Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***“Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares:
efeito da temperatura, pH e força iônica do meio”***

Fabiano Silvério

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

RIBEIRÃO PRETO - SP

2004

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***“Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares:
efeito da temperatura, pH e força iônica do meio”***

Fabiano Silvério

Orientador: Prof. Dr. João Barros Valim

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

RIBEIRÃO PRETO - SP

2004

*Agradeço a Deus e a N. Sra. Aparecida
pela Luz que guia meus caminhos*

*Este trabalho pode ser realizado graças
ao apoio financeiro da*

À minha mãe Sueli e meu pai Wagner por todo o amor, incentivo, paciência, apoio e ajuda em todos os momentos de minha vida.

Aos meus avós, Antonieta, Altino e Virgílio, pelo carinho e confiança depositada em mim.

*Ao Prof. Dr. João Barros Valim, pela oportunidade e pela amizade em
todos estes anos de trabalho.*

*Aos meus bons amigos e colaboradores Jairo, Márcio, Pilão,
Kátia e Lucelena pela amizade e ajuda em muitos
momentos desta vida.*

Meus Agradecimentos

Ao Departamento de Química da FFCLRP-USP, por me permitir executar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES -, pela bolsa concedida.

À pró-Reitoria de pós-graduação pelos auxílios concedidos.

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” e ao Luís Aziane que estiveram à disposição no decorrer deste trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos - IQSC -, na pessoa do Carlos Bento, pelas análises de MEV-EDX.

À Profa. Dra. Juliana Maldonado Marchetti, pela permissão e orientação nos testes utilizando análises de HPLC.

À Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli e à Ana Paula, pelas medidas de potencial eletrocinético e espalhamento de luz.

Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino de Oliveira, pelas análises de IV-TF.

Ao Anderson e o Luciano Montoro pelas análises e ajuda nas medidas de ASE.

Aos funcionários do departamento: Valdir, Dias, Vera, Losane, Emerson, Lâmia, Isabel, Sônia, André, Maria, Mércia e Djalma.

Ao Prof. Dr. Jair Silvério dos Santos e a Profa. Dra. Laura Tiemi Okano, pela amizade e oportunidade no Estágio Docente - PAE.

Às funcionárias da seção de pós-graduação: Denise, Cristina, Sônia e Inês.

Às “tias” da limpeza que colaboraram para manter nosso ambiente limpo.

Aos amigos do Departamento: Anderson (Sr!!!), Davi, Elaine, Ana Paula, Glauciane, Elidia, Luciano, Stella (Sra!!!), Rebeca, Giovanni, Josimar, Ádamo, Glasiela, André, Carol, Tony, Eliane, Adriana, Lígia, Flash, Gabriela e outros que já deixaram o Departamento.

Aos meus amigos e colaboradores do laboratório: Jairo (Jaboiólio), Márcio (Joselito), Lú (Boiólia), Kátia (pequena Boiólia) e Pilão (“Mauricinho”).

Aos meus amigos e parentes: Janel (Película), Denílson, Sabrina, Samanta, Bruna, Vanessa, Vivian, Rodrigo (Mano Novo), Aline (Mané), Jacqueline (Animal), Fábio e Rodrigo.

... E a todos que contribuíram de alguma forma em minha vida e neste trabalho.

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vi
Abreviaturas.....	viii
Resumo	ix
Abstract.....	x
Introdução	1
I.1 – Histórico: Argilas Aniônicas	2
I.2.2 – Síntese	10
I.2.2.1 – Métodos de Síntese Direta	11
I.2.2.2 – Métodos de Síntese Indireta	13
I.2.3 – Propriedades & Aplicações.....	15
I.2.4 – Adsorção	18
I.2.4.1 – Modelos Clássicos para Interpretação de Dados de Adsorção.....	19
I.2.4.2 – Modelos Gerais para o Estudo de Adsorção.....	20
I.2.4.3 – Adsorção em HDLs.....	22
I.2.5 – Considerações Sobre os Aminoácidos Estudados	24
I.2.5.1 – Ácido L-Aspártico – (Ácido (S)-2-Aminobutanodióico/ Ácido (S)-2-Aminosuccínico).....	24
I.2.5.2 – Ácido L-Glutâmico – (Ácido (S)-2-Aminopentanodióico/ Ácido (S)-2-Aminoglutárico)	25
I.2.5.3 – L-Fenilalanina – (Ácido (2S)-2-Amino-3-fenilpropanóico)	26
I.2.6 – Adsorção de ácido Aspártico, ácido Glutâmico e Fenilalanina.....	27
Objetivos	30
Parte Experimental.....	32
III.1 – Materiais	33
III.2 – Metodologia Experimental.....	33
III.2.1 – Preparação do HDL do sistema Mg-Al-CO ₃ : O Adsorvente.....	33
III.2.2 – Tratamento Térmico - Calcinação	34
III.2.3 – Métodos de Caracterização	34
III.2.3.1 – Difração de Raios X no Pó	34
III.2.3.2 – Análise Termogravimétrica Acoplada a Análise Térmica Diferencial	34
III.2.3.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho	35
III.2.3.4 – Espectrofotometria de Absorção Atômica	35
III.2.3.5 – Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível	35
III.2.3.6 – Análise Elementar por Combustão	36
III.2.3.7 – Determinação de Área Superficial Específica e Porosidade.....	36
III.2.3.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
III.2.3.9 – Espectroscopia de Dispersão de Raios X.....	37
III.2.3.10 – Medidas de Potencial Eletrocinético e Potencial de Carga Zero	37
III.2.4 – Adsorção e Sorção	38
III.2.4.1 – Obtenção das Isotermas.....	39
III.3 – Forma de Tratamento dos Dados.....	40
Resultados & Discussão.....	44
IV.1 – Preparação e Caracterização do Adsorvente / Sorvente.....	45
IV.2 – Adsorção.....	51

IV.2.1 – Adsorção de Ácido L-Aspártico:	51
IV.2.1.1 – Influência da Temperatura e do pH.....	51
IV.2.1.2 – Influência da Força Iônica e do pH.....	60
IV.2.1.3 – Comparação Entre as Isotermas	66
IV.2.2 – Adsorção de Ácido L-Glutâmico:.....	68
IV.2.2.1 – Influência da Temperatura e do pH.....	68
IV.2.2.2 – Influência da Força Iônica e do pH.....	75
IV.2.2.3 – Comparação Entre as Isotermas	82
IV.2.3 – Adsorção de L-Fenilalanina:	84
IV.3 –Sorção	90
IV.3.1 – Sorção de Ácido L-Aspártico – Efeito da Temperatura	91
IV.3.2 – Sorção de Ácido L-Glutâmico – Efeito da Temperatura	99
IV.3.3 – Sorção de L-Fenilalanina – Efeito da Temperatura	106
Conclusões.....	114
Perspectivas	117
Referências.....	119
Apêndice A.....	128
Apêndice B.....	130

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática da estrutura das argilas. a) catiônicas; b) aniônicas.....	2
Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.	3
Figura 1.3: Representação esquemática das estruturas: a) Brucita; b) Hidrotalcita.	6
Figura 1.4: Representação esquemática dos polítipos obtidos para os HDLs.	6
Figura 1.5: Representação esquemática dos domínios contendo água nos HDLs.	9
Figura 1.6: Domínios de pH e faixas ótimas para obtenção de HDLs estruturalmente bem ordenados.	11
Figura 1.7: Algumas das principais áreas de aplicação dos HDLs.	15
Figura 1.8: Sistema de classificação de isotermas proposto por Giles.	21
Figura 1.9: Representação esquemática da estrutura molecular do Ácido L-Aspártico.	25
Figura 1.10: Representação esquemática da estrutura molecular do Ácido L-Glutâmico.	26
Figura 1.11: Representação esquemática da estrutura molecular da L – Fenilalanina.	27
Figura 3.1: DRXP padrão para o HDL do sistema [Cu,Zn-Al-CO ₃] utilizado como composto modelo.	40
Figura 3.2: Exemplo para o cálculo do tamanho de partículas do HDL por DRXP: Mg-Al-CO ₃ -HDL utilizando KCl como padrão interno.	42
Figura 4.1: DRXP para o MgAlCO ₃ – HDL: a) após o tratamento hidrotérmico (TH); b) após tratamento térmico (calcinação).	45
Figura 4.2: Curvas de ATG e ATD para o MgAlCO ₃ – HDL após o tratamento hidrotérmico.	46
Figura 4.3: Espectros IV-TF para o MgAlCO ₃ – HDL: a) após o TH; b) calcinado.	47
Figura 4.4: Isotermas BET para o MgAlCO ₃ – HDL: a) após o TH; b) calcinado.	48
Figura 4.5: Imagens de MEV para o MgAlCO ₃ – HDL em diferentes ampliações.	49
Figura 4.7: Isotermas de adsorção de Asp a 298 e 310 K. (a) pH 7; b) pH 10.	51
Figura 4.8: Potencial eletrocinético relativo à adsorção de Asp a 298 e 310 K. a) pH 7; b) pH 10.	53
Figura 4.9: Variação do pH referente à adsorção de Asp a 298 e 310 K. (a) pH 7; b) pH 10.	54
Figura 4.10: Esq.: DRXP para o HDL adsorvido com Asp em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10. Dir.: Esquemas da adsorção de Asp. i) pH 7; ii) pH 10.	55
Figura 4.11: Espectros de IV-TF para o HDL adsorvido com Asp em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10.	56
Figura 4.12: Imagens topográficas de MEV para o MgAlCO ₃ – HDL adsorvido com Asp.	59
Figura 4.13: Isotermas de adsorção de Asp a 298 K, com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.	60
Figura 4.14: Potencial Eletrocinético relativo à adsorção de Asp a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.	61
Figura 4.15: Variação do pH referente à adsorção de Asp a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.	62
Figura 4.16: Esq.: DRXP; Dir.: IV-TF para o HDL adsorvido com Asp em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7 com adição de NaCl; c) adsorvido a 298 K em pH 10 com adição de NaCl.	62
Figura 4.17: Imagens topográficas de MEV para o MgAlCO ₃ – HDL adsorvido com Asp a 298 K em presença de NaCl:	65
Figura 4.18: a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético relativo a adsorção de Asp no HDL em várias condições.	66
Figura 4.19: Variação do pH em função da adsorção de Asp no HDL em várias condições.	67
Figura 4.20: Isotermas de adsorção de Glu a 298 e 310 K. (a) pH 7; b) pH 10.	68
Figura 4.21: Potencial Eletrocinético relativo à adsorção de Glu a 298 e 310 K. a) pH 7; b) pH 10.	69

Figura 4.22: Variação do pH referente à adsorção de Glu a 298 e 310 K. a) pH 7; b) pH 10.	70
Figura 4.23: Esq.: DRXP para o HDL adsorvido com Glu em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10 Dir.: Esquema da adsorção de Glu: i) em pH 7 e ii) em pH 10	71
Figura 4.24: Espectros de IV-TF para o HDL adsorvido com Glu em diferentes condições a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10.	72
Figura 4.25: Imagens topográficas de MEV para o $MgAlCO_3$ – HDL adsorvido com Glu.	74
Figura 4.26: Isotermas de adsorção de Glu à 298 K, com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10....	75
Figura 4.27: Potencial Eletrocinético relativo à adsorção de Glu a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.....	77
Figura 4.28: Variação do pH referente à adsorção de Glu a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.....	78
Figura 4.29: Esq.: DRXP; Dir.: IV-TF para o HDL adsorvido com Glu em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7 com adição de NaCl; c) adsorvido a 298 K em pH 10 com adição de NaCl.....	78
Figura 4.30: Imagens topográficas de MEV para o $MgAlCO_3$ – HDL adsorvido com Glu a 298 K .. em presença de NaCl.	81
Figura 4.31: a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético para a adsorção de Glu no HDL em várias condições.....	82
Figura 4.32: Variação do pH em função da adsorção de Glu no HDL em várias condições.....	83
Figura 4.33: Adsorção de Phe variando a temperatura e a força iônica a) Isoterma; b) Potencial eletrocinético.....	84
Figura 4.34: Variação do pH referente à adsorção de Phe variando a temperatura e a força iônica.	86
Figura 4.35: Esq.: DRXP para o HDL adsorvido com Phe em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K (sem NaCl); c) adsorvido a 310 K (sem NaCl); d) adsorvido a 298 K (com adição de NaCl). Dir.: Esquema da adsorção de Phe.	87
Figura 4.36: Espectros de IV-TF para o HDL adsorvido com Phe em diferentes condições a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K; c) adsorvido a 310 K; d) adsorvido a 298 K em 0,1 mol dm^{-3} NaCl.	88
Figura 4.37: Imagens topográficas de MEV para o $MgAlCO_3$ – HDL adsorvido com Phe..	90
Figura 4.38: Representação esquemática do processo de calcinação/sorção.	91
Figura 4.39: Sorção de Asp no HDL calcinado a 298 e 310 K. a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético.	91
Figura 4.40: Variação do pH referente à sorção de Asp a 298 e 310 K.....	92
Figura 4.41: Esq.: DRXP para o HDL sorvido com Asp em diferentes pontos da isoterma a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K). Dir.: Esquema da intercalação de Asp.....	93
Figura 4.42: IV-TF para o HDL sorvido com Asp em diferentes pontos da isoterma a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K).	95
Figura 4.43: Curvas de ATG e ATD para o HDL regenerado com Asp. a) 298 K; b) 310 K.	96
Figura 4.44: Imagens topográficas de MEV para HDL sorvido com Asp.	98
Figura 4.45: Sorção de Glu no HDL calcinado a 298 e 310 K. a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético.	99
Figura 4.46: Variação do pH referente à sorção de Glu a 298 e 310 K.	100
Figura 4.47: Esq.: DRXP para o HDL sorvido com Glu em diferentes pontos da isoterma a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K). Dir.: Esquema da intercalação de Glu.	101
Figura 4.48: IV-TF para o HDL sorvido com Glu em diferentes pontos da isoterma a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K).	102
Figura 4.49: Curvas de ATG e ATD para o HDL regenerado com Glu. a) 298 K; b) 310 K.	103

