa de calcinação (1 – 5) para estudo em concentração de benzoato de 12 mmol dm ⁻³	65
Figura 4.38 – Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 3º ciclo, (d) 4º ciclo e (e) 5º ciclo de sorção em solução de benzoato 12 mmol dm ⁻³	66
Figura 4.39 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de BA = [60 mmol dm ⁻³] após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 5º ciclo.	67
Figura 4.40 – Espectros na região do infravermelho para amostras após sorção em solução de BA = [60 mmol dm ⁻³] (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo.	68
Figura 4.41 – Espectros na região do infravermelho após cada após (a) 1º, (b) 3º e (c) 5º etapas de calcinação para estudo em concentração de benzoato de 60 mmol dm ⁻³	68
Figura 4.42 – Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo; (b) 3º e (c) 5º ciclo de sorção em solução de benzoato 60 mmol dm ⁻³	69
Figura 4.43 – Variação da quantidade de ânions m-BA sorvidos durante os ciclos de calcinação/sorção.	70
Figura 4.44 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de m-BA = [6 mmol dm ⁻³] após; (a) 1º ciclo, (b) 3º ciclo e (c) 5º ciclo.	71
Figura 4.45 – Espectros na região do infravermelho para amostras após sorção em solução de m-BA [6 mmol dm ⁻³] (a) 1º ciclo e (b) 3º ciclo e (c) 5º ciclo.	72
Figura 4.46 – Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo, (b) 2º, (c) 3º, (d) 4º e (e) 5º ciclo de sorção em solução de metil-benzoato 6 mmol dm ⁻³	72

Figura 4.47 – Espectros na região do infravermelho após (a) 1º, (b) 2º, (c) 3º, e (d) 4º etapas de calcinação para estudo em concentração de metil-benzoato de 6 mmol dm^{-3}	73
Figura 4.48 - Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de m-BA= $[60 \text{ mmol dm}^{-3}]$ após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 5º ciclo ($\bullet = \text{MgO}$, $\blacklozenge = \text{MgAl}_2\text{O}_4$).	74
Figura 4.49 Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo; (b) 2º, (c) 3º, (d) 4º e (e) 5º ciclo de sorção em solução de metil-benzoato 60 mmol dm^{-3} ($\bullet = \text{MgO}$, $\blacklozenge = \text{MgAl}_2\text{O}_4$).	74
Figura 4.50 – Taxa de extração dos ânions TA, BA e m-BA no estudo da sorção.....	76
Figura 4.51 – Variação do valor de pH durante a sorção dos ânions TA, BA e m-BA.	77
Figura 4.52 – Isoterma de sorção do ânion TA determinada a partir da solução ternária.....	77
Figura 4.53 – Padrões de difração de raios-X no pó para amostras obtidas após a sorção em soluções de TA/BA/mBA de concentrações: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 60 mmol dm^{-3}	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 – Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.	4
Tabela I.2 – Valores de “c” para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares.....	5
Tabela I.3 – Reconstrução da estrutura do HDL pela reação de óxido metálico em solução aquosa 0,5M de Na ₂ CO ₃ e NaNO ₃	10
Tabela I.4 – Composição de efluentes industriais presentes nos processos de preparação de PTA e DMT.....	19
Tabela I.5 – Propriedades físico-químicas do ácido tereftálico	19
Tabela I.6 – Propriedades físico-químicas do ácido benzóico.	20
Tabela I.7 – Propriedades físico-químicas do ácido 4-metil-benzoico ou p-tolúico.....	20
Tabela IV.1. – Faixas de temperatura para cada etapa de composição dos HDLs preparados.	36
Tabela IV.2. – Fórmulas moleculares aproximadas dos HDLs preparados.	36
Tabela IV.3 – Características do materiais obtidos após adsorção e sorção em solução de benzoato 12 mmol dm ⁻³ durante 72 horas.	53

RESUMO

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) ou compostos lamelares do tipo da hidrotalcita podem ser representados genericamente através da fórmula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, na qual: M^{2+} representa um cátion divalente; M^{3+} representa um cátion trivalente; A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m^- . Os HDLs dos sistemas Mg-Al, são conhecidos por apresentarem uma propriedade denominada “efeito memória”, que consiste na regeneração da estrutura lamelar, após a calcinação do HDL e contato do material calcinado com solução aquosa contendo um ânion. A sorção, em HDLs, de ânions orgânicos tais como tereftalato, benzoato e 4-metil-benzoato, provenientes de resíduos industriais poderá resultar em uma nova alternativa para o tratamento de efluentes, pois a capacidade de regeneração dos HDLs através de ciclos de calcinação/sorção pode vir a tornar o processo economicamente viável.

Os principais objetivos deste trabalho foram: o estudo da sorção dos ânions orgânicos derivados do processo industrial de produção de poliéster, em HDLs do sistema Mg-Al-CO₃, no material original e no mesmo após calcinação. Para complementar este estudo foram investigados a cinética do processo de sorção dos ânions com a regeneração da estrutura lamelar do HDL e a capacidade de reciclagem do material após repetidos ciclos de calcinação/sorção.

Os estudos de sorção para os ânions tereftalato, benzoato e 4-metil-benzoato, demonstraram que o material calcinado apresenta uma maior capacidade de remoção dos ânions em solução. Através dos estudos da cinética do processo de sorção, nota-se que apesar do sistema alcançar o equilíbrio lentamente, a regeneração do material é um processo rápido, ocorrendo após cerca de 15 minutos de contato do mesmo com a solução do ânion orgânico.

Os estudos de reciclagem realizados para os três ânions investigados, mostraram que o HDL inicialmente contendo carbonato apresenta boa capacidade de remoção dos ânions orgânicos em solução. O material apresentou maior capacidade de sorção para os ânions tereftalato e 4-metil-benzoato. Além disso, a capacidade de reciclagem do material foi comprovada, pois os ânions orgânicos foram removidos da solução e posteriormente decompostos por calcinação, sendo que mesmo após o quinto e último ciclo de calcinação/sorção, o material continuava a remover os ânions presentes na solução, com um decréscimo na capacidade sorção do material durante os ciclos, que foi diferente para cada caso, sendo pequeno no caso do tereftalato.

ABSTRACT

Layered Double Hydroxides (LDHs) or the so called hydrotalcite-like-compounds are represented by the general formula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$; where : M^{2+} represents a bivalent cation; M^{3+} represents a trivalent one and A^{m-} represents an anion with m^- charge. LDHs of Mg-Al system are known for presenting a property called “*memory effect*”, which consists in the regeneration of the layered structure, when the product of the calcined material is put in contact with an aqueous solution containing anions. The sorption into LDHs of organic anions, like terephthalate, benzoate and 4-metil-benzoate, from waste water, might result in a new alternative process for waste water treatment, because the LDH’s regeneration capacity through cycles of calcination/sorption would become an economically viable process.

The main objective of this work was the study of the sorption of organic anions derived from industrial production of polyester, into LDHs of Mg-Al- CO_3 in the original and calcined material. To complement this study, the kinetics of the sorption process of organic anions with regeneration of layered structure and recyclability of the material after repeated cycles of calcination/sorption were investigated.

Adsorption/sorption studies for terephthalate, benzoate and 4-metil-benzoate anions showed that calcined material presented higher capacity for removing organic anions from solution than the original material. From the kinetic study of sorption, it was possible to notice that although the system reached the equilibrium slowly, the regeneration process was faster, occurring after 15 minutes of contact of calcined material with organic anions solution.

Recycling studies for the three investigated anions showed that LDH originally containing carbonate anions after calcination, shows a good removal capacity for organic anions present in aqueous solution. The higher sorption capacity was achieved in the case of terephthalate and 4-metil-benzoate anions. Furthermore, recycling capacity of material was proved, since organic anions were removed from solution and decomposed after new calcination until the last cycle (5th) of calcination/sorption investigated, with a decrease in their sorption capacity, which is very small for terephthalate anion.

I. INTRODUÇÃO

I.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Minerais da família das argilas aniônicas são descritos por mineralogistas desde o início do século XX (Kurnakov e Chernykh 1926; Aminoff e Broomé 1930; Read e Dixon 1933 e Frondel 1941)¹. Uma grande variedade de nomes é empregada em função da composição e natureza dos politipos destes minerais, tais como: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), estictita (hidroxicarbonato de magnésio e crômio). As argilas aniônicas são relativamente raras e muitas vezes são associadas a formações metamórficas. Estes minerais também são encontrados em depósitos salinos, demonstrando que condições de altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação. O termo *argila aniônica* é usado para designar hidróxidos lamelares sintéticos ou naturais, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar². Esta nomenclatura refere-se usualmente às argilas catiônicas as quais possuem espécies catiônicas no domínio interlamelar.

Nos últimos anos, o termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado e se refere à presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Na literatura, estes compostos também são designados como; “compostos do tipo da hidrotalcita” (do inglês hydrotalcite-like compounds). O termo hidrotalcita refere-se às argilas aniônicas naturais, contendo ânion carbonato intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio³.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht¹, baseando na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Apesar de não serem abundantes na natureza, a síntese dos hidróxidos duplos lamelares em laboratórios é relativamente fácil.

Estes compostos podem ser representados pela fórmula geral²:

onde:

M^{2+} representa um cátion metálico divalente;

M^{3+} representa um cátion trivalente;

A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- .

I. INTRODUÇÃO

São encontradas muitas aplicações práticas para os HDLs tais como: catalisadores (em reações de hidrogenação, polimerização); na indústria (como peneiras moleculares, íons trocadores); em farmacologia (como antiácidos, estabilizadores); e como adsorventes (como estabilizadores de PVC, e como removedor de poluentes de águas residuais)⁴. As hidrotalcitas têm sido usadas como adsorventes/sorventes, principalmente após sua calcinação, resultando em um óxido-hidróxido misto de magnésio e alumínio.

I.1.1. Estrutura

Para entender a estrutura destes compostos, é necessário conhecer primeiramente a estrutura da brucita. Na estrutura da brucita, $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, os íons Mg^{2+} são coordenados octaédricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio como está representado na figura 1.1a. Quando um dado número de íons Mg^{2+} são isomorficamente substituídos por íons trivalentes, mas de raio iônico semelhante ao do Al^{3+} , uma carga residual positiva é gerada na lamela do tipo da brucita.

Para serem estabilizadas estas lamelas necessitam de ânions intercalados entre as mesmas, empilhando-as e resultando na estrutura da hidrotalcita, que está representada esquematicamente na figura 1.1b. O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares, região entre as lamelas, se constitui essencialmente de ânions e moléculas de água².

Um grande número de ânions, orgânicos e inorgânicos, pode ocupar este domínio interlamelar. A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares³.

Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura da brucita (a), e da estrutura do tipo da hidrotalcita (b).

I. INTRODUÇÃO

Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas. Os átomos de oxigênio das moléculas de água e dos grupos CO_3^{2-} por exemplo, são distribuídos ao redor do eixo de simetria que passa através dos grupos hidroxila da lamela.

Estes hidróxidos são ligados ao grupo CO_3^{2-} diretamente, ou através de ligação de hidrogênio formada com moléculas de água: $\text{OH}--\text{CO}_3^{2-}--\text{HO}$ ou $\text{OH}--\text{H}_2\text{O}--\text{CO}_3^{2-}--\text{HO}$. Os grupos carbonato encontram-se na posição horizontal dentro da lamela e as moléculas de água são fracamente ligadas a eles, portanto estas moléculas podem ser eliminadas sem a destruição da estrutura lamelar⁴.

I.1.1 a. Descrição das lamelas

❖ Natureza dos Cátions Metálicos

Um grande número de hidróxidos duplos lamelares naturais ou sintéticos, contendo vários cátions metálicos, têm sido estudados. Os cátions divalentes mais comuns são os de: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os cátions trivalentes são os de: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni¹. Muitos autores utilizaram várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado³. Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte desta estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å.

Para um composto ser classificado como HDL, não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. A bibliografia reporta a síntese de HDLs contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente. Através da fórmula geral é possível prever infinitas combinações de cátions, que poderiam originar HDLs. A tabela I.1 apresenta várias destas combinações, que já foram estudadas e produziram hidróxidos duplos lamelares.

I. INTRODUÇÃO

Tabela I.1 – Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

Cátions	divalentes								
trivalentes	Mg	Ni	Zn	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*
Al	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X					X		
Cr	X	X	X	X					
Co		X			X				
Mn						X			
Ni		X							
Sc	X								
Ga						X			
Ti**					X				

* monovalente, ** tetravalente.

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica; uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta a cinética do processo de troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material³.

❖ Natureza dos Ânions

Praticamente não há limitações para a natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva da lamela, o único problema pode estar relacionado à preparação do material puro e bastante cristalino. Por exemplo, quando HDLs contendo ânions diferentes do carbonato são sintetizados, é difícil evitar a contaminação por CO_2 presente na solução aquosa e na atmosfera⁴. A intercalação de uma grande variedade de espécies aniônicas é reportada na literatura, e estes podem ser tanto inorgânicos como orgânicos¹.

I. INTRODUÇÃO

Algumas espécies de ânions interlamelares são:

- Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- Oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-})
- Ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$)
- Polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$)
- Ânions orgânicos (alquilsulfatos, carboxilatos, porfirinas)

Na preparação de HDLs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que o ânion a ser intercalado apresenta. Quanto maior a capacidade de estabilização do ânion, mais facilmente o HDL se formará.

O número, tamanho, orientação e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila da lamela, determinam o espaçamento de região interlamelar. Os valores de “c” (onde “c” = parâmetro de rede da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal d) calculados a partir do primeiro espaçamento basal d_{003} são mostrados na tabela I.2, para diferentes ânions inorgânicos.

Tabela I.2 – Valores de “c” para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares⁴.

Ânion	c (Å)
OH^-	7.55
CO_3^{2-}	7.65
F^-	7.66
Cl^-	7.86
Br^-	7.95
I^-	8.16
NO_3^-	8.79
SO_4^{2-}	8.58
ClO_4^-	9.20

❖ Estado de Hidratação dos HDLs

Como dito anteriormente os hidróxidos duplos lamelares apresentam moléculas de água na região interlamelar juntamente com os ânions (água de hidratação) e também entre os cristalitos (água adsorvida do ambiente). No primeiro caso as moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL (moléculas de água no domínio intrínseco), e estão localizadas

I. INTRODUÇÃO

no domínio interlamelar. No segundo caso as moléculas de água estão adsorvidas na superfície dos microcristalitos e são designadas como moléculas de água no domínio extrínseco, sendo que sua quantidade depende da umidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato. A figura 1.2. apresenta uma representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs⁵.

Figura 1.2 – Representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco.

I.1.2. Propriedades

I.1.2a – Estabilidade térmica

A decomposição térmica dos HDLs trata-se de um processo importante para estes materiais, dando origem a óxidos mistos de interesse industrial para catálise e outras aplicações práticas. Para um HDL do sistema Mg-Al-CO₃, observa-se que tanto o material natural como os materiais sintéticos apresentam faixas de temperatura, nas quais ocorrem decomposições, que são atribuídas a certas espécies presentes no HDL.

Na primeira faixa de decomposição que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C, tem-se a perda de água. De 200 °C até cerca de 450 °C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, ocorrendo a formação de óxidos-hidróxidos mistos. De 450 °C até cerca de 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar^{3,4,6,7,8}.

Segundo Vaccari a temperatura de eliminação do ânion interlamelar pode variar desde a temperatura de 200 °C para o bromato, até 1200 – 1240 °C para o sulfato².

Para os HDLs contendo ânions orgânicos, em geral a decomposição térmica pode ser dividida em três etapas: A primeira a partir da temperatura ambiente até 300 °C é atribuída à

I. INTRODUÇÃO

remoção da água fisiosorvida na superfície e entre as lamelas do material; a segunda etapa que compreende a faixa de temperatura de 300 a 500 °C, é atribuída à decomposição das hidroxilas das lamelas, e a terceira e última etapa é relacionada com a eliminação e combustão do ânion orgânico. Particularmente a temperatura na qual ocorre a terceira etapa pode variar consideravelmente, dependendo das características do ânion orgânico, podendo estar sobreposta à segunda etapa³.

Para o HLD de Mg-Al (tereftalato), a eliminação do ânion orgânico ocorre abaixo de 500 °C. Entretanto, para o HDL de Mg-Al (dodecilssulfato) a eliminação do ânion orgânico ocorre a temperaturas mais baixas, na faixa de 150 – 300 °C⁽⁹⁾. A diferença entre os dois sistemas pode ser relacionada tanto com a estabilidade térmica da espécie orgânica quanto à força de interação entre o ânion orgânico e a lamela de hidróxidos.

Kuwahara e colaboradores investigaram as propriedades térmicas do HDL de Mg-Al contendo o ânion p-toluenosulfonato. Neste estudo, observou-se que o ânion orgânico intercalado no HDL é mais facilmente decomposto do que o ânion na forma de sal sódico. Este efeito foi atribuído à existência de uma interação entre o sódio e o p-toluenosulfonato mais forte do que a interação entre o ânion e a lamela¹⁰.

Após o tratamento térmico (calcinação), os óxidos-hidróxidos mistos formados apresentam uma retenção da morfologia original do HDL, sugerindo que durante a decomposição térmica o vapor d'água e o dióxido de carbono escapam através da cela, sem grande mudança na morfologia cristalina ou perda de alumínio das lamelas. Algumas das propriedades mais interessantes destes óxidos mistos são:

- *Elevada área superficial* (100 – 300 m² g⁻¹)
- *Efeito sinérgico* entre os elementos, devido a interdispersão próxima, o que favorece, por exemplo, o desenvolvimento de propriedades básicas ou de hidrogenação não usuais.
- *Efeito memória*, o que permite a regeneração da estrutura original, sob condições brandas, através do contato com uma solução contendo ânions de interesse^{2,11}.

As propriedades de área superficial, propriedades básicas e a formação de óxidos, têm encontrado aplicações no campo da catálise heterogênea. A propriedade denominada “*efeito memória*” bem como as propriedades de área superficial, são muito utilizadas em aplicações como purificadores de íons cloretos e na purificação de águas contendo ânions residuais orgânicos ou inorgânicos^{1,2}.