Figura 4.50: Imagens topográficas de MEV para HDL sorvido com Glu.....	105
Figura 4.51: Sorção de Phe no HDL calcinado a 298 e 310 K. a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético.	106
Figura 4.52: Variação do pH referente à sorção de Phe a 298 e 310 K.	107
Figura 4.53: Esq.: DRXP para o HDL sorvido com Phe em diferentes pontos da isoterma a) regenerado em H ₂ O; b) região inicial da isoterma (298 K); c) último ponto (298 K); d) último ponto (310 K). Dir.: Esquema da sorção de Asp.	108
Figura 4.54: IV-TF para o HDL sorvido com Phe em diferentes pontos da isoterma a) regenerado em H ₂ O; b) região inicial da isoterma (298 K); c) último ponto (298 K); d) último ponto (310 K).	109
Figura 4.55: Curvas de ATG e ATD para o HDL regenerado com Phe. a) 298 K; b) 310 K.	110
Figura 4.56: Imagens topográficas de MEV para HDL sorvido com Phe.	113
Figura B.1: Curvas Padrão. a) determinação de Mg ²⁺ ; b) determinação de Al ³⁺	131
Figura B.2: Curvas Padrão para os aminoácidos Asp, Glu e Phe.	132

Índice de Tabelas

<i>Tabela I.1: Combinações de cátions divalentes e trivalentes em HDLs.</i>	7
<i>Tabela I.2: Valores de “c” para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares.⁽¹⁾</i>	9
<i>Tabela I.3: Propriedades físico-químicas do ácido L-aspartico.</i>	25
<i>Tabela I.4: Propriedades físico-químicas do ácido L-glutâmico.</i>	26
<i>Tabela I.5: Propriedades físico-químicas da L-fenilalanina.</i>	27
<i>Tabela IV.1: Porcentagens de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre para o HDL preparado.</i>	47
<i>Tabela IV.2: Dados sobre ASE e porosidade para o HDL preparado.</i>	48
<i>Tabela IV.3: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL preparado e calcinado.</i>	49
<i>Tabela IV.4: Composição química e fórmula molecular aproximada do HDL preparado.</i>	50
<i>Tabela IV.5: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a temperatura.</i>	56
<i>Tabela IV.6: Dados sobre a quantidade máxima de Asp adsorvida pelo HDL variando o pH e a temperatura.</i>	57
<i>Tabela IV.7: Taxa de extração de Asp variando o pH e a temperatura.</i>	57
<i>Tabela IV.8: ASE e porosidade para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a temperatura.</i>	58
<i>Tabela IV.9: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a temperatura.</i>	59
<i>Tabela IV.10: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a força iônica.</i>	63
<i>Tabela IV.11: Quantidade máxima de Asp adsorvida pelo HDL a 298 K variando o pH e a força iônica.</i>	63
<i>Tabela IV.12: Taxa de extração de Asp variando o pH e a força iônica.</i>	64
<i>Tabela IV.13: ASE e porosidade para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a força iônica.</i>	65
<i>Tabela IV.14: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a força iônica.</i>	66
<i>Tabela IV.15: Parâmetros gerais observados para o HDL adsorvido com Asp em várias condições.</i> ..	68
<i>Tabela IV.16: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a temperatura.</i>	71
<i>Tabela IV.17: Dados sobre a quantidade máxima de Glu adsorvida pelo HDL variando o pH e a temperatura.</i>	72
<i>Tabela IV.18: Taxa de extração de Glu variando o pH e a temperatura.</i>	73
<i>Tabela IV.19: ASE e porosidade para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a temperatura.</i>	73
<i>Tabela IV.20: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a temperatura.</i>	75
<i>Tabela IV.21: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a força iônica.</i>	79
<i>Tabela IV.22: Quantidade máxima de Glu adsorvida pelo HDL a 298 K variando o pH e a força iônica.</i>	79
<i>Tabela IV.23: Taxa de extração de Glu variando o pH e a força iônica.</i>	80
<i>Tabela IV.24: ASE e porosidade para o adsorvido com Glu em função do pH e da força iônica.</i>	80
<i>Tabela IV.25: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a força iônica.</i>	82
<i>Tabela IV.26: Parâmetros gerais observados para o HDL adsorvido com Glu em várias condições.</i> .	84
<i>Tabela IV.27: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Phe variando a temperatura e a força iônica.</i>	87
<i>Tabela IV.28: Dados sobre a quantidade máxima de Phe adsorvida pelo HDL variando a temperatura e a força iônica.</i>	88
<i>Tabela IV.29: Taxa de extração de Phe variando a temperatura e a força iônica.</i>	89
<i>Tabela IV.30: ASE e porosidade para o HDL adsorvido com Phe variando a temperatura e a força iônica.</i>	89

Tabela IV.31: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Phe variando a temperatura e a força iônica.	90
Tabela IV.32: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL sorvido com Asp a 298 e 310 K.	94
Tabela IV.33: Dados sobre a quantidade máxima de Asp sorvida pelo HDL a 298 e 310 K.	96
Tabela IV.34: Taxa de extração de Asp a 298 e 310 K.	97
Tabela IV.35: ASE e porosidade para o HDL sorvido com Asp a 298 e 310 K.	97
Tabela IV.36: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL sorvido com Asp a 298 e 310 K.	99
Tabela IV.37: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL sorvido com Glu a 298 e 310 K.	101
Tabela IV.38: Dados sobre a quantidade máxima de Glu sorvida pelo HDL a 298 e 310 K.	103
Tabela IV.39: Taxa de extração de Glu a 298 e 310 K.	104
Tabela IV.40: ASE e porosidade para o HDL sorvido com Glu a 298 e 310 K.	104
Tabela IV.41: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL sorvido com Glu a 298 e 310 K.	106
Tabela IV.42: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL sorvido com Phe a 298 e 310 K.	109
Tabela IV.43: Dados sobre a quantidade máxima de Phe sorvida pelo HDL a 298 e 310 K.	111
Tabela IV.44: Taxa de extração de Phe a 298 e 310 K.	111
Tabela IV.45: ASE e porosidade para o HDL sorvido com Phe a 298 e 310 K.	112
Tabela IV.46: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL sorvido com Phe em função da temperatura.	113
Tabela A.1: Detalhes sobre os reagentes utilizados.	129
Tabela B.1: Constantes obtidas através das curvas padrão para Mg^{2+} e Al^{3+} .	131
Tabela B.2: Constantes obtidas através das curvas padrão para os aminoácidos Asp, Glu e Phe.	132

Abreviaturas

AA – Absorção atômica

AE – Análise elementar por combustão

ASE – Área superficial específica

Asp – Ácido aspártico

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

BET – Adsorção de gases, tratada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller

DRXP – Difração/difratograma de raios-X no pó

DTG – Derivada termogravimétrica

EDX - Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X

EXAFS – do inglês “Extended X-ray Absorption Fine Structure”

Glu – Ácido glutâmico

HDL – Hidróxido duplo lamelar

IV-TF – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M^{II}-M^{III}-A-HDL – Designa HDLs contendo o cátion bivalente M^{II}, o trivalente M^{III} e o ânion A

M^{II}-M^{III}-HDL – Designa de forma geral HDLs contendo o cátion bivalente M^{II} e o trivalente

Phe - Fenilalanina

PZC – Ponto de carga zero (do inglês “point of zero charge”)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TH – Tratamento Hidrotérmico

UV-VIS – Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

Resumo

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), são materiais lamelares constituídos de camadas positivamente carregadas de um hidróxido misto de dois metais (um di e um trivalente), com ânions hidratados no domínio interlamelar. Apesar de serem potenciais adsorventes, o estudo da adsorção de aminoácidos sobre estes sólidos ainda não foi realizado. Este é importante, pois abre caminho para a aplicação de HDLs na remoção e recuperação de aminoácidos de soluções aquosas, provenientes de processos industriais.

Este trabalho teve por objetivo estudar a adsorção e a sorção dos aminoácidos: Ácido Aspártico (Asp), Ácido Glutâmico (Glu) e Fenilalanina (Phe), a partir de soluções aquosas, em HDLs do sistema [Mg-Al-CO₃], verificando o efeito de variáveis como temperatura, pH e força iônica (FI) do meio. O adsorvente foi preparado pelo método de coprecipitação a pH variável e caracterizado quanto à composição, organização estrutural, textura e morfologia.

A adsorção de Asp, Glu e Phe no HDL não calcinado indicaram que não ocorre a substituição do ânion interlamelar (CO₃²⁻), mas sim a adsorção por interação do aminoácido com as cargas residuais na superfície do HDL. O processo mostrou uma grande dependência das variáveis estudadas. A adsorção de Asp e Glu tem comportamento semelhante, embora o aumento da força iônica, seja mais pronunciado em pH 7 para o Asp, e em pH 10 para o Glu. Sem aumento da força iônica, as isotermas atingem ou se aproximam do patamar de adsorção destes aminoácidos, e o aumento na temperatura diminui a quantidade máxima adsorvida. A adsorção de Phe apresentou comportamento similar aos anteriores, exceto pelo fato do aumento da força iônica causar uma diminuição na adsorção.

Os resultados obtidos para a sorção no HDL calcinado mostraram que inicialmente o HDL é reconstituído contendo ânions OH⁻ intercalados que são deslocados pelo aminoácido conforme a concentração deste aumenta. Neste caso, Asp e Glu também apresentaram comportamentos semelhantes: as isotermas atingem um patamar onde a sorção torna-se constante e o aumento da temperatura diminui a quantidade sorvida. Para a Phe, a quantidade sorvida é muito maior que para os demais e não se observa o patamar de sorção constante. A temperatura não causa alteração significativa na quantidade sorvida. Os resultados de remoção dos aminoácidos, obtidos para o HDL calcinado se mostraram mais eficientes do que àqueles observados no HDL não calcinado.

Abstract

Layered Double Hydroxides (LDHs), are lamellar materials constituted of positively charged layers of two cations mixed hydroxide (a bi and a trivalent one), with hydrated anions in the interlayer domain. In spite of they being potential adsorbents, the study of the adsorption of amino acids on these solids has not been done yet. This is important, because it opens the perspective for the application of LDHs to remove and to recover amino acids from aqueous solutions, resultant from industrial processes.

The aim of this work was to study the adsorption and the sorption of the amino acids: Aspartic Acid (Asp), Glutamic Acid (Glu) and Phenylalanine (Phe), from aqueous solutions, in [Mg-Al-CO₃] LDHs, verifying the effect of the variables: temperature, pH and ionic strength of the medium. The adsorbent was prepared by the coprecipitation method and characterized with respect to their composition, structural organization, texture and morphology.

The adsorption of Asp, Glu and Phe in LDH indicated that the substitution of the interlayer anion (CO₃²⁻) doesn't occur, but the adsorption process occurs by the interaction of the amino acid with the residual charges on the LDH surface. The process showed a dependence on the parameters studied. The adsorption of Asp and Glu presented similar behavior, although the ionic strength effect is more pronounced in pH 7 for Asp, and in pH 10 for Glu. Without the increase in ionic strength, the isotherms reach or approach a plateau, and the increasing in the temperature reduces the maximum amount adsorbed. The adsorption of Phe has similar behavior to the previous ones, except at higher ionic strength, in which a decrease in the adsorption was observed.

The results for the sorption in calcined LDH showed that the LDH are reconstituted with the OH⁻ anions intercalated at low amino acid concentrations. The intercalation of amino acid becomes important as their concentration increase. In this case, Asp and Glu also presented similar behaviors: the isotherms reach a plateau where the sorption becomes constant and the increase of the temperature reduces the amount of sorbed amino acid. For Phe, the amount sorbed is higher than those for the others amino acids and the plateau of constant sorption was not observed. The temperature doesn't cause any significant alteration in the sorbed amount. The results of removing the amino acids on calcined LDH showed to be more efficient than those observed for the adsorption in LDH.

1

Introdução

I.1 – Histórico: Argilas Aniônicas

As argilas encontram-se entre os compostos mais abundantes na superfície da Terra e vêm sendo utilizadas pelo homem há muito tempo. Há cerca de 25.000 anos atrás, civilizações primitivas da Europa e Ásia as empregavam na produção de ornamentos e utensílios cerâmicos. São materiais muito versáteis e atualmente, milhões de toneladas são produzidas tendo aplicação em muitas áreas diferenciadas. Dentre várias aplicações, as argilas são utilizadas na produção de materiais cerâmicos, refratários, materiais de construção, aditivos na produção de papel, molduras para fundição, produtos farmacêuticos, entre outros. Além disso, podem ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suporte para catalisadores, trocadores de íons, agentes descolorantes, etc, de acordo com suas propriedades específicas.⁽¹⁻³⁾

As argilas podem ser divididas em duas classes: argilas catiônicas (ou argilominerais), abundantes na natureza, e argilas aniônicas (ou hidróxidos duplos lamelares – HDLs) mais raras na natureza, porém de síntese bastante simples e economicamente viável em escala laboratorial ou industrial.^(1,4-7)

Estruturalmente, as argilas catiônicas são constituídas por camadas negativamente carregadas de alumino-silicatos, contendo cátions no domínio interlamelar, neutralizando as cargas do sistema, enquanto as argilas aniônicas são formadas por camadas do tipo da brucita (mineral de $[Mg(OH)_2]$) com carga positiva e ânions hidratados no espaço interlamelar. As argilas catiônicas são, em sua maioria, obtidas a partir de minerais enquanto as aniônicas são normalmente sintetizadas.^(2,3,5) A Figura 1.1 contrasta as estruturas das argilas catiônicas e aniônicas.

Figura 1.1: Representação esquemática da estrutura das argilas. a) catiônicas; b) aniônicas.

Minerais pertencentes à família das argilas aniônicas têm sido reportados por mineralogistas desde o início do séc. XX. Os principais relatos datam de 1926 (Kurnakov e Chernykh); 1930 (Aminoff e Broomè); 1933 (Read e Dixon); 1941 (Fron del), entretanto, o primeiro relato da existência destes minerais, data de 1842 com a descoberta na Suécia de um mineral branco que podia ser facilmente triturado, resultando em um pó semelhante ao talco. Esse relato foi considerado a descoberta das argilas aniônicas e o mineral foi denominado hidrotalcita. Concomitante a essa descoberta, um outro hidróxi-carbonato misto de $Mg^{(II)}$ e $Fe^{(III)}$ foi encontrado, recebendo o nome de piroaurita (por sua semelhança ao ouro, quando aquecido), mais tarde reconhecido como sendo iso-estrutural à hidrotalcita.^(1,7,8)

A primeira formulação exata para a hidrotalcita, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, foi determinada por Manasse, o mesmo a perceber que os íons carbonato eram essenciais para constituir essa estrutura. Na época, a opinião que prevalecia era a de que esses minerais eram na verdade, uma mistura de hidróxidos.^(1,7,8)

Com base em investigações empregando análise por difração de raios X, Aminoff e Broomè identificaram a existência de dois polítipos deste mineral: o primeiro apresentando simetria romboédrica (hidrotalcita) e o segundo apresentando simetria hexagonal que foi denominado manasseita, em homenagem a Manasse.⁽⁹⁾

Mesmo com tantas descobertas, somente um século depois do primeiro relato, após a publicação de um trabalho de Fron del em 1941, intitulado “Constituição e Polimorfismo de Grupos Piroaurita e Esjorgrenita” é que foi reconhecida a inter-relação entre estes vários minerais e seus verdadeiros constituintes. Isso se deve à confusão e incerteza geradas pela ausência de dados cristalográficos adequados, à complexa e incomum composição destes minerais e à dificuldade de comunicação entre os cientistas na época, que fez com que trabalhos importantes como os de Manasse, Aminoff e Broomè fossem pouco divulgados na ocasião.^(1,10)

As primeiras sínteses de HDLs são atribuídas a Feitknecht, que a partir de 1942 sintetizou uma série de compostos com estrutura do tipo da hidrotalcita, os quais ele denominou “doppelschichtstrukturen” (estruturas em dupla camada). A *Figura 1.2* mostra a estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht para a hidrotalcita.

Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.

Sua idéia sugeria que os compostos sintetizados eram constituídos por uma camada de hidróxidos de um tipo de cátion, intercalados com uma camada de hidróxidos de um outro

tipo de cátions. Esta proposta foi derrubada por Allmann⁽¹¹⁾ e Taylor⁽¹²⁾ por meio de análises de difração de raios-X em monocristal. Na realidade, independentemente, eles concluíram que os dois tipos de cátions estão localizados em uma mesma lamela e somente os íons carbonato e a água estão localizados na região da intercamada. Devido à natureza não estequiométrica destes materiais e à dificuldade de se encontrar cristais suficientemente grandes para análises em monocristal, um longo tempo se passou entre a descoberta da hidrotalcita e a publicação de sua estrutura real. Os trabalhos iniciais de Allmann e Taylor tratavam dos minerais esjorgrenita e piroaurita. A hidrotalcita começou a ser estudada somente mais tarde.

A caracterização estrutural das argilas aniônicas seguiu um caminho paralelo a estudos realizados com hidróxidos mistos que anos mais tarde, no final da década de 60, foram reconhecidos como compostos do tipo da hidrotalcita. A aplicação deste tipo de material como catalisador é reportada desde 1924 com o trabalho de Zelinski e Kommarewky que investigavam um material preparado pela coprecipitação de Ni^(II) e Al^(III) como hidróxido que apresentava uma excelente atividade catalítica em reações de hidrogenação após ser aquecido. Em 1970, um material preparado por um método similar foi patenteado como catalisador. Esta patente se configurou como a primeira menção a um composto do tipo da hidrotalcita como catalisador.⁽¹⁾ Na mesma época, duas empresas independentes, a Bayer AG e a Kyowa Chemical Industry Co., iniciaram a produção de hidrotalcita para ser empregado como antiácido estomacal. A Bayer AG conseguiu uma patente desse material com o nome comercial Talcid[®], que é comercializado até hoje. Atualmente, várias indústrias produzem compostos do tipo da hidrotalcita (se referindo a eles por este termo) para as mais diversas aplicações como antiácidos, catalisadores, suporte para catalisadores e estabilizantes de polímeros.

As primeiras publicações se referindo aos compostos do tipo da hidrotalcita como catalisadores básicos surgiram em 1971, escritas por Miyata. Em 1975, Bröcker e Kaempfer, utilizaram compostos do tipo manasseita (politipo da hidrotalcita existente somente na forma natural) como catalisadores para reações de hidrogenação. Durante as últimas duas décadas, o desenvolvimento de novos métodos de síntese, tais como: método de coprecipitação a pH decrescente, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, métodos eletroquímicos e método sol-gel; permitiu a incorporação de metais de transição, ânions orgânicos, ânions complexos e polióxido-metalatos em HDLs.^(4,7,13-15)

Atualmente, a busca por materiais multifuncionais tem impulsionado as pesquisas sobre HDLs, pois as propriedades destes compostos são combinadas com as propriedades

dos ânions intercalados, gerando novas e inusitadas propriedades – o sinergismo de fases. Como exemplo, temos o estudo de eletrodos modificados, síntese e caracterização de polímeros condutores e liberação sustentada de fármacos.⁽¹⁶⁻²⁴⁾

1.2 – Hidróxidos Duplos Lamelares

1.2.1 – Características Gerais

Os HDLs naturais ou sintéticos, podem ser designados como: argilas aniônicas, hidróxidos duplos lamelares, compostos do tipo da hidrotalcita, compostos do tipo da piroaurita, hidróxidos metálicos mistos, entre outros.^(1,6,7,25,26) Com o grande número de combinações entre cátions e ânions possíveis, uma ampla variedade de HDLs pode ser obtida em laboratório. Estes compostos podem ser representados pela fórmula geral:

onde: M^{II} representa um cátion divalente; M^{III} representa um cátion trivalente; A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m^- .^(1,6,7)

Que pode ser simplificada e representada por:

Inicialmente, a caracterização da estrutura dos HDLs foi detalhadamente elaborada por Allmann⁽¹¹⁾ e Taylor⁽¹²⁾ estudando monocristais de piroaurita e esjorgrenita, entretanto, o HDL mais estudado até hoje é a hidrotalcita e seus similares sintéticos.

A estrutura destes materiais é obtida a partir da estrutura da brucita, um mineral natural de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, estruturalmente constituído por um arranjo octaédrico de cátions Mg^{2+} coordenados com ânions OH^- , compartilhando arestas e formando camadas neutras unidas por ligações de hidrogênio. Fazendo-se uma substituição isomórfica de cátions magnésio (divalente) neste tipo de estrutura por igual número de cátions trivalentes de dimensões semelhantes, obtém-se uma carga residual positiva na camada do hidróxido. A eletro-neutralidade do sistema é mantida por um número compatível de ânions intercalados juntamente com moléculas de água entre as camadas positivamente carregadas, promovendo o empilhamento destas, com um domínio interlamelar pouco ordenado e resultando na estrutura do tipo da hidrotalcita, esquematizada na *Figura 1.3*.

Figura 1.3: Representação esquemática das estruturas: a) Brucita; b) Hidrotalcita.

A célula unitária dos HDLs é hexagonal, com exceção da proporção $M^{II}/M^{III} = 1$, onde a célula unitária é ortorrômbica. A análise por difração de raios-X no pó resulta em difratogramas com padrões característicos, apresentando reflexões (00ℓ) relacionadas com o empilhamento das camadas, reflexões $(hk0)$ associadas à organização da estrutura no interior das lamelas e reflexões $(0k\ell)$ relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra. Conforme a ordenação do empilhamento no sistema hexagonal são possíveis três polítipos: 3R, com distância interlamelar igual a $c/3$, encontrados na maioria dos HDLs naturais ou sintéticos; 2H, com distância interlamelar igual a $c/2$, mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões^(1,6) e 1H, com distância interlamelar igual a c , bastante raro e associado a HDLs altamente hidratados, freqüentemente intercalados com ânion sulfato ($d \approx 11 \text{ \AA}$). A *Figura 1.4* ilustra a diferença entre os polítipos apresentados.^(1,11,27)

Figura 1.4: Representação esquemática dos polítipos obtidos para os HDLs.

O espaçamento basal para um HDL com simetria 3R é igual à espessura da camada mais o tamanho do ânion interlamelar. Essa espessura da camada varia com a composição,

numa faixa de 4,5 a 4,8 Å. O tamanho do ânion interlamelar depende da dimensão absoluta e da orientação entre as camadas, ou seja, qual eixo do ânion está em posição perpendicular à lamela. Quando a simetria é do tipo 1H ou 2H o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar é menor que o espaçamento basal obtido; Feitknecht⁽²⁸⁾ atribui este fato à presença de moléculas de água entre o ânion e a lamela.

Os cátions metálicos formadores da estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e uma faixa de raio iônico normalmente entre 0,50 e 0,74 Å. Em alguns casos, os cátions podem apresentar coordenação tetraédrica, entretanto, a estabilização das camadas é menor.⁽²⁹⁻³²⁾ A *Tabela I.1* apresenta combinações de cátions utilizados na obtenção de HDLs.⁽⁷⁾

Tabela I.1: Combinações de cátions divalentes e trivalentes em HDLs.

Cátion	Trivalente														
Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ni	✓	✓	✓	✓	✓	✓				✓					
Zn	✓		✓												
Cu	✓		✓												
Co	✓	✓	✓	✓					✓	✓					
Mn	✓		✓		✓			✓							
Fe	✓	✓													
Ca	✓														
Li**	✓														
Cd	✓														

(* tetravalente; ** monovalente)

O termo hidróxido *duplo* lamelar sugere que apenas dois cátions diferentes podem fazer parte das lamelas destes materiais. A síntese de sistemas multicomponentes também tem sido realizada com êxito, utilizando com misturas de cátions divalentes e trivalentes. Sistemas como Cu^{II}-Mg^{II}-Al^{III}, Cu^{II}-Zn^{II}-Co^{II}-Al^{III}, Cu^{II}-Zn^{II}-Co^{II}-Al^{III}-Cr^{III} e outros têm sido descritos, sendo aplicados em catálise.^(1,33,34) Em alguns casos restritos, observa-se ainda a formação de HDLs contendo combinações de cátions mono ou tetravalentes.

A razão entre os cátions di e trivalentes (M^{II}/M^{III}) nos HDLs pode variar em um intervalo de 1 a 6, correspondendo a uma faixa de $0,14 \leq x \leq 0,5$ no parâmetro x da fórmula geral (onde $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$).⁽²⁾ Esta razão determina a densidade de carga da lamela do HDL, e tem influência sobre propriedades como organização estrutural e capacidade de troca iônica. Uma redução nesta razão resulta num aumento da densidade de carga da lamela e, conseqüentemente, a intercalação de uma quantidade relativamente maior de ânions, uma vez que para cada cátion trivalente tem-se na intercalada uma quantidade equivalente (em termos de cargas) de ânions. Um aumento desta razão implica na redução

da densidade de carga e, portanto na quantidade relativa de ânions. Neste caso, os ânions podem estar suficientemente espaçados para que poros sejam formados entre eles, disponibilizando assim a área interna dos HDLs. De acordo com Vaccari, somente é possível obter HDLs puros com uma razão entre os cátions de $0,2 \leq x \leq 0,34$. Para razões fora deste intervalo, compostos com diferentes estruturas têm sido observados.⁽¹⁾ Em HDLs como os de Mg e Al formados com valores de x menores que 0,33, os octaedros de Al não são vizinhos. Quando o valor de x aumenta, ocorre um aumento no número de octaedros de Al vizinhos, conduzindo à formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Do mesmo modo, baixos valores de x produzem uma alta densidade nos octaedros de Mg das lamelas do HDL, que atuam como um núcleo para a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Estudos empregando difração de raios-X em monocristal,⁽¹¹⁾ ^1H RMN^(35,36) e EXAFS⁽³⁷⁾ revelam a natureza altamente desordenada do domínio interlamelar. Os ânions e as moléculas de água na região interlamelar são dispostos ao acaso e são livres para se mover pela quebra de suas ligações (pontes de hidrogênio) e formação de novas.⁽¹⁾ Baseado neste comportamento, muitos autores consideram o domínio interlamelar dos HDLs como um estado quase líquido.^(7,11,37)

A natureza dos ânions capazes compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs é quase ilimitada. Entretanto, quando o ânion de interesse não é carbonato, torna-se mais difícil obter materiais puros e cristalinos, pois é preciso evitar, durante a síntese, a contaminação da solução aquosa por estes ânions oriundos do CO_2 atmosférico.⁽¹⁾ A seguir, temos uma relação mostrando exemplos da variedade de ânions que já foi intercalada:

i) <u>ânions inorgânicos:</u>	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$,
OH^- , $(\text{CO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^-$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$...
ii) <u>ânions complexos:</u>	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$...
iii) <u>ânions organo-inorgânicos:</u>	sulfatos, sulfonatos, fosfonatos...
iv) <u>carboxilatos:</u>	tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos....
v) <u>polímeros aniônicos:</u>	poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estireno-sulfonato)...
vi) <u>macrociclos:</u>	ftalocianinas e porfirinas
vii) <u>polioximetallatos:</u>	$(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
viii) <u>compostos lamelares:</u>	$(\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})^{6+}[\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^-$...
ix) <u>biomoléculas:</u>	peptídeos, ATP...