I.1.2b – Capacidade de troca iônica

A propriedade de troca iônica, característica dos HDLs contendo ânions inorgânicos simples, é bastante estudada. A facilidade de troca de ânions monovalentes presentes em solução segue a seguinte ordem.

Ânions divalentes como CO_3^{2-} e SO_4^{2-} apresentam seletividade maior que os ânions monovalentes. Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion de interesse, que será intercalado. O ânion de interesse precisa ser estável no pH de troca. Além disso, para manter a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ do HDL precursor durante a troca aniônica, a lamela de hidróxido também precisa ser estável neste pH. Assim, o pH da solução pode favorecer ou não a troca, e tem de ser compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor e com a do ânion¹².

Devido a sua estrutura particular, os hidróxidos duplos lamelares possuem uma boa capacidade de troca iônica. Entretanto a capacidade de troca experimental para a hidrotalcita (1,0 – 1,5 meq/g) é normalmente muito menor que a capacidade teórica (3,3 meq/g). Apesar disso, devido a sua maior resistência térmica em relação às resinas de troca iônica, os HDLs são usados em algumas aplicações à temperaturas mais elevadas, como no tratamento da água de resfriamento de reatores nucleares⁴.

Essa capacidade de troca iônica dos HDLs os torna materiais com aplicações tecnológicas potenciais em vários campos, tais como na eletroquímica, em tecnologia de separação e medicina¹³.

I.1.2c – Porosidade e área superficial

As propriedades de área superficial e porosidade são inter-relacionadas e são de grande importância para a aplicação dos HDLs como adsorventes. Normalmente os valores de área superficial específica encontrados para HDLs variam em uma faixa de 50 a 80 m² g⁻¹. Contudo, Reichle sintetizou HDLs de magnésio e alumínio contendo carbonato, utilizando tratamento hidrotérmico em várias temperaturas (entre 65 °C e 300 °C), obtendo um valor de 200 m² g⁻¹ para a amostra tratada na menor temperatura¹⁴.

Reichle e colaboradores, analisando HDLs do sistema Mg-Al-CO₃, na forma original e calcinado a 450 °C, constataram um aumento na quantidade de poros e uma diminuição no seu diâmetro, da faixa de 75 a 300 Å no material original para a faixa de 20 a 30 Å no material

calcinado. Para o material calcinado essa quantidade de poros corresponde a 60 % da área superficial, portanto a calcinação do material causa um aumento expressivo em sua área superficial¹⁵.

I.1.2d – Efeito memória

O termo “*efeito memória*” é a propriedade de regenerar a estrutura lamelar que certos HDLs calcinados apresentam, quando são colocados em contato com uma solução aquosa contendo ânions passíveis de serem intercalados. A calcinação prévia deve ser feita em temperaturas em torno de 400 °C. Esta propriedade é muito usada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da decomposição térmica (calcinação) do HDL precursor (contendo ânions que se decomponham em compostos voláteis, como o carbonato).

Os HDLs dos sistemas Mg-Al- e Zn-Al, são conhecidos por apresentarem esta propriedade. A regeneração estrutural pode ocorrer pelo contato do óxido misto formado após a decomposição térmica (calcinação) dos HDLs com água. Neste caso, a regeneração do HDL ocorre através da intercalação de grupos hidroxilas provenientes da hidrólise^{2,16}. A regeneração da estrutura lamelar, pode também ocorrer simplesmente pela exposição da suspensão aquosa do HDL calcinado ao dióxido de carbono da atmosfera, com intercalação de carbonato^{2,16,17}.

Esta propriedade é altamente dependente da temperatura de aquecimento (acima de 600 °C os HDLs perdem esta propriedade em função da decomposição completa das hidroxilas com a formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos). De fato, a eliminação de água dos HDLs normalmente ocorre em três etapas. Na primeira ocorre a perda de moléculas de água intersticial, na segunda observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado na forma de água e dióxido de carbono respectivamente, ocorrendo a formação de um óxido misto de Mg e Al quase amorfo. Na terceira etapa, acima de 600 °C, ocorre a eliminação do restante das hidroxilas e do carbonato, com a formação de óxidos cristalinos^{3,18}.

Para o sistema de Mg/Al a segunda etapa de eliminação de água não causa nenhuma mudança na morfologia cristalina e nenhuma esfoliação da estrutura lamelar. Portanto, a microestrutura lamelar é mantida após a decomposição térmica, permitindo a reconstituição da estrutura lamelar do precursor com um ânion interlamelar de interesse⁸. Estudos mostraram

I. INTRODUÇÃO

a ordem de dificuldade da reação de reconstituição de óxidos metálicos em uma solução sólida de óxidos $M(II)$, $M(III)$ ⁴, os resultados são apresentados na tabela I.3.

Tabela I.3 – Reconstrução da estrutura do HDL pela reação de óxido metálico em solução aquosa 0,5M de Na_2CO_3 e $NaNO_3$.

Óxidos Misto	Reação de reconstituição / condições da reação		
	80 °C, 2h	80 °C, 12 h	25 °C, 4 MPa, 12 h
(Mg, Al)O	X	X	X
(Mg, Fe)O	X	X	X
(Co, Al)O	—	X	X
(Ni, Al)O	—	—	X
(Ni, Fe)O	—	—	X

X: reconstituído

Além disso, as diferentes tendências dos diversos elementos em formarem fases estáveis do tipo do espinélio pode ser um fator importante no processo de reconstituição, levando em consideração o fato de que apenas a fase “quasi-amorfa” dos óxidos mistos dão origem à reconstituição da estrutura original do HDL.

I.1.2e – Produção de óxidos mistos

Os produtos da calcinação do HDL são os óxidos metálicos ($M^{2+}O$) e óxidos mistos ($M^{2+} M^{3+}$)₂O₄. Além disto, os íons metálicos M^{2+} e M^{3+} também podem formar espinélios (por exemplo, $MgAl_2O_4$, que apresenta célula unitária cúbica de face centrada com os íons Mg^{2+} ocupando os sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} ocupando os sítios octaédricos). A formação de espinélios é observada quando os HDLs são calcinados à temperaturas acima de 600 °C até 800 °C. Entre a faixa de temperatura na qual se inicia a decomposição de HDL e a temperatura de formação do espinélios, uma série de fases metaestáveis pode ser formada, sejam elas cristalinas ou amorfas.

I. INTRODUÇÃO

As propriedades destas fases são dependentes:

- Dos elementos que constituem o HDL original (cátions e ânions).
- De pequenas diferenças na preparação, tais como tempo de envelhecimento, temperatura de precipitação.
- Da temperatura, tempo e atmosfera do tratamento térmico, e da taxa de aquecimento.
- Da presença de impurezas (resíduos da síntese)⁴.

As modificações de algumas propriedades do HDL do sistema Mg-Al-CO₃, tais como área superficial, volume de poro e mudança de fase, em função da temperatura de calcinação são apresentadas na figura 1.3.

Figura 1.3 – Variação em algumas propriedades dos HDLs em função da temperatura de calcinação⁴.

A principal mudança ocorre entre 300 °C e 400 °C, onde os valores de d da reflexão do MgO começam a aparecer no padrão de difração de raios-X no pó. Entre 400 °C e 500 °C pequenas variações na porosidade e na perda de massa são observadas e nas temperaturas superiores aparentemente não ocorrem mais modificações.

A elevada área superficial do MgO e possivelmente a fase amorfa contendo íons alumínio, são os produtos da decomposição do HDL de Mg-Al-CO₃. Alguns autores

I. INTRODUÇÃO

observaram que para o tratamento térmico até 500 °C, a estrutura lamelar é mantida e numerosos poros de menor tamanho são formados, com conseqüente aumento na área superficial (de 120 para 230 m²/g)⁷.

I.1.3. Aplicações

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações. Entre as aplicações mais exploradas podemos citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes e trocadores aniônicos, e em aplicações farmacêuticas.

I.1.3a – Aplicações catalíticas

Devido a grande superfície básica que os HDLs naturais ou sintéticos apresentam, estes materiais têm sido muito utilizados como catalisadores heterogêneos. Os HDLs também são utilizados como suporte para catalisadores, que podem ser suportados de duas formas diferentes: (I) o catalisador na forma aniônica é adsorvido na superfície do HDL ou (II) o catalisador é intercalado entre as lamelas de hidróxido^{19,20,21}.

Quanto à aplicação do catalisador básico Mg/Al obtido a partir da calcinação do HDL, sua importância particular está na possível substituição de compostos básicos como amônia, sais de amônia ou aminas, no desenvolvimento de catalisadores sólidos que não afetam o meio ambiente e podem ser facilmente separados e reciclados.

Os HDLs também podem ser usados como suporte de catalisador na catálise Ziegler-Natta para a polimerização do etileno, apresentando alta estabilidade mesmo em condições severas de reação, aliada à atividade catalítica além de sua capacidade de regeneração².

I.1.3b – Utilização como adsorventes e trocadores aniônicos

A grande área superficial específica apresentada pelos HDLs torna-os adsorventes potenciais. A adsorção que consiste no acúmulo de partículas (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente) é um processo de extremo interesse econômico e tecnológico. O processo puro de adsorção ocorre na superfície do HDL contendo ânions interlamelares que apresentam forte interação eletrostática com as lamelas²².

I. INTRODUÇÃO

Esse processo pode ser classificado como fisiosorção e quimisorção, dependendo do tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Na fisiosorção esta interação é do tipo de van der Waals enquanto que na quimisorção as espécies se ligam à superfície através da formação de uma ligação química (geralmente covalente), e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato.

A sorção (adsorção e intercalação) em HDLs através da troca aniônica, ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. Entretanto quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas apresentam um papel importante e análises levando em consideração somente a densidade de carga não podem ser aplicadas.

A remoção de ânions de uma solução por HDLs usualmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. Em alguns casos o processo de adsorção é negligenciável, especialmente para ânions inorgânicos, pois apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. Alguns exemplos do processo de remoção através da troca aniônica incluem o tratamento de água para remoção de compostos de Cr (VI)²³ e remoção de fosfato²⁴.

A sorção de ânions presentes em soluções aquosas pode também ocorrer pela regeneração do HDL calcinado, baseando-se na propriedade denominada “efeito memória”¹⁷. Este processo é acompanhado por um aumento no pH da solução. Desta maneira, a regeneração quando conduzida em água pura dá origem à intercalação de ânions hidroxila. Alguns trabalhos publicados indicam a possibilidade de remoção de ânions orgânicos e inorgânicos utilizando o “efeito memória” como; trinitrofenol e tricloroifenol¹⁶, pesticidas²⁵, surfactantes²⁶⁻²⁸, I^- (29), fosfato³⁰ entre outros.

Além destes, outros trabalhos tratam da remoção do íon cromato em solução, através da re-hidratação de hidróxidos duplos lamelares contendo carbonato, previamente calcinado. Em um estudo o HDL foi aquecido por 3 horas à 560 °C e o material resultante usado no estudo da sorção de CrO_4^{2-} em atmosfera livre de carbonato. Como resultado houve um aumento na concentração de hidróxidos presente na solução, sugerindo que o mecanismo envolvido é baseado na troca iônica (os ânions OH intercalados são deslocados da região interlamelar pelos íons cromato)^{31,32}.

I. INTRODUÇÃO

Kovanda e colaboradores também reportaram a remoção de ânions vanadato e arsenato de soluções, através da regeneração do sorvente (HDL calcinado), em repetidos processos de calcinação-regeneração-troca aniônica. O HDL contendo carbonato foi calcinado na faixa de temperatura de 350 a 550 °C e colocado em contato com uma solução contendo os ânions inorgânicos em questão. Os ânions sorvidos no material regenerado foram então removidos da região interlamelar por troca aniônica em uma solução contendo carbonato. Então o HDL contendo carbonato foi novamente calcinado e colocado mais uma vez em contato com a solução dos ânions inorgânicos. Os repetidos ciclos de calcinação-regeneração-troca iônica apresentaram uma redução gradual na capacidade de adsorção do HDL, de cerca de 50 % após os dois primeiros ciclos e nos ciclos subsequentes a redução não foi tão significativa³¹.

I.1.3c – Aplicações farmacêuticas

A principal aplicação farmacêutica dos HDLs é como agente para o tratamento de úlceras gástricas utilizando o HDL de Mg-Al-CO₃ (Talcid®). Um método efetivo para o tratamento de úlceras gástricas é a inibição da ação do HCl do suco gástrico.

Um bom antiácido deve apresentar as seguintes características:

- Efeito de neutralização rápido.
- Efeito tamponante na faixa de pH 3-5, evitando assim que o pH do suco gástrico se torne muito alcalino.
- Atividade estável mesmo na presença de outros componentes do suco gástrico.

A atividade antipéptica dos HDLs pode ser atribuída tanto a adsorção da pepsina na superfície do HDL, como ao efeito tampão do HDL em pH ~ 4,0 por um longo tempo. A eficiência dos HDLs no combate a úlceras gástricas também pode ser atribuída a capacidade destes materiais na adsorção e sorção de ácidos biliares⁴.

Outra aplicação no campo medicinal que tem sido pouco explorada é a utilização de HDLs como veículo na administração de drogas. Neste sentido poderia combinar ambas propriedades dos HDLs, como antiácido e como veículo de drogas (fármacos) intercaladas³³. Além disso, espera-se que o material intercalado tenha uma liberação gradual decorrente da destruição do material lamelar em função do ataque ácido³⁴.

Em nosso laboratório foi estudada a liberação “*in vitro*” de compostos orgânicos de interesse farmacêutico. Desta maneira abriu-se um novo caminho na utilização de HDLs como veículo para liberação de fármacos³⁵.

I.1.4. Métodos de síntese

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados por vários métodos (síntese direta e indireta), o que não significa facilidade na preparação de compostos puros, mas que diferentes métodos de síntese podem ser adotados em função da composição requerida. Existem vários métodos diretos para a síntese de HDLs, os principais são: método do sal-base, também chamado de coprecipitação, método do sal-óxido e a síntese hidrotérmica, este último bem menos utilizado.

Os métodos de síntese indireta envolvem a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor. Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar são: (i) troca iônica direta em solução, (ii) troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido, (iii) regeneração do precursor calcinado, em meio contendo o ânion a ser substituído, e (iv) substituição em fase dupla, partindo de um precursor contendo um tensoativo aniônico sulfatado ou sulfonado.

I.1.4a – Método do sal-base ou coprecipitação

O método de sal-base ou de coprecipitação pode ser realizado a pH variável ou a pH constante.

O método de coprecipitação a pH variável, um dos mais utilizados, consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Neste método é necessário que a precipitação seja realizada em temperatura relativamente baixa para evitar a precipitação de hidróxidos simples.

Para a síntese por coprecipitação a pH constante, uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH durante a síntese é controlado e mantido constante através da adição controlada de uma solução alcalina, sob forte agitação à temperatura ambiente³.

I.1.4b – Método do sal-óxido

Este método de síntese consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso quantidades constantes da solução do metal trivalente são adicionadas sobre uma

I. INTRODUÇÃO

suspensão do óxido do metal divalente. Esta adição é feita de maneira lenta de forma que se mantenha o pH constante³.

A síntese dos HDLs utilizando o método do sal óxido apresenta algumas limitações como: o óxido do cátion divalente deve sofrer hidrólise lenta, o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente e o ânion a ser intercalado deve ser estável em meio ácido.

I.1.4c – Método de síntese hidrotérmica

Na síntese hidrotérmica, os dois cátions, di e trivalente, são utilizados na forma de óxido. Esses óxidos são suspensos em água onde se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza o seu anidrido, sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura. Este método apresenta uma grande vantagem em relação aos outros, que é evitar a presença de sais¹⁴.

I.1.4d – Método de troca aniônica direta em solução

Nos métodos de substituição aniônica um fator muito importante a ser considerado é a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar. A capacidade de estabilização de alguns ânions pode ser ordenada como:

Entretanto esta série é efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Em termos da cinética de substituição será necessária uma avaliação individual para cada caso. Em termos cinéticos a substituição será dependente do tamanho, da carga e geometria do ânion a ser substituído bem como do ânion a ser intercalado^{4,36-38}.

Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar podem ser resumidos através da seguinte reação:

A troca aniônica direta em solução utiliza uma solução concentrada (cerca de 0,1 mol dm⁻³) do ânion de interesse, e normalmente um HDL contendo cloreto é usado como precursor. O ânion a ser intercalado deve apresentar maior capacidade de estabilização da

I. INTRODUÇÃO

lamela do que o precursor, além de estar presente em quantidade suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido da troca.

Este método tem como a maior limitação a eficiência de troca, que na maioria das vezes é baixa e a quantidade resultante do ânion precursor é classificada como impureza.

I.1.4e – Método de troca aniônica em meio ácido

Neste método utiliza-se como precursor um HDL contendo carbonato ou um ânion orgânico intercalado. Isto se justifica pelo fato destes ânions serem protonáveis em valores de pH baixo. Para o ânion carbonato, como o mesmo é eliminado do meio reacional na forma de dióxido de carbono, é possível a utilização de soluções diluídas do ânion a ser intercalado. Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido³. Este método é muito eficiente, sendo que em alguns casos a troca aniônica alcança valores próximos de 100%. Uma desvantagem deste método é que o ataque ácido provoca destruição parcial das lamelas.

I.1.4f – Método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado

O método de intercalação por regeneração de um precursor calcinado em presença do ânion de interesse requer a preparação de um HDL contendo carbonato, que precisa ser calcinado em uma temperatura adequada, de forma a produzir um óxido-hidróxido misto de Mg/Al na sua forma amorfa. A calcinação do HDL do sistema Mg-Al-CO₃ normalmente é realizada à temperatura em torno de 500 °C por 4 horas. O uso do HDL contendo carbonato é justificado pelo fato do mesmo se decompor em temperaturas inferiores à do Cl⁻ e NO₃⁻. Além disso, o gás resultante da decomposição não é oxidante, como o gás Cl₂ ou gás NO₂.