Na preparação de HDLs um fator de extrema importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que o ânion a ser intercalado apresenta. Quanto maior essa

capacidade, mais facilmente o HDL se formará. Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte sequência de interação (e, conseqüentemente, facilidade de intercalação) com as lamelas:

A estrutura dos HDLs é altamente influenciada pela natureza (tamanho, carga, geometria) e a distribuição (orientação em relação às lamelas) dos ânions intercalados, determinando o espaçamento interlamelar.^(7,38) Os valores observados para o parâmetro de rede c da célula unitária hexagonal calculados a partir do primeiro espaçamento basal d_{003} dos HDLs são mostrados na *Tabela I.2*, para os ânions inorgânicos mencionados.

Tabela I.2: Valores de " c " para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares.⁽¹⁾

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

As moléculas de água nos HDLs encontram-se no domínio interlamelar, juntamente com os ânions (águas de hidratação, ou intrínseca) e também entre os cristalitos e adsorvida na superfície (extrínseca). As moléculas intrínsecas fazem parte da estrutura cristalina do HDL enquanto que as extrínsecas têm sua quantidade dependente da umidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato.^(7,27) O estado de hidratação global é dado pela soma das moléculas presentes nos domínios intrínseco e extrínseco. A *Figura 1.5* mostra uma esquematização dos domínios das moléculas de água nos HDLs.

Figura 1.5: Representação esquemática dos domínios contendo água nos HDLs.

A quantidade de água nos HDLs é determinada por análise termogravimétrica e a perda de água de hidratação ocorre numa faixa de temperatura.⁽²⁶⁾ As temperaturas limites desta faixa são relacionadas com a composição e o método de síntese do material. HDLs que foram secos a vácuo ou ao ar, começam a perder água desde a temperatura ambiente. HDLs com cristalitos muito pequenos, tendem a adsorver grandes quantidades de água da atmosfera. Muitos autores consideram, a massa perdida pelo HDL até aproximadamente 373 K como proveniente da água adsorvida (extrínseca).^(1-3,7)

Os HDLs não apresentam propriedades de expansão interlamelar para intercalar moléculas neutras e grandes quantidades de água, devido à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares.⁽²⁾ A inserção de moléculas polares é possível, quando as lamelas são separadas por ânions volumosos intercalados, como o composto $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, com espaçamento basal de 26,15 Å, que expande este espaçamento para 44,9 Å em presença de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$.⁽²⁷⁾ No caso de tensoativos aniônicos, a orientação do ânion ocorre de forma que a cabeça polar fique próxima da lamela e a calda apolar fique voltada para o interior do domínio interlamelar gerando uma região hidrofóbica na intercamada.⁽³⁸⁾ Existe ainda na literatura uma revisão que trata da presença de sais neutros como MgSO_4 , NiSO_4 e Na_2SO_4 , em argilas aniônicas naturais.⁽²⁾

1.2.2 – Síntese

Desde o primeiro trabalho⁽³⁹⁾ publicado em 1942, vários métodos foram desenvolvidos e vêm sendo empregados na síntese de HDLs. Apesar de serem raros na natureza, a preparação de HDLs em escala laboratorial ou industrial é relativamente simples e economicamente viável. Os métodos de síntese de HDLs podem ser adotados em função da composição requerida e classificados em duas categorias:

- i) métodos diretos:*** método sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, síntese eletroquímica, método sol-gel;^(1,6,7,26)
- ii) métodos indiretos:*** método de troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, troca iônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica com a formação de um sal entre os tensoativos.^(7,13,40-42)

Nas seções que seguem, estes métodos são brevemente apresentados com discussão sobre as variáveis envolvidas e os efeitos sobre as propriedades físico-químicas do produto final.

1.2.2.1 – Métodos de Síntese Direta

O método do Sal-Base ou Coprecipitação é o mais utilizado na síntese de HDLs. Este consiste na precipitação simultânea do hidróxido de dois ou mais cátions metálicos di e trivalentes. Pode ser empregado de duas maneiras diferentes: coprecipitação a pH variável (crescente ou decrescente) e coprecipitação a pH constante.^(1,6,7,43)

O método de coprecipitação a pH crescente, menos utilizado, consiste na titulação de uma solução alcalina (NaOH e/ou Na₂CO₃) contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução de sais dos cátions. Sua desvantagem é a dificuldade em se obter HDLs puros.⁽¹⁾ Na coprecipitação a pH decrescente uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre outra contendo base e o ânion a ser intercalado. É um método simples que apresenta ótimos resultados, principalmente na síntese de HDLs contendo ânions simples como carbonato.

Dentre todos os métodos de síntese direta, a coprecipitação a pH constante é o mais utilizado para preparar HDLs, quando se necessita um bom controle das condições de síntese. Consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado, onde o pH é mantido constante pela adição de uma solução de NaOH ou KOH. Este método permite a obtenção condições ótimas para a síntese de materiais cristalinos e puros.^(1,7,38) A Figura 1.6 apresenta faixas ótimas de pH para obtenção de alguns HDLs.

Figura 1.6: Domínios de pH e faixas ótimas para obtenção de HDLs estruturalmente bem ordenados.

Para se obter um material mais bem ordenado, é importante controlar variáveis como: concentração, velocidade de adição, grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (pH variável), o pH durante a adição (pH constante) e a temperatura durante a síntese. Na

maioria dos casos, a coprecipitação é feita à temperatura ambiente (inferior a 303 K). A adição é normalmente realizada sob forte agitação.

Muitas vezes, a otimização dos métodos de síntese não basta para a obtenção de HDLs bem ordenados e com boa pureza de fase. O tratamento hidrotérmico (TH) é normalmente empregado para, melhorar a organização estrutural do precipitado. Logo após a precipitação, o sólido é lavado para retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes. Em seguida é re-suspenso em água deionizada (ou em uma solução concentrada do ânion de interesse) e colocado em um reator, onde é mantido sobre temperatura e pressão controladas.^(1,44) Na maioria dos casos, o tratamento hidrotérmico na presença do vapor de água aumenta muito a organização estrutural do HDL, desde que a temperatura de decomposição do material não seja atingida.

Miyata e colaboradores estudaram o efeito do tratamento hidrotérmico em HDLs do sistema [Mg-Al-CO₃]; os resultados indicaram um aumento no tamanho dos cristais com o aumento da temperatura e tempo de tratamento.⁽¹⁾

O método do Sal-Óxido^(7,45) consiste na reação entre uma suspensão formada pelo óxido do metal divalente que é titulada com uma solução de um sal formado pelo ânion que se deseja intercalar e o cátion trivalente, mantendo-se o pH levemente ácido (5-6) propiciando a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. Apresenta excelentes resultados, porém algumas limitações o tornam restrito a poucas combinações de cátions e ânions, sendo impossível a síntese de HDLs contendo carbonato, hidroxila ou carboxilatos intercalados por este método.

Na Síntese Hidrotérmica os cátions di e trivalentes na forma de seus óxidos, são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada é o ânion que se pretende intercalar. Esta reação é realizada sempre a altas pressões e temperaturas. Apesar de ser um método eficiente, é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples com resultados semelhantes. Sua principal vantagem é evitar a presença de sais.^(4,5)

Na Hidrólise Induzida⁽⁴⁶⁾, a síntese é realizada com uma solução do cátion que precipita em pH mais baixo (normalmente M^{III}) e elevando-se o pH até um valor pouco abaixo (0,2 unidades) do pH em que o outro cátion precipitaria formando hidróxido. Então, uma solução contendo o M^{II} é adicionada. A hidrólise com incorporação do cátion M^{III} à estrutura do hidróxido ocorre lentamente, provocando uma redução no pH, que é corrigido pela adição de NaOH ou KOH até ficar constante. As principais desvantagens são: baixa

organização estrutural dos materiais obtidos, longo tempo de síntese e a presença de impurezas.

No método de *Síntese Eletroquímica*, um eletrodo de níquel metálico (ou platina) é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e o nitrato do metal trivalente. O nitrato é reduzido formando hidroxila e precipitando o hidróxido duplo lamelar na superfície deste eletrodo. Os HDLs assim obtidos não são de boa qualidade, principalmente quanto à organização estrutural, porém existe a possibilidade de aplicação posterior do eletrodo formado.^(47,48)

No método *Sol-Gel* ocorre a reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butoxido de alumínio. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até formação do gel. Os materiais preparados por este método têm tamanho de poro controlado e elevada área superficial específica, sendo o único método, diferente da coprecipitação, utilizado industrialmente para síntese de HDLs pois tem a vantagem de produzir materiais mais puros.^(35,49)

1.2.2.2 – Métodos de Síntese Indireta

A estrutura dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivamente carregadas intercaladas com ânions hidratados por atração eletrostática, torna favorável a difusão dos ânions. Esta característica tem sido amplamente utilizada na síntese de HDLs, pela substituição do ânion interlamelar de um precursor previamente preparado. Esta substituição pode ser realizada de diferentes maneiras e envolve a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar. Os métodos indiretos são particularmente úteis na intercalação de ânions que apresentam tendência a formar sais insolúveis ou complexar com os cátions di ou trivalente, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável na faixa de pH ideal para a preparação do HDL.^(6,7,41) A equação geral que representa este equilíbrio é:

Baseado na mobilidade do ânion interlamelar através da competição entre o ânion a ser intercalado e o ânion do precursor, o método de *Troca Aniônica em Solução* se utiliza de um HDL precursor (intercalado com ânions cloreto ou nitrato) que é suspenso em uma solução concentrada ($\geq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) do ânion de interesse. O ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (*Seção 1.2.1*) e estar em maior proporção que o ânion do material precursor, deslocando o equilíbrio no sentido da troca. A principal

desvantagem é a baixa eficiência de troca e a existência de impurezas resultantes do ânion precursor.⁽⁴⁾

O método de Troca Aniônica em Meio Ácido é baseado no deslocamento de equilíbrio causado pela reação do ânion interlamelar com ácido. Para isto é necessário suspender o HDL precursor e adicionar sobre esta suspensão uma solução do ácido cuja base conjugada deseja-se intercalar. O pH da solução do ácido deve ser suficientemente baixo para protonar o ânion e substituí-lo, mas não para destruir a estrutura das lamelas e o precursor deve ter ânions suscetíveis a ataque ácido (carbonato ou carboxilato). Este método é muito eficiente, entretanto o ataque ácido pode provocar destruição parcial das lamelas.^(15,50)

A Troca Aniônica por Regeneração de um Precursor Calcinado requer a preparação de um HDL contendo carbonato que deve ser submetido a um tratamento térmico (calcinação) a uma temperatura adequada (determinada por análise termogravimétrica), de forma a produzir um óxi-hidróxido. Os HDLs do sistema [Mg-Al-CO₃] normalmente são calcinados à temperatura 773 K durante 4 horas. Outros ânions também poderiam ser empregados como o Cl⁻ e o NO₃⁻, entretanto o uso do CO₃²⁻ é justificado pelo fato deste se decompor em temperaturas mais baixas e o gás resultante da decomposição não ser oxidante, como o gás Cl₂ ou gás NO₂. Este processo ocorre devido à propriedade chamada “efeito memória” (Seção I.2.3) que alguns HDLs apresentam.⁽⁵¹⁾

O oxi-hidróxido duplo obtido é então colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado, normalmente em temperatura abaixo de 353 K. A hidrólise deste óxido ocorre com regeneração da estrutura do HDL e intercalação do ânion. Este processo é acompanhado por um aumento no pH que pode chegar a mais de 12 que, em muitos casos, deve ser corrigido para evitar a competição entre as hidroxilas e o ânion de interesse.

Este método é particularmente útil na preparação de HDLs intercalados com o ânion hidroxila, dificilmente obtidos em sua forma pura por outros métodos⁽¹⁾, entretanto, está limitado aos HDLs dos sistemas Mg-Al-HDLs e Zn-Al-HDLs únicos capazes de regenerar sua estrutura lamelar.⁽⁵¹⁾ Outro fator importante para que a troca seja realizada com sucesso é evitar o contato do material calcinado com o CO₂ do ar, o que levaria a regeneração da estrutura com a intercalação de carbonato.⁽⁶⁾

Existe também um método de síntese indireta, que foi desenvolvido recentemente em nosso laboratório, a Troca Aniônica por Substituição em Fase Dupla⁽⁴²⁾, que consiste na preparação de um HDL precursor intercalado com um tensoativo sulfatado ou sulfonado⁽⁴⁴⁾, onde a troca do ânion intercalado pelo ânion de interesse ocorre através da adição de uma solução de um tensoativo catiônico em uma suspensão contendo: o HDL precursor, o ânion

de interesse e uma fase orgânica. Ocorre a formação de um sal entre os tensoativos, insolúvel em água e altamente solúvel na fase orgânica, deslocando os ânions do domínio interlamelar, tornando a substituição rápida e eficiente. Os HDLs assim obtidos apresentam alta organização estrutural e pureza de fase.^(40,42)

I.2.3 -Propriedades & Aplicações

Devido à grande variedade de combinações de cátions e ânions possíveis, os HDLs apresentam notáveis propriedades estruturais, químicas e físicas que conferem a estes materiais e seus produtos de decomposição térmica, uma gama de aplicações bastante extensa em áreas diversificadas. Algumas das principais áreas de aplicação dos HDLs são mostradas na *Figura 1.7*.⁽¹⁾

Figura 1.7: Algumas das principais áreas de aplicação dos HDLs.

Os produtos de decomposição térmica obtidos pelo processo de calcinação do HDL são os óxidos metálicos (M^{2+}O) e óxidos mistos ($\text{M}^{2+} \text{M}^{3+})_2\text{O}_4$, além da possibilidade de formação de espinélios como MgAl_2O_4 , quando calcinados em temperaturas entre 873 e 1073 K. A estabilidade térmica destes materiais é avaliada por análise termogravimétrica e térmica diferencial, entretanto, é difícil descrever um comportamento geral para a decomposição térmica, devido à diversidade destes materiais.^(1,7,52)

A hidrotalcita e seus similares sintéticos são os HDLs mais estudados quanto a sua estabilidade térmica.^(53,54) As etapas e a sequência de decomposição térmica, podem variar conforme a razão entre os cátions⁽⁵⁵⁾, mas de um modo geral, obedece à sequência: *i)* a perda de água adsorvida; *ii)* a perda da água de hidratação; *iii)* a decomposição de parte dos grupos hidroxilas (desidroxilação) e decomposição do ânion interlamelar; *iv)* a

decomposição dos grupos hidroxilas residuais. Em muitos casos estas faixas se sobrepõem, tornando impossível uma distinção clara entre as mesmas.^(6,56)

Os óxi-hidróxidos obtidos por calcinação apresentam superfície básica, sendo excelentes catalisadores heterogêneos. Os de Mg-Al, por exemplo, tem importância particular, pois podem substituir compostos alcalinos, no desenvolvimento de catalisadores sólidos que não afetam o meio ambiente e são facilmente reciclados. Ainda em catálise, os HDLs são empregados como suporte para catalisadores, podendo suportá-lo de duas formas: *i)* adsorvido na superfície do HDL ou *ii)* intercalado entre as lamelas de hidróxido.⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾

HDLs também são aplicados como estabilizadores para polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli-(cloreto de vinila) (PVC), trazendo como benefícios maior resistência térmica, maior resistência a chama e maior estabilidade frente a radiação ultravioleta. Podem agir como retardantes de chama por dois modos de ação: *i)* pela diluição do polímero, reduzindo a quantidade total de material que pode entrar em combustão, e *ii)* pela liberação de uma grande quantidade de gases não combustíveis (CO_2 e H_2O) quando aquecido, reduzindo a concentração de O_2 na superfície do material em combustão.^(1,59)

A condutividade elétrica dos HDLs está ligada à mobilidade dos ânions interlamelares. Um estudo revela que a condutividade de alguns ânions em HDLs de $[\text{Zn-Cr-A}]$, onde A é F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ou OH^- , está relacionada com a relação carga/raio dos ânions e também com a sua geometria.⁽⁴¹⁾ HDLs têm sido empregados na preparação de eletrodos modificados, apresentando muitas vantagens sobre eletrodos comerciais, como: maior estabilidade química e mecânica, melhor capacidade de transferência de carga, tornando a reação eletroquímica mais facilmente reversível, e superfície de recobrimento do eletrodo bastante homogênea. A intercalação de ânions eletroativos em HDLs tem possibilitado estudos eletroquímicos comparativos entre o ânion intercalado na matriz do HDL (eletrodo modificado) e o ânion livre. Também tem sido investigada a influência do tipo e da proporção dos cátions metálicos M^{II} e M^{III} neste tipo de material.^(19,60)

As propriedades texturais são influenciadas por variáveis do processo de síntese como: tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, velocidade de adição e concentração das soluções utilizadas. Estas variáveis afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas obtidas, dificultando uma generalização. Os parâmetros mais frequentemente observados são discutidos a seguir

A porosidade e a área superficial dos HDLs são de grande importância para sua aplicabilidade como adsorventes e catalisadores. Na literatura encontram-se valores na faixa de 50 a 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para este material^(1,7), sendo que o domínio interlamelar não está disponível

devido a sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água. Quando ânions orgânicos são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro.^(38,61) Quando a síntese é realizada em temperaturas mais altas, uma diminuição na área superficial é observada, podendo chegar até apenas 12 m² g⁻¹.⁽³⁾

Os poros são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos ($\phi < 20 \text{ \AA}$) e mesoporos ($20 < \phi < 500 \text{ \AA}$).^(6,62,63) Em HDLs puros, obtém-se poros com diâmetros entre 75 e 300 Å. Quando calcinados a 723 K, observa-se um grande número de poros entre 20 e 40 Å resultando em um considerável aumento na área superficial.⁽⁶²⁾

A morfologia, avaliada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão mostra partículas achatadas, como escamas, podendo exibir partículas muito pequenas, em formato de esferas, em casos onde o material é pouco ordenado.^(62,64-66)

O tamanho de partículas dos HDLs tem sido pouco estudado e comentado na literatura, encontrando-se apenas medidas obtidas através da largura à meia altura dos picos obtidos no difratograma de raios-X no pó. Esta técnica não considera a agregação entre os cristalitos, de modo que um valor médio e não uma distribuição do tamanho das partículas é calculada. Os valores assim reportados variam entre 134 e 1653 Å, para um Mg-Al-CO₃-HDL (Mg/Al = 3), com tratamento hidrotérmico variando entre 313 e 473 K.⁽¹⁾

A capacidade de troca aniônica dos HDLs é uma propriedade dependente da razão entre os cátions metálicos M^{II} e M^{III} e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos. Entretanto, a troca nunca é 100% efetiva, devido a fatores como a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar.⁽⁶⁷⁾ A reação de troca iônica é realizada através do simples contato por um tempo determinado (> 24 horas) de uma suspensão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion de interesse, que deve ser estável no pH de troca, assim como a lamela de hidróxido. O pH da solução pode favorecer ou não a troca e deve ser compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor e do ânion.⁽⁶⁸⁾

O termo "efeito memória" descreve a propriedade de regeneração da estrutura lamelar, característica apenas em HDLs dos sistemas Mg-Al e Zn-Al intercalados com ânions que se decompõem termicamente. Quando calcinados à temperatura adequada (determinada por análise termogravimétrica e normalmente variando entre 673 e 823 K), estes materiais formam oxi-hidróxidos mistos. Estes, ao serem colocados em uma solução aquosa, removem os ânions ali presentes formando um novo HDL intercalado com os ânions que se encontravam em solução. Esta propriedade depende da temperatura de calcinação, pois acima de 873 K, os HDLs perdem a capacidade de regeneração devido à decomposição

completa das hidroxilas produzindo fases cristalinas estáveis dos óxidos. Em HDLs dos sistemas mencionados, a etapa de eliminação de água não causa mudanças na morfologia cristalina, ou mesmo, esfoliação da estrutura lamelar, preservando a microestrutura lamelar após a decomposição térmica e possibilitando a reconstituição da estrutura lamelar do precursor com um ânion interlamelar de interesse.⁽⁶⁹⁾

A regeneração estrutural pode ocorrer pelo contato com água, do óxido misto formado após a calcinação, produzindo um HDL intercalado com grupos hidroxilas provenientes da hidrólise. A regeneração também pode ocorrer pela simples exposição da suspensão aquosa do HDL calcinado ao dióxido de carbono da atmosfera, com intercalação de ânions carbonato.⁽²⁾

A região interlamelar dos HDLs fornece um novo meio para reações *fotoquímicas* de moléculas fotoativas. As propriedades fotoquímicas e fotofísicas de compostos intercalados têm mostrado a ocorrência de fotodimerização e fotoisomerização entre as lamelas.⁽⁷⁰⁾

Na área *farmacêutica*, as aplicações concentram-se nos agentes atuantes no suco gástrico (antiácidos), mais especificamente com MgAlCO_3 -HDL. Estudos realizados “*in vitro*” e “*in vivo*” confirmam a eficácia do HDL como antiácido, atuando na inibição da ação do HCl e da pepsina no suco gástrico.⁽⁷¹⁻⁷³⁾

Uma outra aplicação no campo medicinal tem sido como veículo na administração de drogas. A droga pode ser apenas misturada ou intercalada (se for um ânion) no HDL. Em ambos os casos, o HDL atua como veículo e também como antiácido, minimizando efeitos colaterais como irritação da mucosa do estômago. Se droga é intercalada no HDL tem-se ainda a vantagem da liberação gradual da mesma.^(20,21,74)

I.2.4 - Adsorção

A adsorção é um processo de extremo interesse econômico e tecnológico, que consiste no acúmulo de espécies (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente). De acordo com o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente, o processo pode ser classificado como *adsorção física* e *adsorção química*.

Na *adsorção física* (*fisisorção*) a interação entre adsorvente e adsorvato é do tipo de van der Waals. Essa interação tem um logo alcance, porém é fraca, sendo que a energia liberada quando uma partícula é assim adsorvida é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Nesse caso, essa energia liberada pode ser absorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada por efeito térmico, de forma que essa energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície através de um processo também conhecido como

acomodação. A entalpia de fisisorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, e valores normalmente observados são próximos de -20 kJ mol^{-1} . Essa variação de entalpia não é suficiente para que ocorra quebra de ligações, de modo que uma partícula assim adsorvida preserva sua identidade, embora possa ocorrer distorção na sua estrutura devido à proximidade da superfície do adsorvente.

Na adsorção química (quimisorção), as partículas se aderem 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 entalpia de quimisorção é muito maior que a observada na fisisorção, apresentando valores da ordem de 200 kJ mol^{-1} .⁽⁷⁵⁾

1.2.4.1 – Modelos Clássicos para Interpretação de Dados de Adsorção

Na literatura são encontrados vários modelos para a interpretação de dados de adsorção. A maneira mais simples e comum empregada na apresentação e caracterização de dados de adsorção é através de isotermas que relacionam a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio do adsorvato. O termo “*isoterma de adsorção*” relaciona a dependência do grau de recobrimento numa temperatura específica. Os modelos mais simples consideram sistemas onde o adsorvato é um gás. Modelos incluindo outras interfaces como sólido/líquido, são mais complexos e derivam daqueles descritos a seguir.⁽⁷⁵⁾

O modelo de Langmuir é o mais antigo (1916) e mais simples para a construção de uma isoterma de adsorção.⁽⁷⁶⁾ Baseia-se nas seguintes considerações: *i*) todo sítio de adsorção é energeticamente equivalente; *ii*) a capacidade de uma partícula ser adsorvida num determinado sítio é independente dos sítios vizinhos estarem ou não ocupados; e *iii*) considera-se que na saturação, existe somente uma camada do adsorvato sobre o adsorvente. Considerando a adsorção de um gás (A), com constantes de velocidade de adsorção (k_a) e desorção (k_d), a velocidade de variação do grau de recobrimento (θ) é proporcional à pressão (p) do gás e do número de sítios vacantes ($N(1-\theta)$), onde N é o número total de sítios:

$$\theta = k_a p N (1 - \theta)$$

Na desorção, a variação do grau de recobrimento em função do tempo será proporcional ao número de espécies adsorvidas ($N\theta$):

$$\theta = k_d p N \theta$$

Ao atingir o equilíbrio dinâmico as velocidades de adsorção e desorção serão iguais. A constante de equilíbrio (K) é dada pela razão entre a constante das reações direta e inversa. Assim, a isoterma de Langmuir é dada por:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{onde} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

O grau de recobrimento aumenta com o aumento da pressão, alcançando o valor unitário apenas em pressões muito altas, quando o gás efetivamente ocupa todos os sítios disponíveis na superfície. Diferentes isotermas são obtidas para diferentes temperaturas, e a dependência de K com a temperatura pode ser utilizada para se determinar a entalpia isostérica de adsorção (ΔH_{ad}^θ), a entalpia de adsorção para um dado grau de recobrimento. Utilizando a equação de van't Hoff considerando K a constante de equilíbrio, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H_{ad}^\theta}{RT^2}$$

A isoterma de Langmuir ignora a possibilidade da monocamada adsorvida inicialmente funcionar como substrato para posterior adsorção. O método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller conhecido como isoterma BET é o mais utilizado para o tratamento de adsorção em multicamada:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad \text{onde} \quad c \approx e^{\left(\frac{\Delta H_d^\theta - \Delta H_{vap}^\theta}{RT} \right)} e \quad z = \frac{p}{p^*}$$

p^* é a pressão de vapor acima da camada macroscopicamente espessa do líquido puro sobre a superfície; V_{mon} o volume ocupado pela monocamada; e c é uma constante que apresenta valores elevados, nos casos em que entalpia de desorção da monocamada é alta comparada com a entalpia de vaporização do adsorvato líquido.