O óxido-hidróxido misto obtido é então colocado em contato com uma solução aquosa do ânion a ser trocado ocorrendo a regeneração da estrutura lamelar do HDL com a intercalação do ânion. Este processo ocorre devido a propriedade “efeito memória” que os HDLs de Mg-Al apresentam³⁹.

Uma das principais limitações deste método é a elevação do valor do pH durante a regeneração da estrutura lamelar. Esta elevação no valor do pH pode levar à intercalação de hidroxilas que competirão com a intercalação do ânion de interesse. Além disso, para que a troca seja realizada com sucesso é necessário evitar o contato do material calcinado com o

dióxido de carbono do ar, o que levaria a regeneração da estrutura com a intercalação de carbonato³.

I.1.4g – Método de substituição em fase dupla

Esse método de substituição foi recentemente desenvolvido em nosso laboratório^{35,40,41}, tornando-se uma nova alternativa para a síntese de HDLs por via indireta. A substituição em fase dupla consiste na preparação de um HDL precursor contendo o ânion dodecilsulfato (DS). A troca do ânion DS por um ânion de interesse é realizada através da adição de uma solução de CTAB (brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil-amônio) em uma suspensão contendo: o HDL precursor, o ânion de interesse e clorofórmio.

O processo de troca ocorre devido à formação de um sal entre os tensoativos aniônico e catiônico, insolúvel em água e altamente solúvel em clorofórmio, retirando os ânions DS da solução aquosa, o que desloca o equilíbrio de forma que estes ânions sejam retirados do domínio interlamelar, sendo substituídos pelo ânion de interesse, tornando a substituição rápida e eficiente. Os HDLs obtidos através deste método apresentaram alta cristalinidade e pureza de fase.

I.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS A SEREM REMOVIDOS

A ampla contaminação de águas naturais por compostos orgânicos é uma preocupação atual. A solução para este tipo problema demanda pesquisas relacionadas com o tratamento de efluentes. A capacidade potencial dos HDLs como sorventes, torna estes materiais atrativos como possíveis filtros para o tratamento de águas contaminadas com ânions orgânicos⁴²⁻⁴⁴.

Com uma produção de 14,4 milhões de toneladas em 1993, o ácido teraftálico puro (PTA do inglês purified terephthalic acid) e o dimetiltereftalato (DMT) são os principais monômeros usados na produção mundial de poliéster. As duas substâncias são obtidas através do processo de oxidação do p-xileno. A substância PTA é resultante de uma oxidação simples do p-xileno e purificação por hidrogenação, enquanto que o DMT é resultante de uma série de reações de oxidação e esterificação com metanol seguido por destilação.

Estes os dois processos geram águas residuais contendo ácido tereftálico e ácido acético como principais poluentes, além de compostos aromáticos intermediários da oxidação

I. INTRODUÇÃO

do p-xileno, como ácido benzóico, ácido p-tolúico e 4-carboxibenzaldeído. Estes efluentes industriais normalmente são tratados por digestores industriais, através do processo de digestão anaeróbia^{45,46}.

Recentemente, estudos demonstraram que uma elevada concentração de ácido acético inibe o processo biológico, na degradação do ácido benzóico e do ácido p-tolúico. Já o ácido tereftálico não tem efeito sobre a degradação do ácido benzóico. Porém estudos indicam que o processo de degradação do ácido tereftálico pode ser afetado devido a presença de hidrogênio assim como de ácido acético e ácido benzóico. A tabela 1.4 apresenta os valores de concentração dos compostos e pH dos efluentes industriais presentes nos processos de preparação de PTA e DMT.

Tabela 1.4 – Composição de efluentes industriais presentes nos processos de preparação de PTA e DMT⁴⁵.

Produto do Processo	PH do processo	Composição do Efluente		
		TA (mol dm ⁻³)	BA (mol dm ⁻³)	p-tol (mol dm ⁻³)
PTA	4.5	$6,6 \cdot 10^{-3} - 16 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4} - 12 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$
DMT	1.6 - 3	$2,4 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$

TA = ácido tereftálico, BA = ácido benzóico, p-tol = ácido p-tolúico.

Os três compostos aromáticos selecionados para estudo neste trabalho são apresentados a seguir.

I.2.1. Ácido Tereftálico

As propriedades físico-químicas do ácido tereftálico são apresentadas na tabela I.5

Tabela I.5 – Propriedades físico-químicas do ácido tereftálico

Peso molecular	pKa	Solubilidade
166,13	3,33	álcool, alcalóides

A figura 1.4 apresenta a estrutura molecular do ácido tereftálico.

Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura molecular do ácido tereftálico.

I.2.2. Ácido Benzóico

As propriedades físico-químicas do ácido benzóico são descritas na tabela I.6.

Tabela I.6 – Propriedades físico-químicas do ácido benzóico.

Peso molecular	pKa	Solubilidade
112,12	4,19	álcool, éter, acetona, benzeno, clorofórmio

A representação da estrutura molecular do ácido benzóico é apresentada na figura 1.5.

Figura 1.5 – Representação esquemática da estrutura molecular do ácido benzóico.

I.2.3. Ácido 4-metil-benzóico

A tabela I.7 apresenta algumas propriedades físico-químicas do ácido 4 metil-benzóico ou ácido p-tolúico.

Tabela I.7 – Propriedades físico-químicas do ácido 4-metil-benzóico ou p-tolúico.

Peso molecular	pKa	Solubilidade
136,15	4,36	álcool, éter

A figura 1.6 ilustra a estrutura molecular do ácido p-tolúico.

Figura 1.6 – Representação esquemática da estrutura molecular do ácido p-tolúico.

Para se estudar a sorção destes compostos em HDLs é necessário que os mesmos se encontrem na forma aniônica, para ocorrer a intercalação ou adsorção dos compostos aromáticos no material. Por isso os experimentos foram realizados com os sais de sódio de cada dos compostos aromáticos representados acima.

II. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

1. Preparação e caracterização do HDL de magnésio e alumínio contendo carbonato, utilizado como sorvente ou como precursor do mesmo.
2. Preparação e caracterização dos HDLs de magnésio e alumínio contendo ânions orgânicos derivados da produção de polietileno como os dos ácidos tereftálico (TA), benzóico (BA) e p-tolúico ou 4-metil-benzóico (m-BA).
3. Estudo da capacidade de sorção do HDL para o material original e calcinado através da determinação de isotermas de adsorção/sorção.
4. Estudo da cinética do processo de sorção dos ânions orgânicos no HDL calcinado durante o processo de regeneração da estrutura lamelar.
5. Investigação da capacidade de reciclagem do sorvente, a partir do HDL contendo carbonato calcinado, através de repetidos ciclos de calcinação/sorção.
6. Investigação da seletividade da sorção a partir de soluções contendo os três ânions orgânicos, pelo processo de regeneração da estrutura lamelar.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho tinham grau analítico de pureza, e não foram realizadas purificações prévias. A relação de todos os materiais utilizados, suas fórmulas moleculares, nomes dos fabricantes e grau de pureza são descritos no apêndice A. A água utilizada durante os experimentos realizados neste trabalho era destilada ou deionizada através do sistema Millipore MilliQ® e decarbonatada através do aquecimento da água deionizada seguida de resfriamento sob borbulhamento com gás inerte (N₂).

III.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.2.1. Síntese do HDL de Mg-Al contendo carbonato – Adsorvente

A preparação do HDL utilizado como adsorvente seguiu o método de coprecipitação a pH variável (decrecente) proposto por Reichle¹⁴. Uma solução, contendo 1,0 mol de Mg(NO₃)₂ e 0,5 mols de Al(NO₃)₃ em 700 cm³ de água (razão Mg/Al = 2), foi adicionada lentamente, sob agitação e temperatura constante de 35 °C, sobre uma solução contendo 3,5 mols de NaOH e 1,0 mol de Na₂CO₃ em 1000 cm³. O pH final de adição ficou em torno de 12.

Para melhorar a cristalinidade do precipitado obtido, foi realizado um tratamento hidrotérmico a 65 °C por 18 horas, sob agitação. Após o tratamento hidrotérmico o material foi resfriado a temperatura ambiente centrifugado e lavado com grande quantidade de água. Após a lavagem o material foi seco em vácuo, na presença de sílica gel ativada, e então estocado para caracterização posterior.

III.2.2. Síntese do HDL de Mg-Al contendo ânions orgânicos

Para realizar as caracterizações e comparações com os sólidos resultantes da regeneração por sorção dos compostos orgânicos, foram sintetizados HDLs de Mg-Al contendo ânions tereftalato (TA), benzoato (BA) e 4-metil-benzoato (m-BA) através do

método de coprecipitação. A síntese destes materiais seguiu o método descrito por Jones^{47,48}, em que uma solução contendo 0,05 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e 0,025 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (razão de $\text{Mg}/\text{Al} = 2$) em 35 cm^3 de água, foi adicionada lentamente e sob agitação constante a uma solução contendo 0,25 mols de ácido tereftálico/benzóico/4-metil-benzóico (neutralizado com uma quantidade estequiométrica de hidróxido de sódio), ou de sais sódico dos ácidos (0,25 mols) em 50 cm^3 de água. O pH da mistura foi mantido constante em valor aproximado de 10 à temperatura constante de 55°C , durante toda a adição.

A suspensão obtida foi tratada hidrotermicamente por 18 horas a 65°C . Todo o processo foi realizado em atmosfera de nitrogênio e utilizando água decarbonatada para evitar a contaminação por CO_2 da atmosfera. Após o tratamento hidrotérmico o material foi lavado e seco à vácuo em presença de sílica gel ativada.

III.2.3. Tratamento térmico (calcinação)

O HDL de Mg-Al-CO_3 sintetizado ou o material obtido após os ciclos de sorção foram tratados termicamente para obtenção do óxido-hidróxido misto de Mg e Al utilizado como sorvente. Para a obtenção do adsorvente utilizado na determinação das isotermas de sorção assim como no estudo cinético e de reciclagem, uma quantidade de HDL do sistema Mg-Al-CO_3 foi calcinado a 500°C por 4 horas em fluxo de O_2 . Após a calcinação esse material foi devidamente armazenado de forma a evitar o contato com CO_2 presente na atmosfera.

III.2.4. Determinação das isotermas de adsorção ou de sorção

As isotermas de adsorção a 25°C foram determinadas através do método de batelada. Nesse procedimento, amostras de 50 cm^3 de soluções em diferentes concentrações de cada um dos três ânions orgânicos em $\text{pH} = 7$, foram adicionadas a massas constantes de 200 mg do HDL original ou calcinado em frascos erlenmeyers com tampa. A concentração das soluções variou em uma faixa de 0 a $100 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para o ânion tereftalato, de 0 a $75 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para o ânion benzoato e de 0 a $100 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para o ânion 4-metil-benzoato. As suspensões foram mantidas sob agitação durante 72 horas à temperatura constante de 25°C , em um banho termostatizado tipo Dubnoff Marconi, para garantir o equilíbrio. Após esse período a suspensão foi centrifugada em uma centrífuga Eppendorf Modelo 5403. Os materiais sólidos foram separados e secos para posteriores análises e as soluções sobrenadantes analisadas por espectrofotometria na região do UV-vís em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453.

III. PARTE EXPERIMENTAL

As concentrações finais dos ânions orgânicos presentes nos sobrenadantes foram determinadas utilizando curvas de calibração ($\lambda = 240$ nm para análise do tereftalato, $\lambda = 223$ nm para o benzoato e $\lambda = 234$ nm para o 4-metil-benzoato) apresentadas no apêndice B.

III.2.5. Estudo da cinética do processo de sorção

Para realizar o estudo da cinética do processo de sorção no material calcinado, foi utilizada uma suspensão contendo a mesma razão entre massa/volume usada na determinação das isotermas. Neste procedimento, 200 cm³ da solução contendo tereftalato ou benzoato, em concentrações de 12 ou 60 mmol.dm⁻³, e para o ânion 4-metil-benzoato em concentrações de 6 e 60 mmol dm⁻³ (pH = 7), foram adicionados à 800 mg do HDL calcinado em uma cela fechada, mantendo o sistema sob agitação e temperatura constante de 25 °C. Alíquotas de 10 cm³ de suspensão foram retiradas em períodos determinados, de 15 minutos até 72 horas. As amostras retiradas foram centrifugadas, sendo os sólidos separados e secos e as soluções sobrenadantes analisadas por espectrofotometria na região do UV-vís. Também foi monitorado o pH nas soluções sobrenadantes.

III.2.6. Determinação da capacidade de reciclagem do material

A capacidade de reciclagem do HDL calcinado foi estudada através de experimento de repetidos ciclos de calcinação/sorção utilizando o mesmo material sólido. Para isso o HDL de Mg-Al-CO₃ foi calcinado à 500 °C durante 4 horas em atmosfera de oxigênio, uma massa de 1000 mg deste material calcinado foi colocada em contato com 250 cm³ de solução dos ânions orgânicos em concentrações de 12, 60 ou 6 mmol.dm⁻³ a 25 °C, mantendo desta forma a mesma razão entre massa e volume, utilizada na obtenção das isotermas.

Após o período de contato (72 horas) a suspensão foi centrifugada, o sólido foi seco e analisado por difração de raios-X no pó e por espectroscopia na região do infravermelho e a solução sobrenadante analisada por espectrofotometria na região do UV-vís (primeiro ciclo). O material sólido resultante foi então calcinado novamente seguindo as mesmas condições iniciais. Uma massa de 800 mg deste material calcinado foi colocada em contato com 200 cm³ de solução dos ânions e mantido em contato por 72 horas, repetindo todo o procedimento de separação e análise (segundo ciclo).

Este procedimento foi realizado por mais três vezes resultando em 5 ciclos, sendo que o último ciclo foi realizado com 200 mg do material calcinado e 50 cm³ de solução. Desta forma foi possível manter a mesma razão massa/volume, mesmo com as perdas de massa devido aos procedimentos em cada ciclo.

III.2.7. Análise por difração de raios-X no pó (DRXP)

Um difrattômetro de raios-X Siemens D5005 que utiliza cátodo de cobre e um monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $k_{\alpha 1}$ do cobre, com comprimento de onda de 1,5406 Å, foi utilizado para obter os padrões de difração de raios-X no pó. Utilizou-se uma faixa de varredura (2θ) de 2 a 70°, a um passo de 0,02° a cada segundo. As amostras dos sólidos sintetizados ou obtidos após os experimentos de regeneração, foram previamente maceradas para obtenção de partículas de tamanho uniforme. O pó resultante foi colocado em um porta amostra de vidro, com rebaixamento rugoso, onde o sólido foi aderido.

III.2.8. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (ATG/ATD) foi realizada em um equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, acoplado ao microcomputador com o programa analisador Thermal Analyst 2100, ambos da TA Instruments, que realiza simultaneamente as análises termogravimétrica e térmica diferencial. A faixa de aquecimento utilizada foi da temperatura ambiente até 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 1 °C por minuto. Durante a análise térmica utilizou-se atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 cm³ min⁻¹. Para estas análises utilizou-se uma quantidade de massa da amostra de aproximadamente 12 mg.

III.2.9. Análise de área superficial específica e porosidade

A determinação da área superficial específica e porosidade foram determinadas a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio a temperatura de -196 °C, em um Micromerit ASAP 2000, pelo método de adsorção de nitrogênio, utilizando-se as isotermas de BET e BJH. Antes das medidas realizou-se degaseificação das amostras à 70 °C por 1 hora ou até que não houvesse mais variação na pressão.

Foi realizada então a medida do volume livre no interior do porta amostra, pela adição de um volume conhecido de nitrogênio gasoso medindo-se imediatamente a pressão. O interior do porta amostra foi novamente evacuado, pelo mesmo procedimento utilizado na primeira degaseificação. Foram então adicionados no interior do porta amostra, volumes conhecidos de nitrogênio gasoso, medindo-se, para cada um, a pressão após se atingir o equilíbrio.

III.2.10. Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os materiais intercalados e adsorvidos foram analisados por espectroscopia no infravermelho em um espectrofotômetro Nicolet 5ZDX FT-IR, em pastilhas prensadas de KBr, preparadas a partir de uma mistura de 2,5% das amostras em KBr. Os espectros foram obtidos com 60 varreduras em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.2.11. Análise elementar por combustão

As quantidades de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes nos HDLs sintetizado e regenerados, foram determinadas através da análise elementar por combustão. Para esta análise utilizou-se o equipamento CE Instruments – EA-1110 com coluna Porapack PQS e detector de condutividade térmica.

III.2.12. Quantificação de Mg(II) nos HDLs preparados

A análise foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN AA-175, com lâmpada específica para o magnésio. O padrão primário utilizado foi o óxido de magnésio, que após pesagem e conseqüentes diluições apresentou uma concentração final de magnésio de 1,0 ppm.

Uma amostra do HDL foi pesada de forma que após sua dissolução com ácido nítrico e diluições necessárias, apresentasse uma concentração da mesma ordem de grandeza daquela apresentada pelo padrão e conforme o limite de detecção do aparelho.

III.2.13. Quantificação de Al (III) nos HDLs preparados

A quantificação dos íons alumínio foi realizada através da técnica descrita por Ahmed e colaboradores⁴⁹. Para esta quantificação, 800 mg de HDL foram dissolvidas em HNO₃ e o volume completado com água para 50 cm³. Adicionou-se então 7 cm³ de uma solução contendo hidrato de morina e álcool acidificado (H₂SO₄) em 0,08 cm³ da solução contendo o HDL dissolvido. A solução resultante foi então diluída para um volume de 10 cm³ e a absorbância foi medida em um comprimento de onda de 421 nm. A partir da curva de calibração determinada previamente nas mesmas condições (apêndice B), utilizando uma solução padrão de alumínio, foi possível determinar a concentração de íons alumínio presente na solução contendo o HDL dissolvido.

III.2.14. Estudo da sorção em solução contendo os três ânions

Neste experimento, o objetivo foi estudar a seletividade na intercalação dos três ânions orgânicos presentes em uma mesma solução, durante o processo de regeneração da estrutura lamelar. Para isso, foram determinadas isotermas de adsorção/sorção utilizando o método de batelada descrito na seção III.2.4.