A isoterma de Langmuir considera os sítios de adsorção independentes e equivalentes. Essa consideração pode causar desvios dessa isoterma. A entalpia de adsorção, em geral, é menos negativa conforme θ aumenta, de modo que os sítios energeticamente mais favoráveis são ocupados primeiramente. Duas abordagens considerando essas variações têm sido utilizadas: a isoterma de Temkin, (I), que supõe que a entalpia de adsorção varia linearmente com a pressão e a isoterma de Freundlich, (II), que corresponde a uma variação logarítmica:

$$\theta = c_1 \ln c_2 p \quad (I) \quad \theta = c_1 p^{1/c_2} \quad (II)$$

onde c_1 e c_2 são constantes.

1.2.4.2 - Modelos Gerais para o Estudo de Adsorção

Na literatura são reportados vários modelos teóricos para a interação na interface sólido/líquido, tendo como objetivo a obtenção de parâmetros termodinâmicos, cinéticos e

conformacionais. Esse processo é complexo e ainda não é completamente compreendido, pois informações detalhadas sobre estruturas e fases superficiais dos materiais adsorvidos são limitadas, tendo como principal fonte de dados os estudos de adsorção.⁽⁷⁷⁾ Os modelos clássicos de Langmuir, BET, Freundlich, Temkin, embora simples, ainda são muito utilizados e servem como base para a concepção de modelos (teóricos ou não) mais detalhados, considerando sistemas reais.

Giles desenvolveu um estudo utilizando as isotermas típicas de adsorção, a fim de otimizar informações contidas nas mesmas, que é muito utilizado como referência para o tratamento geral e classificação de isotermas de adsorção de solutos em soluções diluídas.⁽⁷⁸⁾ Foi desenvolvida uma base teórica que relaciona o perfil característico das isotermas a parâmetros do solvente e influência da presença de um outro soluto, podendo auxiliar no tratamento teórico e na interpretação de isotermas. De acordo com essa classificação, as isotermas são divididas em quatro classes principais, em função de sua inclinação inicial, convenientemente chamadas de: S, L (Langmuir), H (high affinity), e C (constant partition), sendo cada uma dividida em vários subgrupos como mostrado na *Figura 1.8*.

Figura 1.8: Sistema de classificação de isotermas proposto por Giles.⁽⁷⁸⁾

De acordo com essa classificação, o perfil observado nas classes S, L e H pode ser explicado por diferenças na energia de ativação de desorção dos solutos e do solvente, em

magnitude relativa. A isoterma do tipo S apresenta também uma dependência da concentração implicando numa adsorção cooperativa, pelo aumento do número de sítios capazes de reter moléculas do adsorvato. A isoterma do tipo H é observada em casos especiais onde se tem uma alta afinidade entre adsorvente e adsorvato. A isoterma linear observada no tipo C em sistemas onde o adsorvente é microporoso e o adsorvato tem mais afinidade por ele do que pelo solvente, de modo que o adsorvato penetra nos microporos do adsorvente, conduzindo à criação de novos sítios de adsorção. As curvas das outras classes (S, L e H) também podem apresentar uma região linear acima de onde se esperaria o início do platô, representando condições semelhantes àsquelas das curvas do tipo C. Finalmente, as isotermas da classe L são aquelas obtidas quando não são observados: a existência de microporos no adsorvente, adsorção cooperativa e uma alta afinidade entre adsorvato e adsorvente.⁽⁷⁹⁾

As curvas do subgrupo 1 representam sistemas com a monocamada do adsorvato não saturada, provavelmente por dificuldades experimentais, como quando o K_{ps} do adsorvato é atingido. No subgrupo 2 observa-se um patamar representando a saturação da monocamada. O subgrupo 2c indica microporosidade no adsorvente, sendo que na classe C, o segundo segmento da curva neste caso pode ser horizontal, ou ter uma inclinação menor (ci) ou maior (cii) em relação ao primeiro segmento, de acordo com a natureza do sistema; pode também representar uma modificação no empacotamento do adsorvato.^(80,81) Os aumentos subseqüentes (subgrupo 3) representam o desenvolvimento de uma segunda camada, que é saturada no subgrupo 4. Outros subgrupos representando novas camadas podem ser observados, entretanto, estes casos seriam extremamente raros. Em casos conhecidos, uma curva que se classifica no subgrupo “max” (máximo) ocorre com soluções aquosas de um soluto que se associa em solução, tal como detergentes e certos tipos de tintas, provavelmente devido a existência de traços de impurezas com alta atividade superficial. Nesse caso, com o aumento da concentração do adsorvato na solução alcança-se um ponto no qual as interações de van der Waals entre soluto-soluto ultrapassam as interações soluto-substrato de forma que parte do soluto é desorvido e incorporado em micelas solvatadas possivelmente incorporando alguma impureza de alta atividade superficial.

1.2.4.3 – Adsorção em HDLs

Os HDLs têm sido utilizados para remoção de diferentes espécies aniônicas de soluções aquosas e também na adsorção de gases, encontrando aplicação em diversas áreas.

A grande área superficial específica apresentada pelos HDLs torna-os adsorventes potenciais. A remoção de ânions em soluções pode ocorrer através de adsorção, absorção e sorção. A adsorção pura e simples é freqüentemente observada para gases, podendo também ocorrer em solução, em casos onde o ânion interlamelar possui baixa tendência à troca (*Seção 1.2.1*), como o carbonato.⁽⁸²⁾ A sorção pode ocorrer na regeneração de um precursor calcinado em HDLs que apresentam a propriedade “efeito memória” (*Seção 1.2.3*). O processo envolve a absorção do ânion no domínio interlamelar e pode ser acompanhado de adsorção do mesmo na superfície do material regenerado. A troca aniônica (*Seção 1.2.2*) pode ocorrer no material sem ser calcinado, quando o ânion interlamelar tem menor capacidade de estabilização das lamelas do que o ânion a ser intercalado. Assim, a absorção ocorre como processo separado da adsorção somente se o ânion a ser intercalado, ou incorporado por regeneração, apresentar baixa tendência a ser adsorvido. Processos onde apenas a absorção é observada são mais raros, sendo mais comuns a adsorção e a sorção.

O estudo da adsorção de ânions em solução em HDLs é extremamente recente, estando concentrado nos últimos quinze anos. O primeiro trabalho publicado nessa área foi desenvolvido por Hermosin, que avaliou a adsorção de triclorofenol em MgAlCO_3 -HDL, utilizando o método de batelada, com variações de: razão sólido/solução, pH, tempo de contato e concentração do adsorvato.⁽⁸³⁾ Os resultados mostraram que a adsorção é muito baixa, ocorrendo aparentemente por troca aniônica em sítios da superfície e na entrada dos domínios interlamelares, enquanto que no HDL calcinado, uma sorção alta e irreversível foi observada devido à regeneração da estrutura lamelar, observado por difração de raios X no pó. Existem estudos em que os HDLs foram utilizados como adsorventes e/ou trocadores de ânions para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais.⁽⁸⁴⁾ Em um estudo avaliando a capacidade de troca de ânions tereftalato em HDLs de Mg-Al observou-se a formação de uma fase interestratificada, onde dois tipos de arranjos dos ânions no domínio interlamelar foram identificados.⁽⁸⁵⁾

No nosso grupo de pesquisa, têm sido demonstrado a eficácia do uso de HDLs do sistema $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ calcinados e não calcinados, na sorção e adsorção de tensoativos e compostos orgânicos derivados da produção de poliéster.⁽⁸⁶⁻⁹⁰⁾ Tsuji e colaboradores mostraram a adsorção de CO_2 em HDLs de vários sistemas, obtendo resultados relacionados à composição.⁽⁹¹⁾ Miyata e Hirose mostraram a adsorção de N_2 , O_2 , CO_2 , e H_2 em $\text{MgAl}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ -HDL.⁽⁹²⁾ A adsorção preferencial de alguns gases foi observada, o que pode resultar em uma possível aplicação de HDLs na separação de gases, como na destilação de ar liquefeito.⁽⁹³⁾

A sorção (adsorção e absorção simultâneas) pode ocorrer quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. Em se tratando de ânions inorgânicos, o processo de adsorção é praticamente negligenciável, pois estes apresentam uma tendência muito baixa de serem adsorvidos. A sorção através da troca aniônica tem sido estudada no tratamento de água para remoção de compostos de Cr (VI)⁽⁹⁴⁾ e fosfato.⁽⁹⁵⁾ A eficiência da troca varia de acordo com a tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, determinado pela densidade de carga de cada ânion. Quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será sua interação eletrostática com as lamelas do HDL. Tratando-se de ânions orgânicos, outras considerações tornam-se necessárias, como as interações que ocorrem entre as cadeias carbônicas, por exemplo.

Outros trabalhos sobre a remoção de ânions de solução aquosa baseiam-se no “efeito memória” e são considerados como processos de sorção (*Seção 1.2.3*)⁽⁹⁶⁾ Assim, a regeneração realizada em água pura resulta em um HDL intercalado com ânions hidroxila. Trabalhos publicados recentemente tratam da sorção de ânions orgânicos e inorgânicos como: trinitrofenol e triclorofenol, pesticidas, surfactantes, I⁻, fosfato, entre outros.^(64,88,97-101)

1.2.5 – Considerações Sobre os Aminoácidos Estudados

Aminoácidos constituem um grupo de 20 substâncias orgânicas que formam a base química de todos os sistemas biológicos. Por sua importância e infinita gama de funções e aplicações, são amplamente empregados em diversos setores das indústrias química, farmacêutica e alimentícia. Neste trabalho utilizamos especificamente três aminoácidos: ácido L-Aspártico, ácido L-Glutâmico e L-Fenilalanina.

1.2.5.1 – Ácido L-Aspártico - (Ácido (S)-2-Aminobutanodióico/Ácido (S)-2-Aminosuccínico)

O ácido L-aspártico (Asp) é utilizado na composição de produtos para nutrição enteral e parenteral.⁽¹⁰²⁾ Como medicamento, é usado em preparações integrais de aminoácidos e também na forma de sais de arginina ou ornitina como um agente revigorante na recuperação da fadiga e melhoria na disfunção hepática. É também largamente usado na suplementação mineral na forma de sais de potássio, magnésio ou cálcio. O sal de potássio é utilizado em colírios e o sal de sódio é usado como um condimento para dar um sabor acre e rico aos alimentos.⁽¹⁰³⁾ É também usado como um componente em soluções preservativas para transplante de órgãos. É uma matéria-prima para a síntese de adoçantes artificiais de alta intensidade como o aspartame, bem como para a produção de ácido poliaspártico, que

tem grande demanda na fabricação de detergentes, tratamento de água e na fabricação de resinas de absorção de água e produtos químicos agrícolas.⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁷⁾ A *Figura 1.9* ilustra a estrutura molecular do ácido L-aspártico, onde é possível verificar seu caráter hidrofílico, e suas propriedades físico-químicas são apresentadas na *Tabela I.3*.

Figura 1.9: Representação esquemática da estrutura molecular do Ácido L-Aspártico.

Tabela I.3: Propriedades físico-químicas do ácido L-aspártico.

Solubilidade	pKa	pl	pKx	pKb
Água	1,88	2,77	3,65	9,60

As configurações de carga do ácido L-aspártico em função do pH do meio são:

1.2.5.2 - Ácido L-Glutâmico - (Ácido (S)-2-Aminopentanodióico/Ácido (S)-2-Aminoglutárico)

O ácido L-glutâmico (Glu) também é utilizado como um componente de nutrição enteral e parenteral.⁽¹⁰²⁾ Seu sal de arginina é usado como componente farmacêutico no tratamento de astenia, fadiga e hiperamoninemia (amnésia).⁽¹⁰⁸⁾ O sal de sódio é útil como um componente da terapêutica de hiperamoninemia e soluções de preservação para órgãos de transplante.⁽¹⁰⁹⁾ O sal de sódio também é usado em largas quantidades como um condimento, tendo a maior demanda de qualquer aminoácido excedendo 1,5 milhões de toneladas por ano mundialmente. Também é usado em matérias-primas de rações por aumentar o apetite de animais como leitões. Seus sais de potássio e amônia são também usados como condimentos e o sal de cálcio é usado como um regulador mineral. Outros usos

incluem sua aplicação como matéria-prima para a fabricação de tensoativos e quelantes e como material de partida para a síntese do ácido fólico e outros produtos farmacêuticos. Seu hidrocloreto é usado como medicamento para a hipoacidez e condimento de alimentos. É também usado como agente de tratamento de superfícies de metal e é empregado para dar realce ao sabor de alimentos.^(104,107,110) A estrutura molecular do ácido L-glutâmico (*Figura 1.10*), comparada ao ácido L-aspartico apresenta características um pouco menos hidrofílicas. As suas propriedades físico-químicas são apresentadas na *Tabela I.4*.