O HDL calcinado foi colocado em contato com solução aquosa, em concentrações molares iguais dos três ânions em cada solução. Estas concentrações variaram numa faixa de 0,6 mmol dm⁻³ até 100 mmol dm⁻³, para cada ânion.

Após o tempo de contato as suspensões foram centrifugadas e separadas, sendo os sólidos analisados por difração de raios-X no pó e os sobrenadantes analisados por HPLC para determinação da concentração final.

III.2.15. Determinação da concentração de ânions por HPLC

Como os três ânions estudados apresentam absorção em comprimentos de onda próximos, o método de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível não é adequado para a quantificação dos mesmos em uma mistura contendo as três espécies orgânicas. Assim, para a quantificação dos três ânions nas mesmas soluções foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Para isto seguiu-se o método descrito por Saiz e colaboradores⁵⁰, utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta performance Shimadzu modelo SCL-10A VP, com uma coluna C 18 – Shimadzu CLC-ODS (M), um detector

espectrofotométrico na região do ultravioleta-visível em comprimento de onda de 230 nm. Utilizou-se como fase móvel um tampão fosfato ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 6.5$)/metanol (95:5) com um fluxo de injeção de 1 ml min^{-1} em temperatura de 40°C .

A partir de diluições sucessivas de uma solução contendo TA, BA e m-BA de concentração conhecida, obteve-se a curva padrão, através da integração das áreas dos picos relativos a cada uma das espécies orgânicas nas diferentes concentrações utilizadas, apresentada no apêndice B.

III.4. FORMA DE ANÁLISE DOS DADOS

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível identificar o material lamelar através da repetição dos picos basais. Para a indexação de cada um dos picos, foram feitas comparações com o padrão do banco de dados Power Diffraction Files, JCPDS-ICDD, PDF - 2 Database Sets 1-44. O padrão utilizado foi a hidrotalcita [Mg-Al-CO_3], HDL catalogado nesse banco de dados. Tendo-se os picos indexados utilizou-se a equação de Bragg para determinar os espaçamentos basais, que foram calculados pela média das distâncias encontradas para os picos basais identificáveis e de boa definição. Os cálculos foram realizados com auxílio do programa computacional Diffrac Plus Basic, versão 1.70, específico para este equipamento de raios-X.

Para os HDLs sintetizados, contendo os ânions orgânicos TA e BA, foi possível indexar os picos característicos da intercalação dos ânions, por comparação com os dados encontrados na literatura^{9,47,51,52}. No caso do m-BA, como não haviam dados na literatura, fez-se a indexação por comparação com o padrão do BA intercalado. Assim, a partir do valor do espaçamento basal é descontado o valor de $4.8 \text{ \AA}$ atribuído à espessura da lamela, obtendo-se então o valor do espaçamento interlamelar. Com o auxílio de programas computacionais de simulação, calcula-se o tamanho da molécula orgânica intercalada, e associa-se então este valor obtido ao espaçamento interlamelar, determinando desta maneira o arranjo espacial da molécula dentro da lamela.

Nas análises termogravimétricas, a determinação das etapas de decomposição do HDL foi realizada através da variação da taxa de decomposição ao longo da curva termogravimétrica (TG). A variação na taxa de decomposição pode ser observada na curva da primeira derivada da curva TG (DATG). A definição de picos e vales na curva DATG é

III. PARTE EXPERIMENTAL

utilizada na determinação dos limites das etapas de decomposição, onde os picos indicam máxima taxa de decomposição, e os valem indicam o término da etapa de decomposição.

Nos HDLs intercalados com ânions orgânicos, as etapas de decomposição térmica não são bem definidas, pois muitas vezes estas etapas estão sobrepostas. Por exemplo, não é possível se distinguir com exatidão o ponto final de perda de água (adsorvida e estrutural) do início da etapa de desidroxilação, bem como o início e o final da etapa de decomposição do ânion orgânico intercalado. A curva de análise térmica diferencial (ATD) identifica a ocorrência de processos endo e exotérmicos em função da variação de temperatura do forno. Pode ainda indicar quando ocorrem as reações de combustão, onde há picos altamente exotérmicos, para experimentos feitos em fluxo de gás contendo oxigênio.

Os espectros de infravermelho dos materiais obtidos foram utilizados para se confirmar a presença ou ausência de espécies orgânicas nas amostras, através da identificação de bandas características dos grupamentos orgânicos.

Com os resultados da quantificação dos cátions por espectrofotometria de absorção atômica (para o cátion Mg^{2+}) e por espectrofotometria na região do UV-vís (para o cátion Al^{3+}) e da quantificação da água de hidratação por análise termogravimétrica foi possível determinar através da fórmula geral, a fórmula mínima aproximada de cada um dos HDLs preparados.

Os dados relacionados com as propriedades texturais, como área superficial específica e porosidade dos sólidos, obtidos pela adsorção de N_2 a baixa temperatura foram determinados através das isothermas de BET e BJH.

Para os experimentos relacionados à adsorção/sorção dos ânions orgânicos em HDL contendo carbonato, a quantidade de ânions adsorvidos foi determinada através da diferença entre as concentrações iniciais das soluções e de equilíbrio no sobrenadante (após o período de contato). Com os valores obtidos da variação de concentração após a adsorção, foram construídos gráficos da adsorção (em unidades de mmol de adsorbato por grama de adsorvente) em função da concentração de equilíbrio do adsorbato em $mmol\ dm^{-3}$. Desta forma foi possível analisar os dados e observar o comportamento da curva de adsorção desde concentrações baixas até as mais altas utilizadas. Este tipo de tratamento se enquadra no modelo proposto por Freudlinch, que é o modelo mais utilizado no estudo de adsorção na interface sólido/líquido. A capacidade de sorção do HDL foi determinada a partir do cálculo percentual entre a concentração inicial e de equilíbrio em função da concentração inicial.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA [Mg-Al-CO₃] – ADSORVENTE

O HDL contendo carbonato preparado conforme o método descrito na seção III.2.1, apresentou um pH final na faixa de 11 a 12. O padrão de difração de raios-X no pó para o material obtido está representado na figura 4.1.

Figura 4.1 – Padrão de difração de raios-X no pó do HDL de Mg-Al-CO₃ preparado.

O material pode ser caracterizado como lamelar devido à repetição dos picos basais. O espaçamento basal para este material foi calculado de acordo com os procedimentos descritos na seção III.4. Assim, pelos valores obtidos dos picos (003 e 006) foi possível calcular o espaçamento basal médio de 7.62 Å, que está de acordo com a literatura¹. Através da intensidade e largura dos picos é possível observar que o material apresenta uma boa cristalinidade e organização quanto ao empilhamento das lamelas.

A quantificação do íon magnésio e alumínio no HDL preparado, conforme descrito nas seções III.2.12 e III.2.13, indicou uma razão molar M^{2+}/M^{3+} igual a 1,92 ou de aproximadamente 2.

A figura 4.2 apresenta as curvas obtidas na análise térmica para o material preparado.

Figura 4.2 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL contendo carbonato preparado.

Analisando as curvas da figura 4.2 é possível identificar três faixas de decomposição. A primeira delas envolve a eliminação de água presente no material, essa faixa inicia-se na temperatura ambiente e vai até 230 °C e corresponde a uma decomposição de 17,7 %. A segunda faixa que vai de 230 °C até cerca de 430 °C está relacionada à decomposição de parte das hidroxilas e a terceira faixa de 430 °C até 600 °C se deve à decomposição do restante das hidroxilas e do carbonato intercalado. A somatória da decomposição destas duas últimas etapas representa uma perda de massa de 26,4 %.

A partir da fórmula geral representada na seção I, das quantificações dos íons de magnésio e alumínio e da análise termogravimétrica do HDL preparado, foi possível determinar a seguinte fórmula mínima aproximada:

IV.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs CONTENDO OS ÂNIONS ORGÂNICOS

Os HDLs contendo ânions orgânicos intercalados (tereftalato, benzoato e 4-metil-benzoato) foram preparados seguindo o método descrito na seção III.2.2. Os padrões de difração de raios-X no pó, obtidos para as amostras intercaladas com os ânions tereftalato (TA), benzoato (BA) e metil-benzoato (m-BA), são apresentados na figura 4.3.

Figura 4.3 – Padrões de difração de raios-X no pó dos HDLs de Mg-Al preparados, contendo os ânions orgânicos TA, BA e m-BA.

Os valores do espaçamento basal para cada material são muito próximos aos encontrados na literatura para o TA e BA. Para o HDL do sistema de Mg-Al-TA calculou-se a partir dos picos basais um espaçamento basal médio de 14.1 Å. Da mesma forma determinou-se o espaçamento basal para o HDL do sistema Mg-Al-BA, obtendo-se um valor médio de 15.6 Å, que estão de acordo com resultados apresentados por Jones^{9,48,52}.

Para o ânion m-BA determinou-se o espaçamento basal médio do material através da repetição dos picos (003, 006 e 009) obtendo-se uma distância média de 16.4 Å. O valor do espaçamento basal encontrado está próximo dos valores encontrados para os ânions orgânicos, tereftalato (TA) e benzoato (BA). Como o ânion 4-metil-benzoato (m-BA) tem estrutura molecular muito semelhante as estruturas dos outros dois ânions, apresentando apenas um grupo metila a mais em relação ao benzoato, era de se esperar que o espaçamento basal para o m-BA estaria próximo aos valores obtidos para TA e BA, como de fato ocorreu.

Para o HDL contendo tereftalato, assumindo que a espessura da lamela dos HDLs apresenta um valor aproximado de 4.8 Å foi possível atribuir um valor de 9.3 Å para o espaçamento interlamelar (galeria). Sabendo-se que o tamanho dos ânions tereftalato é de aproximadamente 9.0 Å, o valor do espaçamento na região interlamelar pode ser atribuído à presença dos ânions intercalados na posição vertical entre as lamelas⁹.

O arranjo vertical dos ânions na região interlamelar pode ser explicado pela interação dos grupos carboxilato da molécula orgânica com a lamela. Esta distância interlamelar

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

demonstra que o tereftalato está presente entre as lamelas e não apenas adsorvido na superfície externa das partículas

Para o HDL contendo o ânion benzoato intercalado, que apresenta um valor de espaçamento basal de 15.6 Å, o valor da distância interlamelar corresponde a 10.8 Å, descontando a espessura da lamela de 4.8 Å. Considerando-se que o tamanho dos ânions benzoato, calculado pelo programa computacional de simulação ACD/ChemSketch é de aproximadamente 5.0 Å, o valor da altura da galeria encontrado normalmente é associado à formação de uma estrutura em forma de bicamada com moléculas arranjadas de forma alternada entre as lamelas^{9,52}.

No caso da intercalação do m-BA, não há dados na literatura para fazer a comparação. Portanto, o arranjo dos ânions m-BA na região interlamelar foi proposto a partir do valor experimental obtido para a distância interlamelar e do cálculo teórico do tamanho da molécula utilizando o programa de simulação. A partir dos valores de espaçamento basal determinado para o HDL intercalado com m-BA de 16.4 Å, e da espessura da lamela de 4.8 Å, chega-se a um valor para a distância interlamelar de 11.6 Å. Como o tamanho aproximado do ânion, calculado pelo programa de simulação, foi de 6.4 Å é possível associar o valor experimental da distância interlamelar à formação de uma estrutura em forma de bicamada assim como para o benzoato. Nesse tipo de arranjo, os grupos carboxilato do ânion orgânico são ligados às lamelas de hidróxido através de interações eletrostáticas e de ligações de hidrogênio, e os grupos aromáticos ficam localizados na região central da galeria.

A figura 4.4 mostra uma representação esquemática de modelos propostos para o arranjo dos ânions orgânicos tereftalato (TA), benzoato (BA) e metil-benzoato (m-BA) intercalados no HDL.

Figura 4.4 – Representação esquemática de modelo proposto para o arranjo dos ânions: (a) tereftalato, (b) benzoato e (c) metil-benzoato na região interlamelar (● átomos de oxigênio, ● átomos de carbono).

O processo de decomposição do HDL de [Mg-Al] contendo tereftalato, benzoato ou 4-metil-benzoato, é uma etapa importante na reciclagem do sorvente, pois os três ânions podem ser adsorvidos e/ou intercalados no HDL. Os HDLs preparados, contendo os ânions orgânicos, foram submetidos a análise termogravimétrica e térmica diferencial. As curvas de análise térmica para os HDLs intercalados com o TA, BA e m-BA são mostradas nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 respectivamente.

Figura 4.5 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL preparado contendo tereftalato (TA).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.6 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL preparado contendo benzoato (BA).

Figuras 4.7 – Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL preparado contendo 4-metil-benzoato (m-BA).

As curvas de decomposição dos três HDLs são no geral muito semelhantes e podem ser divididas em quatro etapas: a primeira delas corresponde a eliminação de água adsorvida no material. A segunda etapa é relativa à decomposição das moléculas de água que compõem a estrutura cristalina do material. Na terceira etapa, a perda de massa pode ser atribuída a decomposição de parte dos grupos hidroxila presentes na lamela. E finalmente para a quarta etapa, a perda de massa refere-se à eliminação restante das hidroxilas e à combustão do composto orgânico intercalado. No caso do benzoato e do 4-metil-benzoato intercalado, a terceira e quarta etapas aparecem bastante sobrepostas. Nesta última etapa tem-se a formação do óxido-hidróxido misto de magnésio e alumínio.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados obtidos das curvas de análise térmica realizadas para os HDLs contendo TA, BA e m-BA preparados, apresentadas nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7, foi possível determinar a faixa de temperatura para cada uma das etapas de decomposição como mostra a tabela IV.1.

Tabela IV.1. – Faixas de temperatura para cada etapa de composição dos HDLs preparados.

HDL	1º Etapa	2º Etapa	Perda de H ₂ O (%)*	3º Etapa	4º Etapa
Mg-Al-TA	25 – 110 °C	110 – 300 °C	19,77	300 – 470 °C	460 – 530 °C
Mg-Al-BA	25 – 115 °C	115 – 310 °C	27,26	310 – 470 °C	470 – 550 °C
Mg-Al-mBA	25 – 130 °C	130 – 350 °C	25,78	350 – 430 °C	430 – 520 °C

* durante a 1ª e a 2ª etapas.

Estes resultados mostram que é possível a eliminação do ânion intercalado ou adsorvido através de um tratamento térmico (calcinação) a 500 °C. Os resultados obtidos para os HDLs intercalados com TA e BA são muito próximos dos já reportados na literatura^{9,48}, que apresentaram etapas similares de decomposição, mas em temperaturas mais elevadas.

Esta diferença pode ser associada à menor taxa de aquecimento utilizada no presente trabalho em relação à da literatura, podendo resultar em uma condição mais próxima do equilíbrio. Assim, um outro experimento termogravimétrico foi realizado com o HDL de Mg-Al-TA, com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto até 500 °C, em ar sintético e mantendo-se então o material nesta temperatura por 4 horas. Os resultados obtidos mostram que após 1 hora de aquecimento à temperatura constante de 500 °C, não há mais variação de massa. Portanto um tratamento térmico a 500 °C por 4 horas é suficiente para eliminar todo o composto orgânico (intercalado ou adsorvido) presente no HDL.

As análises para a quantificação dos cátions de magnésio e alumínio, realizadas para os HDLs preparados contendo os ânions orgânicos, apresentaram as razões molares M^{2+}/M^{3+} apresentadas na tabela IV.2. Utilizando estes resultados, os valores da perda de água obtidos por análise térmica e a fórmula geral descrita na introdução foi possível determinar a fórmula molecular aproximada dos HDLs preparados, que estão apresentadas na tabela IV.2.

Tabela IV.2. – Fórmulas moleculares aproximadas dos HDLs preparados.

Razão M^{2+}/M^{3+}	Fórmula molecular aproximada
2	$Mg_{2.0}Al(OH)_6(TA)_{0.5} \bullet 2.3H_2O$ ⁵³
3.3	$Mg_{3.3}Al(OH)_{8.7}(BA) \bullet 4.9H_2O$
3.1	$Mg_{3.1}Al(OH)_{8.4}(mBA) \bullet 4.7H_2O$

IV.3. DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SORÇÃO

IV.3.1. Ânion Tereftalato (TA)

As isotermas denominadas de adsorção foram obtidas utilizando como adsorvente o HDL do sistema Mg-Al-CO₃ original. As isotermas denominadas de sorção foram obtidas utilizando como sorvente o produto calcinado do HDL do sistema Mg-Al-CO₃, uma vez que durante o processo de regeneração do HDL é possível remover os ânions em solução, através da intercalação e adsorção dos mesmos. A figura 4.8 apresenta as isotermas obtidas utilizando-se os dois tipos de materiais adsorvente/sorvente na adsorção/sorção do ânion tereftalato a 25 °C.

Figura 4.8 – Isotermas de adsorção e de sorção do ânion TA à temperatura de 25 °C.

Baseado na classificação proposta por Giles e colaboradores⁵⁴, as isotermas de adsorção e de sorção obtidas nas condições estudadas podem ser classificadas como sendo do tipo-L (isoterma de Langmuir). As isotermas classificadas como tipo-L indicam uma alta afinidade entre adsorvente (HDL) e adsorvato (tereftalato). Portanto os resultados apresentados indicam que nos sítios de adsorção a interação adsorvato-adsorvente é maior que a interação adsorvente-adsorvente.

O processo de adsorção acontece através do deslocamento dos ânions para a interface sólido-líquido, ou seja, na superfície dos cristalitos, enquanto que no processo de sorção (intercalação e adsorção) os ânions tereftalato se localizam principalmente na região

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

interlamelar neutralizando a carga residual positiva das lamelas, além de adsorvidos na superfície.

A capacidade de sorção do material calcinado é muito maior que a capacidade de adsorção no HDL original. A maior capacidade de remoção do material calcinado em relação ao HDL não calcinado já foi reportado na literatura, através do estudo da remoção, de corantes têxteis⁵⁵ e para produtos da fissão de U^{235} tais como Mo^{99} , I^{131} (56) entre outros.

A taxa de extração dos ânions da solução foi definida como a razão entre a quantidade de ânion orgânico sorvido e a quantidade total de ânions no sistema. A figura 4.9 apresenta a variação da taxa de extração em função da concentração inicial da solução, para a sorção e adsorção do ânion tereftalato.

Figura 4.9 – Variação da taxa de extração em função da concentração inicial, na remoção dos ânions TA da solução por sorção e por adsorção.

As linhas tracejadas na figura 4.9 indicam a faixa de concentração de tereftalato normalmente encontrada em águas residuais, descritas na seção I.2 – tabela I.4. No caso do material calcinado, a taxa de extração na remoção do tereftalato, neste intervalo de concentração varia de 80 a 58 %.

Para o HDL original a adsorção máxima foi de $0,52 \text{ mmol g}^{-1}$, observada no platô da isoterma. Comparando-se as isotermas é possível observar que a quantidade adsorvida é bem menor que para o HDL calcinado, o que é devido ao fato de os ânions tereftalato serem adsorvidos somente na superfície do HDL original. Portanto o tereftalato não causou o deslocamento de ânions carbonato presente na região interlamelar, o que está de acordo com a literatura⁵⁷.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na sorção utilizando como sorvente o HDL calcinado, a quantidade máxima de ânions adsorvidos foi de $2,85 \text{ mmol g}^{-1}$, que representa 5,5 vezes a quantidade máxima adsorvida no HDL original. Portanto, a contribuição do processo de intercalação (que ocorre durante a o processo de regeneração do material) é muito mais importante que a contribuição do processo de adsorção, na remoção dos ânions tereftalato da solução.

O material regenerado pelo processo de sorção, utilizando o HDL calcinado, apresenta algumas diferenças no espaçamento basal, dependendo da concentração de tereftalato em solução. Através dos difratogramas apresentados na figura 4.10 é possível observar mudanças na posição dos picos basais, com a formação de uma nova fase a partir de uma dada concentração de tereftalato.

Figura 4.10 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado após sorção de TA em diferentes concentrações: (a) 1, (b) 10 e (c) 75 mmol dm^{-3} .

Para as concentrações mais baixas de tereftalato, a única fase identificada apresenta um espaçamento basal de aproximadamente $7.6 \text{ \AA}$, o que indica a intercalação de ânions OH e/ou carbonato³, sendo que o carbonato pode se oriundo do CO_2 da atmosfera. Nota-se que com o aumento da concentração do tereftalato ocorre o aparecimento do pico devido à intercalação do mesmo. O espaçamento basal para o ânion é de aproximadamente $14.2 \text{ \AA}$, mas em alguns casos juntamente com os picos que indicam a presença do tereftalato aparecem também os relacionados com a intercalação dos grupos OH⁻ e/ou carbonato. Isso indica a formação de duas fases; uma contendo o tereftalato e outra contendo o ânion hidroxila e/ou

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

carbonato. A partir destes resultados é possível sugerir que há uma competição entre os ânions tereftalato e os grupos hidroxila pela intercalação.

O pH das amostras durante o processo de sorção foi monitorado e também apresenta uma variação em função da concentração do tereftalato, a variação do pH é mostrada na figura 4.11.

Figura 4.11 – Variação do pH em função da concentração inicial de TA durante a sorção no HDL calcinado.

A variação do pH em função da concentração do tereftalato mostra que em concentrações mais elevadas a intercalação do tereftalato é favorecida, ocasionando um aumento na concentração de íons hidroxila na solução.

A partir da fórmula molecular aproximada do HDL contendo carbonato determinada na seção IV.1 foi possível calcular a capacidade de troca aniônica total teórica do HDL. Considerando que todo o carbonato foi eliminado durante a calcinação e que o material seria completamente regenerado durante o processo de sorção, a capacidade teórica de troca do material seria de 2,09 mmol g⁻¹. A capacidade teórica de troca do HDL é menor que o valor encontrado no platô da isoterma de sorção que foi de 2,85 mmol g⁻¹.

Considerando estes valores, além do fato de que os ânions hidroxila podem ter sido intercalados juntamente com os ânions tereftalato, como mostra os difratogramas da figura 4.10, sugere-se que além da remoção por intercalação, uma certa quantidade de ânions tereftalato foi removida da solução pelo processo de adsorção na superfície do material regenerado. Mesmo supondo que esta diferença seja devido à adsorção de tereftalato na superfície do material regenerado, a diferença de 0,76 mmol g⁻¹ é maior que quantidade máxima de tereftalato removida pelo HDL original somente através do processo de adsorção

(0,52 mmol g⁻¹). Isto pode indicar que o material regenerado apresenta uma maior área superficial ou uma maior capacidade de adsorção que o HDL contendo carbonato⁵³.

IV.3.2. Ânion Benzoato (BA)

As isotermas de adsorção e de sorção determinadas a 25 °C, para o benzoato apresentadas na figura 4.12, se classificam como sendo do tipo-L, ou seja, apresentam uma alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Os platôs observados nas isotermas correspondem à formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do material. Este platô representa o valor máximo da capacidade de adsorção do material, ou seja, a quantidade máxima de ânions que podem ser adsorvidos na superfície do HDL^{16,58}. Também para o benzoato, a capacidade de sorção do HDL calcinado é maior que a capacidade de adsorção para material original.

Figura 4.12 – Isotermas de adsorção e de sorção do ânion BA à temperatura de 25 °C

A quantidade máxima de benzoato adsorvido para a isoterma de adsorção utilizando o HDL original, foi de 0,81 mmol g⁻¹, indicado pelo platô. A capacidade de adsorção do BA é muito menor do que a capacidade de adsorção do SDS reportada na literatura, de cerca de 2,4 mmol g⁻¹, que é explicada pela alta tendência destes ânions de tensoativos se agregarem formando uma bicamada⁵⁹.

Para a isoterma determinada utilizando-se o HDL calcinado, a quantidade máxima de ânions BA sorvido foi de 3,28 mmol g⁻¹, cerca de 4 vezes a quantidade adsorvida pelo HDL

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

original. A sorção de outras espécies aniônicas encontradas na literatura apresenta uma quantidade sorvida de 1 mmol g^{-1} para o ânion cromato e $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$ para o dicromato utilizando como sorvente o HDL calcinado⁶⁰.

Mais uma vez é possível sugerir que durante o processo de regeneração do material calcinado os ânions benzoato foram removidos da solução através de dois processos; intercalação e adsorção, já que a quantidade de benzoato removida apenas por adsorção é bem menor. Assim, a contribuição do processo de intercalação durante a regeneração é muito importante.

A taxa de extração dos ânions BA em solução (figura 4.13), através do processo de regeneração do HDL calcinado, varia de 58 a 37 % dentro da faixa de concentração encontrada em águas residuais. A menor porcentagem de extração do benzoato em relação à extração do tereftalato pode estar associada a uma maior competição dos ânions hidroxila e/ou carbonato com o benzoato, durante o processo de regeneração do HDL. Isto se deve ao fato de que o ânion benzoato apresenta apenas uma carga negativa para neutralizar a carga residual positiva das lamelas, enquanto que o tereftalato tem duas cargas negativas, facilitando sua intercalação. Ou seja, o ânion tereftalato apresentaria uma maior capacidade de estabilização da lamela do que o benzoato, por apresentar maior carga, o que favorece a sua intercalação e diminui a competição dos grupos hidroxila com o ânion orgânico.

Figura 4.13 – Variação da taxa de extração em função da concentração inicial, na remoção dos ânions BA da solução por sorção e por adsorção.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta competição existente entre os ânions presentes em solução durante o processo de intercalação foi estudada por Vance e colaboradores, para a intercalação de ânions SeO_3^{2-} . Neste estudo verificou-se que a sorção dos ânions selenito aumenta segundo a ordem: $HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > NO_3^-$ ⁽⁶¹⁾. Outras ordens de afinidade são relacionadas com a capacidade de intercalação dos HDLs. Para a adsorção de ânions As(III), foi proposta a seguinte ordem decrescente: $HPO_4^{2-} < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < F^- < Cl^- < Br^-$ aproximado ao $I^- < NO_3^-$ ⁽⁶²⁾.

A figura 4.14 apresenta os difratogramas de raios-X no pó para as amostras de sólidos adsorvidos em concentrações variadas de benzoato, na determinação das isotermas.

Figura 4.14 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado após sorção de BA em diferentes concentrações: (a) 1, (b) 10 e (c) 75 mmol dm⁻³.

A partir dos difratogramas apresentados é possível identificar a formação de uma nova fase a partir da maior concentração do ânion (75 mmol dm⁻³, difratograma 4.14c). Em concentrações menores de benzoato somente uma fase é observada, com espaçamento basal de 7.7 Å, o que indica a intercalação de hidroxilas e/ou carbonato (este último a partir do dióxido de carbono presente na atmosfera).

Para a concentração da solução, 75 mmol dm⁻³, o sólido apresenta uma nova fase, indicada pelo surgimento de um conjunto de picos harmônicos ($d = 15.6$ Å) na figura 4.14c, que é atribuída ao HDL intercalado com o ânion benzoato. Neste caso o espaçamento basal de 15.6 Å corresponde ao arranjo dos ânions na posição vertical formando a bicamada, como discutido anteriormente. Entretanto juntamente com os picos referentes à intercalação do BA

estão presentes também os picos referentes aos grupos OH e/ou carbonato. Essa sobreposição dos picos é a indicação da formação de duas fases uma contendo apenas o BA e outra contendo hidroxila ou carbonato.

IV.3.3. Ânion 4-metil-benzoato (m-BA)

Os resultados obtidos a partir das isothermas de adsorção e sorção utilizando o ânion m-BA são apresentados na figura 4.15.

Figura 4.15 – Isothermas de adsorção e de sorção do ânion m-BA à temperatura de 25 °C (esquerda), ampliação da isoterma de adsorção (direita).

Para a isoterma denominada de adsorção, o perfil da curva pode ser mais bem definido observando-se a ampliação da figura 4.15 à direita.

Segundo a classificação proposta por Giles⁵⁴, as duas isothermas apresentam um perfil característico de isothermas do tipo-L, isothermas de Langmuir. Novamente a interação adsorbato-adsorvente é maior que a interação adsorvente-adsorvente nos sítios de adsorção, indicando uma afinidade alta entre o adsorvente (HDL) e o adsorbato (4-metil-benzoato). Quanto ao perfil da isoterma de sorção, é possível classificá-la ainda como sendo pertencente ao sub-grupo 2. Esta última classificação representa os sistemas nos quais ocorre a formação completa da monocamada de sorbato na superfície do material sorvente.

Quanto à isoterma de adsorção (determinada com o HDL original), seu perfil é classificado como pertencente ao sub-grupo 4. Este tipo de perfil representa a formação completa de uma segunda camada de adsorbato, ou seja, a formação de uma bicamada na superfície do HDL.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através destas isotermas é possível observar também a maior capacidade de remoção dos ânions orgânicos m-BA no caso do HDL calcinado, como esperado. A quantidade máxima de m-BA adsorvidos no HDL original foi de $0,68 \text{ mmol g}^{-1}$, valor determinado no platô da isoterma de adsorção. A quantidade de ânions m-BA adsorvidos é semelhante aos valores determinados nas isotermas de adsorção para o TA e BA. Ghého-Taviot e colaboradores reportaram a adsorção de MCPA em HDL contendo carbonato. A capacidade de adsorção determinada para este ânion foi de $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$ ⁽⁶³⁾. Portanto o fato da quantidade de ânions m-BA adsorvidos no material original ser muito superior à quantidade de MCPA adsorvido no mesmo tipo de material, pode estar relacionada à formação de uma bicamada na superfície.

A quantidade máxima de ânions m-BA sorvidos no HDL calcinado foi de $4,5 \text{ mmol g}^{-1}$, determinada pelo platô da isoterma de sorção. Sendo assim, a capacidade de sorção do HDL calcinado para este ânion é cerca de 6,6 vezes maior que a capacidade de adsorção do HDL original. Comparando-se esse valor com os resultados obtidos nos estudos de sorção do TA e BA, a quantidade de ânions m-BA sorvidos no HDL calcinado está acima da quantidade de ânions tereftalato (TA) e benzoato (BA) sorvidos no mesmo tipo de material. Para o TA a quantidade máxima de ânions sorvidos foi de $2,85 \text{ mmol g}^{-1}$, e para o BA essa quantidade foi de $3,28 \text{ mmol g}^{-1}$.

Este aumento na capacidade de sorção, observado para o ânion m-BA, pode estar relacionado à formação da bicamada na superfície do material regenerado. Para o material calcinado, estaria ocorrendo a sorção dos ânions através do processo de intercalação e a adsorção do 4-metil-benzoato na superfície do material, com a formação de uma bicamada. Conseqüentemente, a quantidade esperada de ânions sorvidos no material calcinado deve ser maior quando comparada aos outros dois ânions, nos quais a formação da bicamada no processo de adsorção não é observada.

O fato do perfil da isoterma de sorção não apresentar dois platôs, indica que não há a saturação de um processo e início do outro, mas que os dois processos ocorrem simultaneamente.

Apesar do processo de adsorção ter sido importante na sorção dos ânions m-BA, não podemos atribuir esse aumento na capacidade de sorção do material somente a este processo. A quantidade máxima de ânions adsorvido no material original foi de $0,68 \text{ mmol g}^{-1}$, portanto para o material calcinado o processo de adsorção poderia contribuir apenas com uma quantidade próxima a esta, sendo o restante dos ânions removidos pelo processo de intercalação. Conseqüentemente, nota-se que o principal processo de remoção do material

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

calcinado continua sendo o processo de intercalação, assim como o observado para os ânions TA e BA.

A variação da taxa de remoção do m-BA em função da concentração inicial da solução, utilizando como adsorvente/sorvente o material original ou o calcinado, está representada na figura 4.16.

Figura 4.16 – Variação da taxa de extração em função da concentração inicial, na remoção dos ânions mBA da solução por sorção e por adsorção.

Através da figura 4.16 observa-se novamente a maior eficiência do HDL calcinado na remoção dos ânions orgânicos da solução. As linhas tracejadas nesta figura representam a faixa de concentração em que os ânions m-BA são encontrados nos efluentes industriais⁴⁵. Dentro desta faixa de concentração, a eficiência do HDL calcinado na remoção do m-BA varia de 76 a 68 %.

No processo de reconstrução da estrutura lamelar pelo processo de sorção, o material regenerado apresentou variações no espaçamento basal, dependendo da concentração do m-BA no equilíbrio, como pode ser observado nos padrões de raios-X no pó, apresentados na figura 4.17.

Estes difratogramas para as amostras correspondentes a três pontos na isoterma de sorção, em concentrações de 7,5, 50 e 100 mmol dm⁻³, indicam o surgimento de uma nova fase, pelo aparecimento de novos picos, no caso das duas concentrações mais altas.

Figura 4.17 – Padrões de difração de raios-X no pó para o HDL regenerado, após sorção de m-BA em diferentes concentrações: (a) 7,5, (b) 50 e (c) 100 mmol dm⁻³.

Também se observa que para a menor concentração (7,5 mmol dm⁻³), apenas uma fase é identificada, apresentando um espaçamento basal de aproximadamente 7.54 Å, que pode ser atribuído à intercalação de OH⁻ e/ou carbonato.

Com o aumento da concentração do ânion m-BA, foi possível identificar o surgimento de novos picos, que apresentam um valor médio para o espaçamento basal de aproximadamente 16.7 Å, que corresponde à intercalação de ânions m-BA com a formação de uma bicamada na região interlamelar, como representado na figura 4.4c.

O surgimento dos picos, atribuídos à intercalação do m-BA na posição vertical, com o aumento da concentração do ânion orgânico, pode ser explicado considerando o processo de reconstrução do material calcinado (óxido-hidróxido misto) através da hidrólise, com a intercalação dos grupos OH⁻ como mostra a equação 1 a seguir³⁰. Após esse processo inicia-se então o processo de troca iônica onde os ânions m-BA são intercalados através da troca aniônica com os grupos OH.

Em concentrações menores a troca aniônica não é completa, ou seja, o material regenerado apresenta nesse caso a formação de duas fases, uma contendo apenas o OH⁻ intercalado e outra contendo o ânion orgânico.

A dependência da concentração do ânion no arranjo do mesmo no material intercalado foi estudada por Iyi e colaboradores, para o ânion derivado do azobenzeno. Neste estudo a intercalação do composto orgânico na posição horizontal foi observada para concentrações mais baixas, enquanto que a intercalação na posição vertical só ocorreu para concentrações mais elevadas do composto orgânico⁶⁴.

Portanto, a partir dos resultados obtidos da intercalação do BA e m-BA é possível observar o mesmo comportamento, ou seja, uma dependência da concentração do ânion na posição de intercalação do mesmo. Para as concentrações mais elevadas ocorreu a intercalação dos ânions orgânicos na posição vertical e para as menores concentrações a intercalação estaria ocorrendo na posição horizontal apresentando um espaçamento basal menor e característico dos grupos OH⁻.

IV.4. ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE SORÇÃO

IV.4.1. Ânion Tereftalato (TA)

O estudo da cinética do processo de sorção do ânion tereftalato foi determinado para duas concentrações iniciais diferentes: a primeira igual a 12 mmol dm^{-3} que corresponde aproximadamente à concentração máxima encontrada em águas residuais, e a segunda no valor de 60 mmol dm^{-3} , que corresponde à concentração no início do platô, determinado nas isotermas. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.18 e 4.19 respectivamente.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.18 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions TA no HDL calcinado ($C_i = 12$ mmol dm⁻³).

Através destes resultados é possível observar que o processo de sorção atinge o equilíbrio lentamente. Para o estudo cinético realizado na concentração de 12 mmol dm⁻³ o equilíbrio foi alcançado após 24 horas de contato, e na concentração de 60 mmol dm⁻³ após 36 horas de contato.

Figura 4.19 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions TA no HDL calcinado ($C_i = 60$ mmol dm⁻³).