Figura 1.10: Representação esquemática da estrutura molecular do Ácido L-Glutâmico.

Tabela I.4: Propriedades físico-químicas do ácido L-glutâmico.

Solubilidade	pKa	pI	pKx	pKb
Água	2,19	3,22	4,25	9,67

As configurações de carga do ácido L-glutâmico em função do pH do meio são:

I.2.5.3 - L-Fenilalanina - (Ácido (2S)-2-Amino-3-fenilpropanóico)

A L-fenilalanina (Phe) é usada em nutrição clínica em infusões de aminoácidos bem como em preparações enterais e orais.⁽¹¹¹⁾ É também usada como aditivo em suplementos nutricionais esportivos e alimentos e bebidas para a saúde.^(102,112) A L-fenilalanina registra uma demanda substancial na fabricação de adoçantes de alta intensidade, como o aspartame, e de vários fármacos sintéticos.^(105,106) A estrutura molecular da L-fenilalanina (*Figura 1.11*) mostra seu caráter ligeiramente hidrofóbico. Suas propriedades físico-químicas são apresentadas na *Tabela I.5*.

Figura 1.11: Representação esquemática da estrutura molecular da L – Fenilalanina.

Tabela I.5: Propriedades físico-químicas da L-Fenilalanina.

Solubilidade	pKa	pI	pKb
água	1,83	5,48	9,13

As configurações de carga da *L-fenilalanina* em função do pH do meio são:

1.2.6 – Adsorção de ácido Aspártico, ácido Glutâmico e Fenilalanina

As linhas de pesquisa envolvendo aminoácidos são, sem dúvida, as mais extensas e conhecidas. De um modo geral, as pesquisas são voltadas para sistemas biológicos, normalmente os trabalhos são relacionados à genética, ou então na área medicinal, na produção de fármacos e suplementos alimentares e polivitamínicos. Entretanto, uma área pouco explorada é aquela que trata de metodologias para o tratamento de etapas de processos industriais, ou ainda, o tratamento de efluentes remanescentes destes processos. A adsorção (ou sorção) é uma alternativa relativamente simples para o tratamento e reaproveitamento destas substâncias.

Aminoácidos intercalados em argilas catiônicas e em HDLs tem sido estudados na última década. Naidja e Huang estudaram a deaminação de ácido aspártico por um complexo de aspartase-Ca-montimorilonita.⁽¹¹³⁾ Mortland verificou que o reticulado da esmectita poderia atuar como pseudo-enzima na deaminação do ácido glutâmico.⁽¹¹⁴⁾

Fudala e colaboradores realizaram uma série de estudos utilizando tirosina e fenilalanina em Na-montmorilonita e Zn-Al-CO₃-HDL. Os autores verificaram a participação dos aminoácidos como responsáveis pela formação e organização das estruturas pilariazadas, obtendo diferentes arranjos espaciais e, conseqüentemente, diferentes espaçamentos basais.⁽¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾

A intercalação de fenilalanina foi estudada em HDLs dos sistemas Mg-Al, Mn-Al, Zn-Al e Zn-Cr, obtidos pelo método de coprecipitação. Foi verificado que em HDLs do sistema Mg-Al a orientação do aminoácido no domínio interlamelar é diferente daquela obtida para os demais sistemas.⁽¹¹⁸⁾ A intercalação de ácido aspártico e ácido glutâmico em HDLs de Mn-Al também foi realizada por diferentes métodos.⁽²⁰⁾ Recentemente, Hibino publicou um estudo intercalando uma série de aminoácidos em HDLs dos sistemas M^{II}-Al (M^{II} = Ni, Co ou Zn) e avaliando a capacidade de delaminação, em formamida, do HDL obtido. Dentre outros resultados, foi verificado que os HDLs intercalados com Asp, Glu e Phe não apresentaram essa propriedade.⁽¹¹⁹⁾

A adsorção (e sorção) de aminoácidos, mais especificamente Asp, Glu e Phe, tem sido pouco explorada, apesar de ter iniciado a aproximadamente cinquenta anos, a maioria das publicações se concentra nos últimos dez anos.⁽¹²⁰⁻¹²²⁾

Yoshida e colaboradores têm investigado a adsorção de ácido glutâmico em derivados de quitosana e resinas de troca iônica por métodos teóricos e experimentais verificando a influência do pH.⁽¹²³⁻¹²⁵⁾ El Shafei estudou a distribuição de poros em sílica fosfatada, verificando as alterações provenientes da adsorção de Glu e L-alanina.⁽¹²⁶⁾

Wang e Zhao reportaram a adsorção física de Asp e Phe na superfície (001) do cobre, verificada por microscopia de varredura por tunelamento no vácuo.^(127,128) Os autores ainda verificaram a adsorção química em Ag/Cu(001) (na superfície (001) do cobre com prata depositada).⁽¹²⁹⁾

A adsorção de Phe em Pt foi estudada por Roscoe, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e nanobalança eletroquímica de cristal de quartzo, verificando que a densidade de carga na superfície e a correspondente resistência à transferência de carga é proporcional à quantidade de Phe adsorvida.⁽¹³⁰⁾ Uosaki e colaboradores mostraram a adsorção enantioseletiva em um sistema automontado de 1,1'-Binaftaleno-2,2'-dithiol em ouro.⁽¹³¹⁾ A adsorção em resinas poliméricas (Amberlite) também tem sido estudada avaliando condições de equilíbrio, transferência de massa intra-partícula e hidrofobicidade.⁽¹³²⁻¹³⁵⁾

A adsorção de aminoácidos em zeólitas tem mostrado seletividade na adsorção de Phe e tirosina, invariação com o pH e significativa dependência da temperatura.⁽¹³⁶⁾ Recentemente também foi desenvolvido um estudo da adsorção de Asp em caulinita, uma argila catiônica.⁽¹³⁷⁾

Embora a adsorção de aminoácidos já tenha sido estudada em todos estes sistemas, na literatura não se tem nenhum trabalho que trata de estudos envolvendo a adsorção de aminoácidos em HDLs. Desse modo, acreditamos que o trabalho aqui apresentado servirá como ponto de partida para futuras pesquisas envolvendo processos semelhantes neste tipo de material.

2

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da adsorção e sorção de aminoácidos, a partir de soluções aquosas, em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio.

Os objetivos específicos consistiram em:

- i) Preparar e caracterizar o hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio contendo carbonato assim como o produto de sua calcinação, que foram utilizados como adsorvente ou sorvente para os aminoácidos.
- ii) Estudar o efeito de parâmetros como temperatura, pH e força iônica do meio, na adsorção do ácido L-aspartico, do ácido L-glutâmico e da L-fenilalanina no HDL, monitorando a variação do potencial eletrocinético em função da adsorção.
- iii) Estudar a sorção destes aminoácidos no HDL calcinado, com controle de temperatura.
- iv) Estudar o comportamento das isoterms de adsorção dos aminoácidos em função do tipo de cadeia do aminoácido (alifática ou aromática).

3

Parte Experimental

III.1 – Materiais

Todos os reagentes empregados na execução deste trabalho apresentavam grau de pureza analítica e assim sendo, foram utilizados sem purificação prévia. Uma listagem completa contendo nome, fórmula molecular, marca e grau de pureza dos reagentes utilizados é apresentada no *Apêndice A*. Reagentes higroscópicos como os nitratos dos cátions magnésio e alumínio foram previamente secos sob vácuo em presença de sílica gel ativada. Toda água utilizada neste trabalho foi destilada e sempre que necessário utilizou-se água deionizada através do sistema de purificação “Millipore MilliQ®”.

III.2 – Metodologia Experimental

III.2.1 – Preparação do HDL do sistema Mg-Al-CO₃: O Adsorvente

A preparação do HDL utilizado como adsorvente seguiu o método de coprecipitação a pH variável (decrecente).⁽⁶²⁾ O material foi preparado em uma única batelada (aproximadamente 250 g), suficiente para ser utilizado durante todo o estudo, garantindo a homogeneidade do adsorvente e possibilitando uma melhor correlação entre os resultados obtidos para a adsorção dos diferentes aminoácidos em diferentes condições.

Para isto utilizaram-se duas soluções descritas a seguir:

Solução 1: 2,0 mols de Mg(NO₃)₂.6H₂O e 1,0 mol de Al(NO₃)₃.9H₂O dissolvidos em 1,4 dm³ de água deionizada (MilliQ®);

Solução 2: 7,0 mols de NaOH (17% excesso) e 2,0 mol de Na₂CO₃ (300% de excesso do ânion), dissolvidos em 2,0 dm³ de água deionizada.

A solução 1 foi adicionada lentamente à solução 2 (aproximadamente 8 horas), sob vigorosa e constante agitação, em temperatura sempre inferior a 303 K. Ao final da adição mediu-se um pH, obtendo-se em um valor próximo de 14.

O material proveniente deste tipo de coprecipitação normalmente apresenta uma baixa organização estrutural de modo é recomendado que a suspensão viscosa obtida seja submetida a um tratamento hidrotérmico (neste caso, durante 18 horas a 343 K e pressão ambiente 1 atm) para uma melhor cristalografia do material obtido. Feito isso, a suspensão foi resfriada até a temperatura ambiente (~ 298 K) e o sólido foi lavado, através de sucessivos procedimentos de filtração a vácuo e re-suspensão em água destilada, até que o sobrenadante apresentasse um valor constante de pH (próximo de 7,6), sendo que a última lavagem foi feita com água MilliQ®. O sólido assim obtido foi seco em dessecador sob vácuo

em presença de sílica gel ativada, triturado mecanicamente a pó e estocado para caracterização e posterior utilização.

Todas as medidas de pH aqui referidas, assim como aquelas que serão mencionadas posteriormente, foram realizadas utilizando um potenciômetro “Analyser pH 300” associado a um eletrodo de vidro combinado.

III.2.2 – Tratamento Térmico - Calcinação

Nos experimentos para avaliar a capacidade de remoção por sorção (adsorção e intercalação simultâneas por regeneração), o HDL preparado foi tratado termicamente (calcinado) para remover o ânion inicialmente intercalado (CO_3^{2-}) e obter o óxido-hidróxido misto de Mg e Al utilizado como sorvente. A calcinação do material foi realizada em um forno de cerâmica “EDGCON – 5P” com atmosfera de oxigênio (fluxo de $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ - White Martins >99,9%) a 773 K durante 4 horas, sendo em seguida, resfriado até temperatura ambiente em dessecador sob vácuo em presença de sílica gel ativada. O material resultante desta calcinação também foi submetido às técnicas de caracterização. A temperatura ideal de calcinação foi determinada através de análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial.

III.2.3 – Métodos de Caracterização

III.2.3.1 – Difração de Raios X no Pó

As análises por difração de raios X no pó (DRXP) dos sólidos obtidos foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo “Siemens D 5005”, que utiliza fonte de cobre e monocromador de grafite, selecionando a radiação $K\alpha_1$ do Cu com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. Foi aplicada uma diferença de potencial de 40 kV, resultando em corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados em uma faixa de ângulo (2θ) de 3 a 70° a uma velocidade de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$.^(1,7)

III.2.3.2 – Análise Termogravimétrica Acoplada a Análise Térmica Diferencial

As análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/ATD) simultâneas foram realizadas em uma microbalança térmica “SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA”, acoplada ao microcomputador (analisador) “Thermal Analyst 2100”, ambos da “TA Instruments”, que permitem a realização simultânea das análises termogravimétrica e térmica diferencial. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} , com um fluxo de ar

sintético superseco (White Martins, 80% N₂, 20% O₂, >99,997%) de 100 cm³ min⁻¹, utilizando uma faixa de aquecimento desde a temperatura ambiente até 1173 K. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg e as medidas foram feitas contra um padrão de alumina.^(54,69)

III.2.3.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) foram realizadas em um espectrofotômetro “ABB Bomem MB 100”, em pastilhas de KBr (soluções sólidas de 2,5% da amostra em KBr) com 60 varreduras por espectro, na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

III.2.3.4 - Espectrofotometria de Absorção Atômica

A quantidade de cátions metálicos M^{II} (magnésio) presente no HDL preparado foi determinada através de espectrofotometria de absorção atômica (AA), utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica “VARIAN AA-175”, com lâmpada específica para magnésio e chama de acetileno-ar. O padrão utilizado foi o óxido de magnésio, que após pesagem e conseqüentes diluições (ambas em balança analítica com precisão de ± 0,01 mg) apresentou uma concentração final de 1000 ppm.

Para preparar as amostras inicialmente tomou-se 400 mg do HDL, que foi dissolvido em ácido clorídrico (10%) e diluído a 50 cm³ em água deionizada. Para leitura das absorbâncias a solução contendo o HDL dissolvido sofreu várias diluições sucessivas, até apresentar uma concentração compatível com o limite de detecção do aparelho.

III.2.3.5 - Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível

A quantidade de cátions metálicos M^{III} (alumínio) presente no HDL preparado foi determinada através de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utilizando um espectrofotômetro de absorção no ultravioleta-visível “Hewlett Packard HP 8453 UV-Vis”.