Observando-se os difratogramas (figura 4.20) para as amostras sólidas após diferentes tempos de contato com solução de TA de concentração inicial de 60 mmol dm⁻³, é possível observar uma diferença nas fases em função do tempo de sorção. A difração de raios-X no pó para as amostras obtidas no estudo cinético com concentração inicial de TA de 12 mmol cm⁻³,

apresentam picos semelhantes aos apresentados na figura 4.20, por isso não foram demonstrados. No início do estudo cinético (15 minutos) os picos são referentes à intercalação de grupos OH^- ou carbonato, e após certo tempo de contato com a solução de tereftalato é possível observar o surgimento de picos referentes à intercalação do ânion orgânico.

Figura 4.20 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de $\text{TA} = [60 \text{ mmol dm}^{-3}]$ por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.

Os resultados indicam que a regeneração do material é bastante rápida, pois o material obtido após os 15 minutos de contato já apresenta picos característicos da estrutura do HDL. Nota-se que durante o processo, o HDL é primeiramente regenerado através da intercalação dos grupos hidroxila. Em seguida observa-se a intercalação do tereftalato, que ocorre através da troca aniônica dos grupos hidroxilas presentes na região interlamelar.

Além disso, o aumento no valor do pH pode ser atribuído ao deslocamento dos grupos hidroxila interlamelar pelo grupo tereftalato, aumentando desta forma a concentração de OH^- na solução.

IV.4.2. Ânion Benzoato (BA)

Similarmente ao realizado para o tereftalato, o estudo cinético envolvendo o ânion benzoato foi realizado para duas concentrações iniciais diferentes, sendo a primeira 12 mmol dm^{-3} e a segunda concentração estudada de 60 mmol dm^{-3} . A figura 4.21 apresenta os resultados obtidos deste estudo cinético utilizando o HDL calcinado em solução de benzoato 12 mmol dm^{-3} .

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.21 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions BA no HDL calcinado ($C_i = 12 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Observando a figura acima é possível notar que a sorção dos ânions atinge o equilíbrio após 10 horas de contato. Como se pode notar, a variação na concentração de benzoato é acompanhada por um aumento no valor do pH da solução. Os padrões de difração de raios-X no pó para as amostras sólidas, após diferentes períodos de contato, com esta concentração inicial de benzoato, são apresentados na figura 4.22.

Figura 4.22 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de BA = $[12 \text{ mmol dm}^{-3}]$ por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas

Os padrões de raios-X no pó mostram que a reconstituição da estrutura lamelar do material é um processo rápido ocorrendo em até 15 minutos, indicado pelo difratograma 4.22a, característico para HDLs. O espaçamento basal determinado foi de $7.64 \text{ \AA}$ para todas

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

as amostras. O valor encontrado é o mesmo que o atribuído à intercalação de ânions hidroxila, sendo que para esta concentração, não se identifica a formação de uma nova fase que evidenciaria a intercalação do benzoato na posição vertical como proposto anteriormente (figura 4.4b). Entretanto, o valor encontrado para o espaçamento basal também pode ser referente à intercalação do ânion benzoato na posição horizontal na região interlamelar, conforme reportado por Jones⁵².

A sorção provavelmente ocorre através da troca aniônica entre os grupos hidroxila intercalados e os ânions benzoato presentes no meio. Esta suposição é sustentada pelo aumento no valor do pH, indicando um aumento na concentração dos grupos hidroxila presentes no meio. Portanto, os ânions benzoato intercalados devem estar presentes na região interlamelar arranjados apenas na posição horizontal.

Além disso, a quantidade de benzoato intercalado no material regenerado é menor do que no HDL sintetizado contendo benzoato. Isto foi demonstrado pelos resultados da análise elementar de carbono, que forneceu uma porcentagem de 21 % de elemento carbono para o HDL sintetizado contendo BA, enquanto que para a amostra da isoterma regenerada na maior concentração de benzoato (75 mmol dm^{-3}) a porcentagem do elemento carbono na amostra foi de 15 %.

A figura 4.23 apresenta o espectro na região do infravermelho para o HDL regenerado no estudo cinético após 72 horas.

Figura 4.23 – Espectro na região do infravermelho para o material regenerado após 72 horas de contato com uma solução de BA ($C_i = 12 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Mais uma vez é possível observar a presença do benzoato no HDL regenerado através das bandas características dos grupamentos presentes no composto orgânico. O espectro na

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

região do infravermelho apresenta uma banda larga e intensa próxima a 3440 cm^{-1} , que é referente à água de hidratação e às hidroxilas do HDL. As bandas de menor intensidade na região de 1596 e 1540 cm^{-1} são características do grupo fenila e a banda mais intensa em 1364 cm^{-1} é característica de grupos carboxila. Apesar disso, este tipo de análise também não é suficiente para identificar se os ânions benzoato estão intercalados ou adsorvidos.

Uma explicação alternativa para a alta capacidade de adsorção do HDL calcinado, seria a de que o processo de regeneração, que conduz à formação de um HDL, apresenta uma superfície “limpa”, formada *in-situ*, e conseqüentemente apresentando uma maior atividade e/ou maior número de sítios de adsorção. Entretanto a diferença encontrada entre a quantidade adsorvida no HDL original e no calcinado não pode ser explicada somente pela diferença na área superficial específica dos materiais.

O aumento no valor de pH (~ 11.5) alcançado no processo de regeneração pode também favorecer a intercalação dos grupos hidroxila ao invés dos ânions benzoato. Por outro lado, o valor do pH para a solução contendo benzoato encontrado em águas residuais é cerca de 4.4. Portanto, em valores de pH menores a competição entre os grupos hidroxila e benzoato pelos sítios de adsorção na região interlamelar seria menor, permitindo desta maneira a intercalação de maiores quantidades de benzoato.

A comparação entre os dados obtidos para o HDL original (adsorvido na mesma concentração utilizada no estudo cinético, 12 mmol dm^{-3}) e para o HDL regenerado após 72 horas pode ser feita através da tabela VI.3.

Tabela IV.3 – Características dos materiais obtidos após adsorção e sorção em solução de benzoato 12 mmol dm^{-3} durante 72 horas.

HDL	Quantidade adsorvida (mmol dm^{-3})	% do elemento carbono	pH final da solução	Presença no FTIR
Original	3,28	4.3	11.0	sim
Calcinado	11,5	6.4	11.5	sim

Apesar das evidências não comprovarem a intercalação do ânion, e do material regenerado apresentar um espaçamento basal semelhante ao da intercalação de grupos hidroxila, a quantidade de ânions benzoato removida da solução não pode ser explicada somente pelo processo de adsorção. Portanto parte dos ânions orgânicos deve estar localizada na região interlamelar, na posição horizontal em relação às lamelas.

Os resultados obtidos durante o estudo cinético realizado utilizando o HDL calcinado em contato com solução de BA na concentração de 60 mmol dm^{-3} são apresentados na figura 4.24. Observou-se que o equilíbrio do sistema no processo de sorção é alcançado após 10

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

horas de contato, semelhante ao resultado encontrado para o estudo cinético em concentração de benzoato de 12 mmol dm⁻³.

É possível observar também um decréscimo no valor da concentração da solução simultaneamente com um aumento no valor do pH. Este comportamento pode ser atribuído à reconstituição da estrutura lamelar através de hidrólise como descrito na equação 2 abaixo, e também à troca aniônica (deslocamento) entre os grupos hidroxila intercalados e os ânions benzoato presentes no meio.

Figura 4.24 – Evolução da concentração e do pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions BA no HDL calcinado (C_i= 60 mmol dm⁻³).

Os processos de decomposição e de reconstituição da estrutura lamelar do HDL podem ser descritos através das seguintes equações³¹:

A equação 1 representa a decomposição do HDL contendo carbonato como ânion interlamelar quando calcinado em temperaturas de 500 a 800 °C, com a formação do óxido misto de magnésio e alumínio. A equação 2 representa a reconstituição da estrutura lamelar a partir do material calcinado, utilizando a propriedade denominada “efeito memória”.

Os padrões de difração de raios-X no pó para amostras sólidas obtidas após diferentes tempos de contato com uma solução de benzoato na concentração inicial de 60 mmol dm⁻³ estão representados na figura 4.25.

Figura 4.25 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de BA = $[60 \text{ mmol dm}^{-3}]$ por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.

Novamente comprovou-se a rápida reconstituição da estrutura lamelar do HDL, pois após 15 minutos de contato com a solução o material já apresentava picos basais característicos da estrutura lamelar. Diferente do que foi observado nos padrões de difração de raios-X no pó para o estudo cinético com solução de concentração inicial igual a 12 mmol dm^{-3} , para a concentração de 60 mmol dm^{-3} foi possível observar a formação de uma nova fase.

Esta nova fase foi identificada pelo surgimento de novos picos basais, nos padrões de raios-X no pó para a amostra regeneradas, após 3 horas de contato com a solução (figura 4.25b). Esta nova fase, com espaçamento basal de $15.1 \text{ \AA}$, é atribuída à intercalação do ânion benzoato na posição vertical em relação às lamelas, ou seja, o valor do espaçamento basal é coerente com a formação da bicamada na região interlamelar, conforme representado na figura 4.4b.

IV.4.3. Ânion 4-metil-benzoato (m-BA)

O estudo cinético para o m-BA foi realizado em concentração de 6 mmol dm^{-3} , que corresponde à maior concentração deste ânion encontrada em resíduos industriais, e de 60 mmol dm^{-3} correspondente ao início da formação do platô na isoterma

A figura 4.26 apresenta os resultados obtidos para o estudo envolvendo a concentração de 6 mmol dm^{-3} .

Figura 4.26 – Evolução da concentração e pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions m-BA no HDL calcinado ($C_i = 6 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Através dos resultados obtidos é possível observar que o processo de sorção levou cerca de 48 horas para atingir o equilíbrio. Diferente dos resultados obtidos para os outros dois ânions, neste caso observa-se um aumento na concentração da solução após 6 horas de contato.

Esse aumento no valor da concentração pode ser explicado através do processo de troca iônica que estaria ocorrendo entre os grupos OH^- , presentes na solução e os ânions orgânicos intercalados horizontalmente. Este processo seria favorecido pelo aumento no valor do pH, o que favorece a intercalação dos grupos OH^- .

Como observado na isoterma de sorção, para as concentrações mais baixas do ânion m-BA, durante a intercalação a competição entre tais ânions e os ânions hidroxila é bastante grande.

Os padrões de difração de raios-X no pó para as amostras sólidas em contato com a solução de m-BA de concentração inicial igual a 6 mmol dm^{-3} , retiradas nos tempos de 15 minutos, 3 e 72 horas estão apresentadas na figura 4.27.

Figura 4.27 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de m-BA = $[6 \text{ mmol dm}^{-3}]$ por: (a) 15 minutos, (b) 3 horas e (c) 72 horas.

O espaçamento basal médio determinado para os difratogramas acima apresenta um valor médio de $7.57 \text{ \AA}$. Este valor é característico da intercalação de hidroxilas⁴. Este fato juntamente como os resultados observados para a evolução da concentração reforçam a possibilidade da intercalação dos grupos OH^- . Além disso, o aumento da concentração de m-BA presente na solução que foi atribuído à troca iônica, é evidenciado pelo aumento da intensidade dos picos relacionados com a intercalação da hidroxila, no difratograma da amostra após 72 horas de contato.

Para todos os ânions orgânicos estudados, foram observados picos pouco definidos para a fase contendo apenas os ânions orgânicos. Este fato, no entanto não é observado quando o ânion presente na região interlamelar se trata de um ânion inorgânico, como no caso de carbonatos e hidroxilas.

Os resultados obtidos a partir da cinética do processo de sorção utilizando-se uma concentração de m-BA de 60 mmol dm^{-3} são apresentados na figura 4.28. Através desta figura foi possível observar que o equilíbrio do sistema é alcançado após 6 horas de contato do material com a solução.

O estudo cinético realizado na maior concentração do ânion m-BA (60 mmol dm^{-3}) não apresentou variação na concentração após as 6 horas contato, como ocorreu para a concentração de 6 mmol dm^{-3} . Este fato provavelmente está associado à maior concentração dos ânions presentes em solução. Neste caso a competição entre os ânions orgânicos e hidroxilas está favorecendo a intercalação do primeiro. Este comportamento era esperado,

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

uma vez que para os ânions BA e TA a intercalação dos ânions orgânicos também foi favorecida pelo aumento de sua concentração.

Figura 4.28 – Evolução da concentração e pH da solução em função do tempo de contato na sorção de ânions m-BA no HDL calcinado ($C_i = 60 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Através dos difratogramas de difração de raios-X no pó, apresentados na figura 4.29, é possível observar a regeneração do HDL pelo surgimento dos picos basais característicos da estrutura lamelar.

Nota-se a baixa ordenação estrutural e cristalinidade do material, devido à baixa intensidade e definição dos picos. Apesar disso, foi possível identificar os picos referentes à intercalação de OH⁻ e de m-BA. Embora, os picos indexados como (003) OH e (006) mBA no difratograma se localizarem quase na mesma posição, eles apresentam espaçamentos basais diferentes. O pico indexado como (006) mBA resulta em um espaçamento basal com valor médio de 8.17 Å, e o pico de índice (003) OH um valor médio de 7.65 Å.

Figura 4.29 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado, após contato com solução de m-BA = $[60 \text{ mmol dm}^{-3}]$ por: (a) 15 minutos; (b) 3 horas e (c) 72 horas.

Como nos casos anteriormente estudados, a regeneração do material também foi muito rápida, em cerca de 15 minutos após o contato com a solução o material sólido já apresentou uma estrutura lamelar (figura 4.29a).

Como o material sólido apresentou um pequeno deslocamento dos picos, é possível sustentar a hipótese de troca aniônica entre os grupos OH^- e m-BA, durante a reconstituição do material. No difratograma da figura 4.29c, apesar da pouca definição, é possível observar a presença das duas fases sólidas, uma contendo apenas o m-BA na posição vertical, e outra contendo os ânions hidroxila.

IV.5. CAPACIDADE DE RECICLAGEM DO MATERIAL

O estudo da capacidade de reciclagem do sorvente foi estudado para os três ânions nas mesmas concentrações utilizadas no estudo da cinética do processo de regeneração do material, ou seja: 12 e 60 mmol dm^{-3} para os ânions TA e BA e 6 mmol dm^{-3} e 60 mmol dm^{-3} para o ânion m-BA.

Para estes estudos, o HDL original foi calcinado e submetido à sorção por cinco vezes, como descrito na seção III.2.6. A figura 4.30 representa esquematicamente como estes ciclos foram reproduzidos.

Figura 4.30 – Representação esquemática dos ciclos de calcinação/sorção (AO – ânion orgânico, ADS – ciclos de calcinação/sorção)

IV.5.1. Ânion Tereftalato (TA)

Os resultados obtidos com o estudo da reciclagem envolvendo o ânion TA são apresentados na figura 4.31. Pela variação da quantidade de TA sorvido, foi possível detectar uma pequena redução na capacidade de sorção do material, até o término do 5º ciclo.

Figura 4.31 – Variação da quantidade de ânions TA sorvidos durante os ciclos de calcinação/sorção.

Para as duas concentrações estudadas observou-se que desde a primeira sorção até o 5º ciclo houve uma redução de cerca de 10% na quantidade de ânions sorvidos. As análises de infravermelho dos materiais obtidos após cada etapa de tratamento térmico (calcinação), nos diferentes ciclos, não apresentaram bandas características dos grupamentos orgânicos na região de 1600 a 1540 cm⁻¹ que são referentes ao grupamento fenila presente no tereftalato. Isso indica que todo o tereftalato sorvido durante o processo de regeneração foi eliminado através da calcinação. Entretanto identificou-se, em todas as amostras, bandas na região de 1470 cm⁻¹ e 1330 cm⁻¹, que são características dos grupos carboxila, que devem ser devido à presença de quantidades residuais de carbonato. Apesar de se verificar a presença de traços de

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

carbonato nas amostras calcinadas, a diminuição na capacidade de sorção do material não pode ser atribuído a este fato, já que estes traços estão presentes desde a primeira calcinação.

Além disso, os difratogramas de raios-X no pó (figura 4.32) realizados no material logo após a calcinação também não indicam a presença de carbonatos intercalados, mas apenas os picos característicos dos óxidos mistos de magnésio⁶⁵ (JCPDS card no. 45-0946).

Figura 4.32 – Padrões de difração de raios-X no pó para o HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo, (b) 3º ciclo e (c) 5º ciclo de sorção (● = MgO).

É possível observar na figura 4.33 a seguir, uma notável diminuição na cristalinidade do material regenerado após cada ciclo de sorção, especialmente em relação aos picos referentes ao tereftalato intercalado. A explicação mais provável para este resultado é que a capacidade de regeneração do HDL calcinado, o “efeito memória”, fique reduzido após vários ciclos, devido à formação de óxidos simples ou mesmo de compostos do tipo do espinélio.

Figura 4.33 – Padrões de difração de raios-X no pó para o HDL regenerado em solução de TA = [60 mmol dm⁻³] após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 4º ciclo.

IV.5.2. Ânion Benzoato (BA)

A figura 4.34 apresenta as quantidades de benzoato sorvidas em cada ciclo de calcinação/sorção, para as duas concentrações estudadas. Observa-se que para as duas concentrações também ocorre uma redução na capacidade de sorção do material.

Estes resultados indicam uma grande redução na quantidade de ânions sorvidos por grama do sorvente entre o primeiro e último ciclo, de cerca de 55 % para a concentração de 60 mmol dm⁻³ e de 72 % para a concentração de 12 mmol dm⁻³. Como a regeneração no caso da menor concentração ocorre principalmente pela intercalação de hidroxilas, ou do benzoato na posição horizontal, este fato deve diminuir ainda mais a capacidade de sorção do material.

Figura 4.34 – Variação da quantidade de ânions BA sorvidos durante os ciclos de calcinação/sorção.

Comparando-se os dados obtidos para o tereftalato com os dados do estudo da capacidade de reciclagem com o ânion benzoato, nota-se que a quantidade de mols sorvidos no primeiro ciclo de calcinação/sorção para a concentração de 60 mmol dm⁻³ de benzoato (3,12 mmol g⁻¹) é muito próxima à quantidade de ânions tereftalato sorvidos na mesma concentração (3,01 mmol g⁻¹), mas a redução na capacidade de reciclagem após os ciclos é muito maior para o caso do benzoato.

Uma explicação para esse decréscimo seria novamente a maior competição entre os ânions hidroxila e os ânions orgânicos presentes na solução durante o processo de reconstituição do material, no caso do benzoato do que no caso do tereftalato.

Conseqüentemente, para concentrações menores de benzoato, (onde a competição favorece a intercalação das hidroxilas), a quantidade de mols de ânions removidos da solução durante os ciclos de calcinação/sorção seria menor, como observado para a concentração de

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

12 mmol dm⁻³ de benzoato. Além disto, esta redução na quantidade de ânions sorvidos também é associada à perda da organização estrutural do HDL durante as etapas de calcinação, que desfavorece o processo de sorção. Esta perda na organização estrutural é devido à formação de óxidos simples de magnésio ou de alumínio, os quais não regeneram a estrutura lamelar do HDL.

A literatura reporta um decréscimo de 50 % na capacidade de sorção do HDL na remoção de arsenato e vanadato em solução, após os dois primeiros ciclos de calcinação/sorção³¹. Provavelmente esse decréscimo observado para os ânions inorgânicos estaria associado ao método empregado na reciclagem do material.

No caso do arsenato e vanadato os autores utilizaram o método de troca aniônica para eliminar o ânion sorvido (intercalado), que nunca é capaz de eliminar 100 % dos ânions sorvidos. Nos estudos aqui apresentados os ânions orgânicos BA sorvidos foram removidos do material através da calcinação, processo que consegue eliminar praticamente todo o ânion orgânico.

Os padrões de difração de raios-X no pó para as amostras obtidas após os ciclos de calcinação/sorção realizados em concentração de benzoato 12 mmol dm⁻³, estão representados na figura 4.35. Através destes difratogramas é possível constatar a capacidade de reciclagem do material. Após o quarto ciclo de calcinação/sorção o material continua sendo regenerado, pois os difratogramas apresentam picos basais característicos da estrutura lamelar do HDL.

Entretanto, o espaçamento basal médio encontrado para cada um dos ciclos foi de aproximadamente 7.91 Å. Esse valor determinado para o espaçamento basal é característico da intercalação do benzoato na posição horizontal em relação às lamelas, assim como para a intercalação de grupamentos hidroxilas e/ou carbonatos.

Figura 4.35 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de BA = $[12 \text{ mmol dm}^{-3}]$ após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 4º ciclo.

Mais uma vez observa-se a competição entre os ânions orgânicos e os grupos hidroxilas, na intercalação durante o processo de regeneração. Entretanto é possível afirmar que a remoção do benzoato está ocorrendo através da intercalação do ânion na posição horizontal, e não somente por adsorção. Esta afirmação pode ser justificada se compararmos as quantidades removidas da solução pelo processo de regeneração com os resultados de remoção pelo processo de adsorção (no material original).

Através da isoterma de adsorção determinada utilizando o HDL original, onde ocorre somente o processo de adsorção, para a concentração de 12 mmol dm^{-3} , a quantidade adsorvida foi de $0,37 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que para o primeiro ciclo de reciclagem na mesma concentração, a quantidade removida da solução foi de $0,90 \text{ mmol g}^{-1}$. A quantidade removida durante o primeiro ciclo de sorção foi cerca de 2,5 vezes maior que a quantidade removida durante o processo de adsorção.

Portanto, a reconstituição da estrutura lamelar do material durante o ciclo de reciclagem, deve implicar na remoção do benzoato através da intercalação e não somente através da adsorção na superfície do HDL regenerado com hidroxila na região interlamelar. Se considerarmos o valor do espaçamento basal encontrado, este não é característico do benzoato intercalado na posição vertical. Assim para que o benzoato esteja na região interlamelar é necessário que ele esteja na posição horizontal, ou mesmo na forma do sal de sódio entre os grupos hidroxila, que são os responsáveis pelo espaçamento basal.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros na região do infravermelho para as amostras obtidas após o primeiro e segundo ciclo de sorção apresentam bandas características de grupamentos fenila. Essas bandas podem ser observadas na região de 1604 cm^{-1} e na região de 1545 cm^{-1} , que são características de ligação C=C em anéis aromáticos. Desta forma é possível comprovar a presença do ânion benzoato no material regenerado durante os ciclos de calcinação/sorção⁶⁶.

Figura 4.36 – Espectros na região do infravermelho para amostras após sorção em solução de BA = $[12\text{ mmol dm}^{-3}]$ (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo.

A figura 4.37 apresenta os espectros na região do infravermelho para amostras após cada etapa de calcinação, no estudo com solução de benzoato de 12 mmol dm^{-3} .

Figura 4.37 – Espectros na região do infravermelho após cada etapa de calcinação (1 – 5) para estudo em concentração de benzoato de 12 mmol dm^{-3} .

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observa-se que para a primeira calcinação, onde o ânion interlamelar era o carbonato, o espectro na região do infravermelho apresenta bandas características de grupos carboxila, mas com baixa intensidade. As bandas características deste grupo se encontram na região de 1500 a 1350 cm^{-1} . Apesar das bandas presentes nesta região, na figura 4.37, serem atribuídas ao CO_3^{2-} , sua baixa intensidade é uma indicação de que há pouco carbonato presente no material. O espectro na região do infravermelho realizado para o HDL contendo carbonato apresenta uma banda muito mais intensa na região de 1350 cm^{-1} .

As amostras seguintes, das etapas de calcinação de 2 a 5, não apresentaram bandas características de grupamentos fenila, na região de 1600 cm^{-1} a 1540 cm^{-1} e na região de 690 cm^{-1} a 980 cm^{-1} , portanto mesmo após o quinto ciclo, todo o composto orgânico continua sendo completamente decomposto após a calcinação.

As bandas largas e de maior intensidade na região de 3464 cm^{-1} são características de grupos hidroxilas presentes no óxido-hidróxido misto resultante da calcinação do HDL. É possível observar também uma diminuição na intensidade destas bandas, que indica a diminuição do óxido-hidróxido misto no material conforme vão se completando os ciclos, reduzindo a capacidade de sorção do material.

Os padrões de difração de raios-X no pó para as amostras obtidas após cada etapa de calcinação estão representados na figura 4.38. Mais uma vez é possível constatar que após a calcinação o material orgânico foi decomposto, com a formação do óxido-hidróxido misto. Também é possível observar a ausência do carbonato intercalado e dos picos característicos da estrutura lamelar do HDL.

Figura 4.38 – Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 3º ciclo, (d) 4º ciclo e (e) 5º ciclo de sorção em solução de benzoato 12 mmol dm^{-3} (● = MgO).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a reciclagem do material, realizada em solução de benzoato de concentração 60 mmol dm^{-3} é possível observar os picos basais característicos da intercalação do benzoato na posição vertical, para o primeiro e segundo ciclos apresentados na figura 4.39. Estes picos com um espaçamento basal médio de $15.4 \text{ \AA}$ são atribuídos à intercalação do benzoato na posição vertical em relação às lamelas, com a formação da bicamada como representado na figura 4.4b. Observa-se também a redução na ordenação estrutural do material, indicada pela baixa intensidade dos picos basais para os materiais regenerados após cada ciclo.

Figura 4.39 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de BA = $[60 \text{ mmol dm}^{-3}]$ após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 5º ciclo.

Após o quinto ciclo de sorção, o pico basal característico da intercalação do benzoato na posição vertical não é observado. Este fato pode estar associado à perda da ordenação estrutural do material depois de repetidas calcinações.

Os espectros na região do infravermelho para as amostras obtidas, após a sorção, nos dois primeiros ciclos de sorção em solução de benzoato 60 mmol dm^{-3} estão apresentados na figura 4.40.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.40 – Espectros na região do infravermelho para amostras após sorção em solução de BA = [60 mmol dm⁻³] (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo.

Através da figura 4.40 é possível verificar a presença de bandas características do grupamento fenila, nas amostras após a primeira e segunda sorção em solução de benzoato 60 mmol dm⁻³. As bandas de grande intensidade encontradas na região de 1600 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹ são características de compostos aromáticos devido à ligação C=C. A terceira banda na região de 1390 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação C–O, presente no ânion orgânico. Novamente é possível observar a presença do ânion benzoato no material regenerado.

A figura 4.41 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras após a 1º, 3º e 5º etapas de calcinação.

Figura 4.41 – Espectros na região do infravermelho após cada (a) 1º, (b) 3º e (c) 5º etapas de calcinação para estudo em concentração de benzoato de 60 mmol dm⁻³.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presença de bandas na região de 1500 a 1300 cm^{-1} , que são características de carboxilatos, podem ser atribuídas ao CO_3^{2-} adsorvido no material. Para os espectros de infravermelho dos materiais calcinados após a sorção do composto orgânico, não são observadas as bandas características do ânion benzoato, na região de 1600 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} , atribuídas à ligação C=C em aromáticos. Portanto, os ânions benzoato, removidos da solução através do processo de intercalação por regeneração do material, são completamente removidos do material após cada etapa de calcinação, nos ciclos de reciclagem.

Figura 4.42 – Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo; (b) 3º e (c) 5º ciclo de sorção em solução de benzoato 60 mmol dm^{-3} (● = MgO).

Através da figura 4.42 é possível identificar a formação do óxido-hidróxido misto após cada etapa de calcinação. Os picos característicos de ânions carbonato ou de ânions BA intercalados não são observados, confirmando a eliminação dos ânions orgânicos por calcinação.

IV.5.3. Ânion 4-metil-benzoato (m-BA)

Os resultados obtidos após a realização de cada ciclo de calcinação/sorção envolvendo o ânion m-BA nas concentrações de 6 mmol dm^{-3} e 60 mmol dm^{-3} , são apresentados na Figura 4.43.

Nota-se que para a menor concentração (6 mmol dm^{-3}) houve um pequeno aumento na capacidade de sorção do material após o primeiro ciclo de sorção, ocorrendo então um decréscimo após o segundo ciclo. Neste caso, a redução da quantidade de ânions 4-metil-benzoato sorvidos foi de cerca de 11,1%, entre o segundo e o último ciclo.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A quantidade mols de m-BA removidos da solução no segundo ciclo foi de 1,10 mmol g⁻¹, que foi o ciclo mais eficiente, para esta concentração. Esta quantidade de m-BA sorvida é muito próxima da quantidade máxima de ânions BA removidos pelo processo de calcinação/sorção, na concentração de 12 mmol dm⁻³ BA, que foi de 1,07 mmol g⁻¹.

Figura 4.43 – Variação da quantidade de ânions m-BA sorvidos durante os ciclos de calcinação/sorção.

Para a concentração de m-BA de 6 mmol dm⁻³ porcentagem de ânions removidos da solução foi de 73 % para o segundo ciclo. Este valor é aproximadamente o dobro da porcentagem de ânions BA removidos (37%), no ciclo que apresentou a maior eficiência, para a concentração de 12 mmol dm⁻³. Portanto é possível observar que a capacidade de sorção do material é muito semelhante para os dois ânions, pois a concentração de m-BA é metade da concentração utilizada para o benzoato na menor concentração (12 mmol dm⁻³).

Para a concentração de m-BA de 60 mmol dm⁻³, a redução na capacidade de sorção do material foi de cerca de 76 % entre o primeiro e último ciclo. O primeiro ciclo apresentou uma quantidade de 4,24 mmol g⁻¹ de ânions removidos da solução. Essa quantidade foi maior que quantidade removida dos ânions TA e BA, que no ciclo de maior eficiência e na mesma concentração foi de aproximadamente de 3 mmol g⁻¹.

Nos difratogramas apresentados para os sólidos regenerados em diferentes ciclos em solução de m-BA de 6 mmol dm⁻³, figura 4.44, o espaçamento basal médio encontrado foi de 7.56 Å, que é característico da intercalação de grupos OH⁻. Portanto, a intercalação dos ânions m-BA durante o processo de reconstrução da estrutura lamelar poderia estar ocorrendo na posição horizontal juntamente com os grupos OH⁻, ou ainda na forma de sais de sódio.

Figura 4.44 – Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de m-BA = $[6 \text{ mmol dm}^{-3}]$ após; (a) 1º ciclo, (b) 3º ciclo e (c) 5º ciclo.

Para se justificar esta afirmação é necessário comparar as quantidades de ânions m-BA removidos através do processo de calcinação/sorção com a quantidade de ânions removidos através do processo de adsorção simplesmente, (determinada através da isoterma de adsorção) na mesma concentração do composto orgânico.

Na isoterma de adsorção determinada utilizando-se soluções de m-BA de concentração 6 mmol dm^{-3} , a quantidade máxima de ânions removidos da solução através do processo de adsorção foi cerca de $0,88 \text{ mmol g}^{-1}$. Para os ciclos de calcinação/sorção a quantidade máxima de ânions sorvidos observada foi de $1,09 \text{ mmol g}^{-1}$, portanto é uma diferença pequena para justificar a intercalação do ânion orgânico na regeneração. Esta diferença pode ser devido a uma maior eficiência de adsorção no material recém regenerado, intercalado com hidroxilas.

A presença do ânion m-BA no material regenerado após os ciclos de sorção pode ser confirmada através da análise espectrofotométrica na região do infravermelho como mostra a figura 4.45.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.45 – Espectros na região do infravermelho para amostras após sorção em solução de m-BA [6 mmol dm⁻³] (a) 1º ciclo e (b) 3º ciclo e (c) 5º ciclo.

Nos espectros da figura acima, é possível observar a presença do m-BA no material devido à banda de grande intensidade na região de 1370 cm⁻¹ que é atribuída à vibração de grupos metila. Além disso, as bandas na região de 1540 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ podem ser atribuídas à ligação C=C em anéis aromáticos ou atribuídas à ligação C=O em sais de carboxilato. Entretanto este material pode estar adsorvido e não intercalado.

O tratamento térmico aplicado a cada amostra após os ciclos de sorção foi suficiente para remover os ânions orgânicos intercalados ou adsorvidos, como mostra a figura 4.46. Os difratogramas apresentados nesta figura demonstram que houve a formação de um óxido-hidróxido misto, sem picos característicos da estrutura lamelar.

Figura 4.46 – Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo, (b) 2º, (c) 3º, (d) 4º e (e) 5º ciclo de sorção em solução de metil-benzoato 6 mmol dm⁻³ (● = MgO).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise da região do infravermelho, para as amostras obtidas após os ciclos de calcinação, também indica a remoção do composto orgânico, uma vez que as bandas características dos grupamentos orgânicos fenila e metila não estão presentes no espectro, como mostra a figura 4.47. A presença de bandas na região de 1400 cm^{-1} podem ser atribuídas à resíduo de carbonato, que pode ter sido adsorvido no material durante a análise.

Figura 4.47 – Espectros na região do infravermelho após (a) 1º, (b) 2º, (c) 3º, e (d) 4º etapas de calcinação para estudo em concentração de metil-benzoato de 6 mmol dm^{-3} .

Para o estudo da reciclagem realizado em concentração de m-Ba de 60 mmol dm^{-3} , foi possível observar a intercalação dos ânions na posição vertical, como mostram os difratogramas da figura 4.48.

Devido a pouca definição dos picos apresentados nos difratogramas, apenas alguns deles foram indexados. Apesar disso, foi possível identificar a intercalação do m-BA na posição vertical como mostra o difratograma 4.48-a e b, que resultou em um espaçamento basal médio de 16.6 Å .

A partir do segundo ciclo de sorção, é possível observar que o pico referente ao óxido simples, permanece intenso mesmo após o processo de regeneração. Para o último ciclo de sorção, o difratograma apresenta ainda a formação de uma terceira fase, característica de compostos do tipo do espinélio (MgAl_2O_4). Provavelmente, o motivo do grande decréscimo na capacidade de sorção (76%) no decorrer dos ciclos, foi a formação destas duas fases cristalinas, uma vez que a partir destes tipos de óxidos não é possível a regeneração do HDL com sua estrutura lamelar.

Figura 4.48 - Padrões de difração de raios-X no pó do HDL regenerado em solução de m-BA = [60mmol dm⁻³] após; (a) 1º ciclo, (b) 2º ciclo e (c) 5º ciclo (● = MgO, ◆ = MgAl₂O₄).

Estas duas novas fases observadas após os ciclos de sorção, também foram identificadas nos difratogramas das amostras após cada etapa de calcinação, como mostra a figura 4.49. Estas fases foram identificadas a partir do banco de dados do difratômetro, como a periclase, MgO, e espinélio, MgAl₂O₄.

Figura 4.49 Padrões de difração de raios-X no pó no HDL após calcinação antes do (a) 1º ciclo; (b) 2º, (c) 3º, (d) 4º e (e) 5º ciclo de sorção em solução de metil-benzoato 60 mmol dm⁻³ (● = MgO, ◆ = MgAl₂O₄).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O surgimento das fases atribuídas à periclase e ao espinélio, está de acordo com os resultados apresentados por Hibino e colaboradores. Estes autores reportaram a formação da fase referente ao espinélio após a calcinação de HDLs contendo ânions orgânicos a temperatura de 400 °C. A formação do espinélio em temperaturas mais baixas é associada à segregação de íons alumínio da estrutura, durante a calcinação de HDLs contendo ânions orgânicos⁶⁷.

Este comportamento foi observado para a segunda etapa de calcinação, figura 4.49b, na qual o HDL havia sido regenerado através da intercalação dos ânions m-BA.

Outro estudo reportado pelo mesmo autor⁶⁸ demonstra a formação destes óxidos, após repetidos ciclos de calcinação/regeneração de HDLs contendo carbonato, calcinados à temperatura de 400 °C. A reconstrução da estrutura lamelar com íons carbonato decresce a medida que aumentam os ciclos de calcinação, indicando que as amostras não são completamente reconstituídas com a formação do HDL. Além disso, demonstra também o aumento de uma fase amorfa que não é detectada pela difração de raios-X no pó.

Portanto o decréscimo na capacidade de sorção do material, observado na figura 4.43, está associado ao decréscimo na reconstrução da estrutura lamelar, devido à formação da fase periclase do óxido de magnésio e do espinélio após repetidos ciclos de calcinação.

IV.6. ESTUDO DA SORÇÃO DE MISTURA DOS TRÊS ÂNIONS

O estudo da sorção utilizando uma solução contendo os três ânions investigados foi realizado nas mesmas condições utilizadas na determinação das isotermas independentes, em uma faixa de concentração de 0,6 mmol dm⁻³ até 100 mmol dm⁻³, de cada ânion. A variação da taxa de extração para os três ânions em função da concentração inicial de cada um, que é a mesma em cada ponto, está representada na figura 4.50. Através desta figura pode-se identificar uma seletividade do sorvente pelos ânions orgânicos em solução. A menor taxa de extração foi identificada para o ânion benzoato.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.50 – Taxa de extração dos ânions TA, BA e m-BA no estudo da sorção.

Observando a figura da taxa de extração dos ânions em solução foi proposta uma ordem de remoção para os mesmos em função da porcentagem extraída, como sendo:

$$TA > m\text{-}BA > BA$$

Podemos relacionar esta ordem com a capacidade de estabilizar a lamela que cada ânion apresenta. Assim, o ânion TA apresenta a maior capacidade de estabilização, o que é bastante coerente, uma vez que este ânion apresenta duas cargas negativas para neutralizar a carga residual positiva da lamela.

Para os ânions m-BA e BA, que apresentam cargas iguais, nota-se que a porcentagem de ânions extraídos da solução é semelhante para os dois ânions. Provavelmente neste caso como os ânions são muito parecidos estes devem apresentar uma capacidade muito semelhante para estabilizar a lamela.

Assim como para todos os estudos de sorção realizados, utilizando o HDL calcinado, observou-se uma elevação no valor do pH da solução ternária, que é atribuído à reconstituição da estrutura lamelar do material, como já foi discutido anteriormente.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 4.51 – Variação do valor de pH durante a sorção dos ânions TA, BA e m-BA.

Para o ânion tereftalato, o qual se observou a maior taxa de extração da solução através da regeneração do HDL, a isoterma de sorção está apresentada na figura 4.52.

A isoterma determinada para o ânion TA em presença da solução ternária, também pode ser classificada como isoterma de Langmuir, ou do tipo-L. Esse perfil como já descrito anteriormente apresenta uma forte interação entre o sorvato (TA) e o sorvente (HDL).

Figura 4.52 – Isoterma de sorção do ânion TA determinada a partir da solução ternária.

A figura 4.53 apresenta a análise difração de raios-X no pó para amostras sólidas obtidas após o contato com solução ternária. O comportamento observado para a reconstrução do material é mesmo que para os estudos realizados para cada ânion anteriormente.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observa-se que a regeneração do material em concentrações menores ocorre através da intercalação de OH^- . Para essas concentrações a remoção dos ânions orgânicos estaria ocorrendo principalmente através da adsorção, além da intercalação dos mesmos junto com o OH^- , com o ânion orgânico na posição horizontal.

Figura 4.53 – Padrões de difração de raios-X no pó para amostras obtidas após a sorção em soluções de TA/BA/mBA de concentrações: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 60 mmol dm^{-3} .

Para as concentrações mais elevadas, identifica-se no difratograma o surgimento de uma nova fase. O surgimento das fases referentes à intercalação do ânion orgânico ocorre a partir da concentração de 12 mmol dm^{-3} , figura 4.53c. Através destes picos determinou-se o espaçamento basal médio de 14.2 Å, que é o valor característico para a intercalação do ânion tereftalato.

Portanto, na regeneração do material calcinado em solução contendo os três ânions orgânicos, a reconstituição da estrutura lamelar ocorre através da intercalação do TA na posição vertical para as concentrações mais altas.

V. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que a intercalação dos três ânions é possível, com os mesmos na posição vertical. Para os ânions benzoato e 4-metil-benzoato a intercalação dos ânions deve levar à formação de uma bicamada na região interlamelar.

O HDL contendo carbonato após a calcinação apresenta uma alta capacidade de sorção na remoção dos ânions tereftalato, benzoato e 4-metil-benzoato em solução.

As isotermas de adsorção/sorção determinadas para os três ânions apresentaram o mesmo perfil para cada um dos ânions. Essas isotermas foram classificadas como sendo do tipo-L, isoterma de Langmuir, indicando uma afinidade alta entre adsorvente (HDL) e adsorvato (TA, BA, ou m-BA). Portanto os resultados apresentados indicam que a interação adsorvato-adsorvente é maior que a interação adsorvente-adsorvente nos sítios de adsorção

A sorção dos ânions orgânicos no material calcinado através da regeneração rápida do óxido-hidróxido misto formado ocorre primeiramente através da intercalação dos ânions hidroxila, os quais pode ser trocados pelos ânions orgânicos através do processo de troca iônica.

A capacidade de regeneração do HDL calcinado utilizando o chamado “efeito memória” se mostrou rápida, com a regeneração da estrutura lamelar do material após cerca de 15 minutos de contato com a solução. Apesar da reconstrução da estrutura lamelar do material ser um processo rápido, o equilíbrio do processo de sorção é alcançado lentamente. Para o ânion 4-metil-benzoato em concentração de 6 mmol dm^{-3} o processo levou cerca de 48 horas para atingir o equilíbrio.

Observou-se também que a intercalação dos ânions benzoato e 4-metil-benzoato na posição vertical, com a formação de uma bicamada, é dependente da concentração. Assim, a intercalação destes ânions na posição vertical é favorecida em concentrações mais elevadas.

Para os dois ânions orgânicos BA e m-BA, o valor do pH da solução tem um papel importante no processo de sorção, uma vez que os ânions hidroxila presentes na solução competem durante o processo de regeneração com os ânions orgânicos. Esta competição se mostrou mais evidente para o ânion 4-metil-benzoato na concentração de 6 mmol dm^{-3} .

O estudo da capacidade de reciclagem do HDL contendo carbonato mostrou que o material é facilmente reciclado, ou seja, o ânion orgânico removido da solução é totalmente eliminado do material após a calcinação e a estrutura lamelar é regenerada.

V. CONCLUSÕES

O HDL calcinado apresenta uma diminuição na capacidade de sorção durante os ciclos de calcinação/sorção, que para o ânion tereftalato é bem pequena. Esta redução na capacidade de sorção é atribuída à perda de organização estrutural devido aos repetidos processos de calcinação que o material sofre. A sorção dos ânions orgânicos pela regeneração da estrutura lamelar se mostrou mais eficiente para os ânions tereftalato nas duas concentrações estudadas e para o 4-metil-benzoato na concentração de 6 mmol dm^{-3} .

Dentro da faixa de concentração dos ânions orgânicos normalmente encontrada em efluentes industriais, o material apresentou uma alta capacidade de sorção. Para o ânion tereftalato observou-se uma remoção de cerca de 74 % para o primeiro ciclo. Para o benzoato a porcentagem de remoção foi de 37 %. E finalmente para o ânion 4-metil-benzoato o ciclo com a maior porcentagem de remoção apresentou um valor de 73 %.

Em presença de solução contendo os três ânions orgânicos, o HDL calcinado apresentou maior capacidade de remoção para o ânion tereftalato. Neste estudo, a regeneração da estrutura lamelar do HDL, ocorreu através da intercalação do tereftalato na posição vertical. Um fator importante a ser observado neste estudo é o fato de que o composto orgânico presente em águas residuais em maior concentração é o tereftalato. Portanto, a possibilidade da utilização de HDLs calcinados no tratamento de águas seria uma nova alternativa, uma vez que o material consegue remover principalmente o composto presente em maior quantidade.

VI. PERSPECTIVAS

O presente trabalho possibilitou um melhor entendimento do processo de regeneração dos HDLs calcinados, demonstrando que a estrutura lamelar pode ser reconstituída a partir da hidrólise, produzindo ânions hidroxila que competem com os ânions orgânicos estudados na intercalação. A possibilidade de remoção destes ânions presentes em solução através da regeneração do HDL abre novos caminhos para o tratamento de efluentes uma vez que se comprovou a eficiência deste tipo de material na remoção dos compostos orgânicos e sua capacidade de reciclagem.

Alguns trabalhos ainda poderão ser realizados, como o estudo da remoção destes ânions a partir de amostras de águas residuais obtidas na própria indústria. Isto possibilitaria o estudo do comportamento do HDL calcinado na presença de vários componentes. Além da remoção de outras espécies aniônicas, que não são removidas pelo processo biológico ou outro tipo de tratamento de água.

Outra alternativa, seria a investigação da remoção de ânions a partir de um precursor contendo um ânion orgânico intercalado. O maior espaçamento basal proporcionado por este tipo de ânion, poderia aumentar ainda mais a capacidade de remoção do material calcinado.

A investigação da seletividade do material na sorção em presença mais de um ânion presente em solução, pode ainda ser estudada realizando-se, por exemplo, o estudo da cinética do processo de sorção, ou estudo da variação do pH da solução entre outros.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. de Roy,A.; Forano,C.; El Malki,K.; Besse,J.P. “Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry” em “Synthesis of Microporous Materials”, Occelli, M.L. e Robson, H.E. edits. Van Nostrand Reinhold: New York, 1992, vol II, p. 108.
2. Vaccari A. *Catal.Today* **1998**, *41*, 53.
3. Crepaldi E. L., Valim, J. B. *Química .Nova* **1998**, *21*, 300.
4. Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. *Catal Today* **1991**, *11*, 173.
5. de Roy, A., Forano, C., Besse, J.P. *Abstract of Papers of the American Chemical Society* **1991**, *202*, 127-ETR.
6. Lopez, T., Ramos, E., Bosh, P., Asomoza, M., Gómez, R. *Mater. Lett.* **1997**, *30*, 279.
7. Tichit, D., Bennani, M.N., Figueras, F., Ruiz, J.R. *Langmuir* **1998**, *14*, 2086.
8. Puttaswamy, N.S., Kamath, P.V. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1941.
9. Kooli, F., Chisem, I.C., Vucelic, M., Jones, W. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1969.
10. Kuwahara,T., Onitsuka,O., Tagaya, H., Kadokawa, J., Chiba, K. *J.Inclusion Phenom.Mol.Recognit.Chem.* **1994**, *18*, 59.
11. Roch, J., del Arco, M., Rives, V., Ulibarri, M.A. *J.Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2499.
12. Myata, S. *Clay Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
13. Badreddine, M., Legrouri, A., Barroug, A., de Roy, A., Besse, J.P. *Materials Letters* **1999**, *38*, 391.
14. Reichle, W.T. *Solid States Ionics* **1986**, *22*, 135.
15. Reichle, W. T., Kang,S. Y., Everhardt,D. S., *J.Catal.* **1986**, *101*, 352.
16. Ulibarri, M.A., Pavlovic, I., Hermosín, M.C., Cornejo, J. *Appl Clay Sci.* **1995**, *10*, 131.
17. Rajamathi, M., Nataraja, G.D., Ananthamurthy, S., KamathP.V. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2754.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

18. Aramendía, M.A., Avilés, Y., Borau, V., Luque, J.M., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J. *J.Mater. Chem.* **1999**, 9, 1603.
19. Kumbhar, P.S., Sanchez-Valente, J., Figueiras, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1091.
20. Béres, A., Pálkó, I., Kiricsi, I., Nagy, J.B., Kiyozumi, Y., Mizukami, F. *Appl. Catal. A – Gen.* **1999**, 182, 237.
21. Kagunya, W., Hassan, Z., Jones, W. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5970.
22. Manju, G.N., Gigi, M.C., Anirudhan, T.S. *Indian J. Chem. Techn.* **1999**, 6, 134.
23. Goswamee, R.L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K.G., Dutta, D.K. *Appl. Clay Sci.* **1998**, 13, 21.
24. Seida, Y., Nakano, Y., *Water Res.* **2002**, 36, 1306.
25. Villa, M.V., Sánchez-Martin, M.J., Sánchez-Camazano, M. *J. Environ. Sci. Health Part B* **1999**, 3, 509.
26. Pavan, P.C., Gomes, G.A., Valim, J.B. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 659.
27. Pavan, P.C., Crepaldi, E.L., Gomes, G.A., Valim, J.B. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, 154, 399.
28. Pavan, P.C., Crepaldi, E.L., Valim, J.B. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 346.
29. Olguin, M.T., Bosh, P., Acosta, D., Bulbulian, S. *Clays and Clays Miner.* **1998**, 46, 567.
30. Shin, H., Kim, M., Nam, S., Moon, H. *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 34, 161.
31. Kovanda, F., Kovassova, E., Kolousek, D. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1517.
32. Rhee, S.W., Kang, M.J., Kim, H., Moon, C.H. *Environ Technol* **1997**, 18, 231.
33. Yamagishi, T., Narita, E. *Nippon Kagaku Kaishi* **2001**, 12, 669.
34. Ambroggi, V., Fardella, G., Grandolini, G., Perioli, L. *Int. J. Pharm.* **2001**, 220, 23.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

35. Tronto, J., Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., de Paula, C.C., Valim, J.B. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 356, 227.
36. Prevot, V., Forano, C., Besse, J.P. *J. Solid State Chem.* **2000**, 153, 301.
37. Newman, S.P., Jones, W. *J. Solid State Chem* **1999**, 148, 26.
38. Malherbe, F., Besse, J.P. *J. Solid State Chem* **2000**, 155, 332.
39. Kooli, F., Depege, C., Ennaqadi, A., de Roy, A., Besse, J.P. *Clay Clay Miner.* **1997**, 45, 92.
40. Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B. *Chem Commun.* **1999**, 155.
41. Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B., *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1337.
42. Lambert, S.D., Graham, N.J.D., Sollars, C.J., Fowler, G.D. *Wat. Sci. Tech.* **1997**, 36, 173.
43. Lakraimi, M., Legrouri, A., Barroug, A., de Roy, A., Besse, J.P. *J. Chim. Phys.* **1999**, 96, 470.
44. Seida, Y., Nakano, Y., *Water Res.* **2000**, 34, 1487.
45. Fajardo, C., Guyot, J.P., Macarie, H., Monroy, O. *Wat. Sci, Tech.* **1997**, 36, 83.
46. Fdz-Polanco, F., Hidalgo, M.D., Fdz-Polanco, M., Encina, P.A.G. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 40, 229.
47. Newman, S.P., Williams, S.J., Coveney, P.V., Jones, W. *J. Phys. Chem B.* **1998**, 102, 6710.
48. Vucelic, M., Moggridge, G.D., Jones, W. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8328.
49. Ahmed, M.J., Hossan, J. *Talanta* **1995**, 42, 1135.
50. Saiz, A.I., Manrique, G.D., Fritz, R. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 98.
51. Newman, S.P., Jones, W. *New J. Chem.* **1998**, 105.
52. Newman, S.P., Jones, W. *Mol. Cryst, Liq. Cryst.* **2001**, 356, 41.
53. Crepaldi, E.L., Tronto, J., Cardoso, L.P., Valim, J.B. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2002**. (no prelo).

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

54. Giles, C.H., Smith, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 755.
55. bin Hussein, M.Z., Zainal, Z., Yaziz, I., Beng, T.C. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2001**, 36, 565.
56. Serrano, J., Granados, F., Bertin, V., Bulbulian, S. *Separ. Sci. Technol.* **2002**, 37, 329.
57. Kaneyoshi, M., Jones, W. *Chem. Phys Lett.* **1998**, 296, 183.
58. Ulibarri, M.A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosín, M.C., Cornejo, J. *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18, 17.
59. Esumi, K., Yamamoto, S. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1998**, 137, 385.
60. Hourri, B., Legrouri, A., Barroug, A., Forano, C., Besse, J.P. *Collect. Czech. Chem. Commun* **1998**, 63, 732.
61. You, Y., Vance, G.F., Zhao, H. *Appl. Clay Sci.* **2001**, 20, 13.
62. You, Y.W., Zhao, H.T., Vance, G.F. *Environ. Technol.* **2001**, 22, 1447.
63. Inacio, J., Taviot-Guého, C., Forano, C., Besse, J.P. *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18, 255.
64. Iyi, N., Kurashima, K., Fujita, T. *Chem Mater.* **2002**, 14, 583.
65. Barriga, C., Gaitán, M., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A., Hermosín, M.C., Cornejo, J. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1027.
66. Prévot, V., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 554.
67. Hibino, T., Tsunashima, A. *Clay Clay Miner.* **1997**, 45, 842.
68. Hibino, T., Tsunashima, A. *Chem Mater.* **1998**, 10, 4055.

Apêndice A – Reagentes

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Pureza (%)
Ácido Clorídrico	HCl	Carlo Erba	37
Ácido Nítrico	HNO ₃	Carlo Erba	65
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	EM Science	> 95
Álcool Etilico	CH ₃ CH ₂ OH	Mallinckrodt	> 99
Alumínio (Padrão)	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Carlo Erba	> 99
Ar Sintético	80% N ₂ + 20% O ₂	White-Martins	99,997
Oxigênio	O ₂	White-Martins	>99
Cloreto de Sódio	KCl	Mallinckrodt	> 99
Hidrato de Morina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ ·XH ₂ O	Acros	> 95
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt	> 98
Nitrato de Alumínio Nonohidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Riedel-de Haën	> 98
Nitrato de Magnésio Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mallinckrodt	> 99
Óxido de Magnésio	MgO	Fisons	> 96
Benzoato de Sódio	NaC ₇ H ₅ O ₂	Mallinckrodt	100
Ácido Tereftálico Puro (PTA)*	C ₈ H ₆ O ₄	Rhodiaco	> 99
Ácido p-tolúico	C ₈ H ₈ O ₂	Acros	98
Ácido orto-fosfórico	H ₂ (HPO ₃)	Merck	85
Fosfato Dibásico de Sódio	Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	Mallinckrodt	99,6
Fosfato Monobásico de Sódio	NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	Mallinckrodt	100

* gentilmente cedido pela Rhodiaco Industrias Químicas Ltda.

Apêndice B – Curvas Padrão

Curva padrão para determinação de Al^{3+} nos HDLs preparados.

Curva padrão para determinação do Tereftalato (TA).

Curva padrão para determinação do Benzoato (BA).

Curva padrão para determinação de metil-benzoato (m-BA).

Curvas padrão obtida pelo método de HPLC, para determinação dos ânions TA, BA, e m-BA na mistura ternária.