As amostras para a quantificação do alumínio foram feitas a partir da mesma amostra empregada na determinação de magnésio, adicionando 0,1 cm³ de uma solução contendo hidrato de morina e álcool acidificado (H₂SO₄) em 0,1 cm³ da solução contendo o HDL dissolvido. A solução resultante foi então diluída, com água deionizada, para um volume de 25 cm³ e medida a absorbância da solução ($\lambda = 418$ nm). Os dados de absorbância das amostras foram convertidos em concentração através da curva-padrão adequada (*Apêndice B*), obtida a partir de diluições sucessivas de um padrão primário de alumínio.⁽¹³⁸⁾

As concentrações iniciais e finais dos aminoácidos empregadas nos experimentos de adsorção e/ou sorção também foram determinadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Neste caso, um volume de 0,4 cm³ de uma solução, contendo ninidrina, di-hidrato de hidrodantina, 2-metóxi-etanol e tampão acetato de sódio 5,5 mol.dm⁻³, foi adicionado a 0,4 cm³ da solução contendo o aminoácido. A solução resultante foi colocada em banho-maria (a 338 K) em recipientes hermeticamente fechados por 15 minutos. Em seguida, após as soluções serem resfriadas à temperatura ambiente, adicionou-se 3,2 cm³ de uma solução 50% de etanol. A absorbância das soluções foram medidas em um comprimento de onda $\lambda = 570$ nm. Os dados de absorbância obtidos para cada amostra foram convertidos em concentração através da curva-padrão adequada (*Apêndice B*).^(139,140)

III.2.3.6 – Análise Elementar por Combustão

As quantidades percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (este último na forma de impurezas) no HDL foram determinadas através de análise elementar por combustão (AE). O equipamento utilizado foi um “CE Instruments – EA-110” com coluna “Porapack PQS” e detector de condutividade térmica. Antes da análise o HDL foi seco em dessecador sob vácuo em presença de sílica gel ativada.

III.2.3.7 – Determinação de Área Superficial Específica e Porosidade

As propriedades texturais do HDL, antes e após os experimentos de adsorção, como área superficial específica (ASE) e volume médio de poros, foram determinadas respectivamente através das isotermas BET e BJH, obtidas a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio. Para essas medidas foi utilizado um “Quantachrome NOVA 1200”.

As amostras foram previamente secas sob vácuo em presença de sílica gel ativada. A degaseificação da amostra ocorreu a 340 K e os experimentos foram realizados a partir da adsorção de nitrogênio no seu ponto de ebulição (a 77,35 K em banho de nitrogênio líquido), utilizando-se cerca de 100 mg de amostra. As medidas foram realizadas, adicionando-se, no interior do porta-amostra, volumes conhecidos de nitrogênio gasoso e medindo-se a pressão, em cada caso, após se atingir o equilíbrio.

III.2.3.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos sólidos obtidos nos experimentos foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pela micrografia gerada do contraste topográfico observado através de um microscópio eletrônico, “LEO 440 – Scanning Electronic

Microscope”. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre uma camada de verniz e submetidas ao jateamento com ouro, utilizando para isso um “Bal – Tec MED 020 - Coating System”. Esta cobertura é necessária, pois o HDL não apresenta condutividade suficiente para a geração de boas imagens.

III.2.3.9 – Espectroscopia de Dispersão de Raios X

Concomitante à obtenção das micrografias, a proporção de cátions metálicos M^{II}/M^{III} foi avaliada qualitativamente, utilizando a análise de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX). Esta técnica utiliza os raios X característicos, emitidos por cada elemento, quando o material é bombardeado por um feixe elétrons de alta energia. Os elétrons do feixe colidem com os elétrons mais internos de cada elemento do material. Sendo essa colisão efetiva, transições quantizadas ocorrem liberando raios X característicos de cada transição, para cada elemento. Na análise de EDX, esses fótons são coletados e separados em uma série de canais, de acordo com a energia liberada, tornando possível sua identificação. Através da integração dos picos correspondentes é possível fazer a uma quantificação relativa. Quando os elementos constituintes do material encontram-se próximos, na tabela periódica, este tipo de análise é ligeiramente prejudicada, pois tendo os fótons energia semelhante, fica difícil a separação e identificação dos picos observados para o material.

Para estas análises foi utilizado, acoplado ao microscópio eletrônico (mencionado anteriormente), um detector de EDX – “Oxford 7060” com resolução de 133 eV.

III.2.3.10 – Medidas de Potencial Eletrocinético e Potencial de Carga Zero

Quando uma partícula sólida carregada como a de um HDL é colocada em solução e uma diferença de potencial é aplicada, a partícula se movimenta na solução carregando contra íons e, evidentemente, terá moléculas de solvente compondo um plano de cisalhamento. Esse plano de cisalhamento constituído por partícula-carregada/contraiões/solvente tem um potencial que pode ser medido facilmente através de eletroforese, ou seja, determinando-se a velocidade da partícula sob a influência de um campo elétrico aplicado. Esse potencial de cisalhamento é, por definição, o potencial eletrocinético ou potencial zeta (ζ). Para se produzir um campo elétrico uniforme, utiliza-se uma célula cilíndrica, longa e fina. A velocidade da partícula através da célula é medida por observação microscópica óptica direta ou pelo uso de técnicas de espalhamento de luz laser por efeito Doppler, segundo o qual a luz espalhada a partir de uma partícula em movimento, sofre um deslocamento da frequência (desde que a frequência da luz utilizada seja alta comparada

com a frequência do deslocamento). Assim, o deslocamento pode ser determinado utilizando-se um par de feixes de laser mutuamente coerentes, a partir de uma única fonte e seguindo caminhos de comprimentos similares, arrançados de forma a se cruzarem; a luz espalhada na região (ponto) do cruzamento dos feixes é, portanto, detectada. A mobilidade eletroforética pode então ser calculada pela razão entre a velocidade da partícula e a força do campo aplicado. A partir da mobilidade eletroforética pode-se determinar o potencial eletrocinético, visto que o mesmo é diretamente proporcional a ela.

O potencial de carga zero (PZC - Point of Zero Charge) de uma partícula em suspensão pode ser interpretado como o pH no qual a partícula apresenta uma densidade de carga superficial igual a zero, ou seja, partícula não apresenta mobilidade frente a um campo elétrico. Esta análise é de extrema importância, uma vez que o HDL (partícula carregada), será utilizado como adsorvente. Esse potencial eletrocinético nulo é também interpretado como uma carga superficial “líquida” igual a zero, dessa forma, o conceito de PZC pode ser monitorado não apenas em função da variação do pH, mas também em função da presença de outros eletrólitos.

O PZC foi determinado utilizando suspensões do HDL em água deionizada na mesma razão massa/volume que a utilizada nos experimentos de adsorção. Estas suspensões tiveram o pH ajustado em valores diferentes, sendo então submetidas a medidas de potencial eletrocinético, utilizando um “Zetasizer 3000 HSA” da Malvern Instruments.

As medidas de potencial eletrocinético das amostras provenientes dos experimentos de adsorção foram realizadas da seguinte forma: as amostras foram obtidas conforme descrito na Seção III.2.4.1 (adiante); a suspensão, formada pelo HDL e a solução do aminoácido nas condições estudadas, permaneceu em repouso até que as partículas maiores fossem decantadas (~ 10 minutos) e a suspensão resultante foi submetida à análise na mesma temperatura em que o experimento foi realizado. As medidas foram realizadas com amostras em duplicata, sendo que os valores obtidos em cada análise são valores médios correspondentes a três leituras individuais.

III.2.4 - Adsorção e Sorção

Os experimentos de adsorção e sorção dos aminoácidos: ácido Aspártico, ácido Glutâmico e Fenilalanina foram realizados utilizando o método de batelada. O material sólido proveniente dos experimentos de adsorção foi submetido às análises de DRXP, IV-TF, ASE, MEV e EDX. O sólido resultante dos experimentos de sorção, além destas análises, foi também submetido a ATG/ATD. A suspensão HDL/solução do aminoácido (Seção III.2.4.1)

foi submetida a medidas de potencial eletrocinético. O sobrenadante obtido foi submetido a medidas de pH e quantificação do aminoácido em solução (*Seção III.2.3.5*).

III.2.4.1 - Obtenção das Isotermas

O estudo da adsorção (e/ou sorção) dos aminoácidos foi avaliado na forma de isotermas de adsorção (sorção). Nos dois casos, o método consistiu na adição de uma massa constante do sólido (100 mg para o os experimentos com material calcinado e 500 mg para o não calcinado) previamente seco a vácuo, em 16 erlenmeyers com 125 cm³ de capacidade. Em cada um foi adicionado 25 cm³ de soluções contendo diferentes concentrações do aminoácido nas condições estabelecidas. A suspensão obtida foi submetida à ultra-sonicação durante 10 minutos, para diminuir e homogeneizar o tamanho das partículas. Todas as soluções dos aminoácidos, bem como as diluições necessárias foram preparadas em água deionizada (MilliQ®), sendo o pH ajustado com HCl/NaOH de acordo com a necessidade. As variações de força iônica foram obtidas através da adição de NaCl. Desse modo, foi possível assegurar um bom controle das variáveis envolvidas.

As amostras permaneceram em um banho termostatzado, tipo “Dubnoff” (Marconi), à temperatura controlada sob agitação constante, por cerca de 70 horas, para assegurar que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Após este período, cada amostra foi dividida em duas porções: uma parte que foi centrifugada por 20 minutos a 10000 rpm utilizando uma centrífuga “Eppendorf 5403”, tornando possível a separação e análise para quantificação dos aminoácidos presentes no sobrenadante e caracterização do resíduo (sólido); a outra porção permaneceu em suspensão e foi utilizada nas medidas de potencial eletrocinético (*Seção III.2.3.10*).

Os experimentos foram realizados nas seguintes condições:

➤ **Ácido Aspártico:**

Adsorção:

- i) pH 7; 298 K; s/ adição de NaCl;
- ii) pH 7; 310 K; s/ adição de NaCl;
- iii) pH 10; 298 K; s/ adição de NaCl;
- iv) pH 10; 310 K; s/ adição de NaCl;
- v) pH 7; 298K; FI = 0,1 mol dm⁻³ (NaCl);
- vi) pH 10; 298K; FI = 0,1 mol dm⁻³ (NaCl).

Sorção:

- i) pH 10; 298 K;
- ii) pH 10; 310 K.

➤ Ácido Glutâmico:

Adsorção:

- i) pH 7; 298 K; s/ adição de NaCl;
- ii) pH 7; 310 K; s/ adição de NaCl;
- iii) pH 10; 298 K; s/ adição de NaCl;
- iv) pH 10; 310 K; s/ adição de NaCl;
- v) pH 7; 298K; FI = 0,1 mol dm⁻³ (NaCl);
- vi) pH 10; 298K; FI = 0,1 mol dm⁻³ (NaCl).

Sorção:

- i) pH 10; 298 K;
- ii) pH 10; 310 K.

➤ Fenilalanina:

Adsorção:

- i) pH 10; 298 K; s/ adição de NaCl;
- ii) pH 10; 310 K; s/ adição de NaCl;
- iii) pH 10; 298K; FI = 0,1 mol dm⁻³ (NaCl);

Sorção:

- i) pH 10; 298 K;
- ii) pH 10; 310 K.

III.3 – Forma de Tratamento dos Dados

A análise por difração de raios X é extremamente importante na química dos HDLs. É através dela que é revelada a estrutura do material: sua lamelaridade. Um difratograma típico de um HDL apresenta picos basais (00 ℓ), que caracterizam a estrutura lamelar do material, além de picos não basais (01 ℓ , 10 ℓ e 11 ℓ) relacionados à estrutura das lamelas e sua sequência de empilhamento. A [Figura 3.1](#) mostra um DRXP padrão para um HDL de estrutura similar ao estudado aqui, porém de composição química diferente. Este DRXP foi extraído do banco de dados “JCPDS-ICDD,PDF Database”

Figura 3.1: DRXP padrão para o HDL do sistema [Cu,Zn-Al-CO₃] utilizado como composto modelo.

Os dados obtidos através de difração de raios X no pó permitiram determinar se o composto é lamelar, pela repetição dos picos basais, obtendo-se os espaçamentos basais através da equação de Bragg.^(6,7,141)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

onde n é a ordem de “reflexão” do pico, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizado na análise, d_{hkl} é o espaçamento basal para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. Estes cálculos foram realizados com o auxílio do programa computacional “Diffrac Plus Basic 1.70”, específico para o equipamento de raios X utilizado (*Seção III.2.3.1*). A partir do valor de d assim calculado, desconta-se o valor da espessura da lamela, que para HDLs deste sistema é de 4,8 Å e determina-se o valor da distância entre as lamelas. Este valor pôde ser comparado com os valores estimados pelo software de simulação “ACD – ChemSketch 4.0” para a dimensão do ânion intercalado.

Essa análise também foi empregada para verificar uma possível troca do ânion carbonato pelo ânion do aminoácido nos experimentos com material não calcinado. Neste caso a substituição seria observada por uma mudança no espaçamento basal dado por d_{hkl} . Já nos experimentos envolvendo material calcinado, a análise foi utilizada para identificar a espécie intercalada bem como sua orientação em relação ao plano das lamelas após a regeneração da estrutura do HDL.

Uma outra informação obtida a partir das análises por DRXP foi a determinação do tamanho médio de partículas do HDL no sólido precursor e do sólido adsorvido em alguns pontos das isotermas obtidas. O método de Scherrer utilizado⁽¹⁴²⁾, baseia-se no fato de que cristalitos pequenos (< 2000 Å) causam um alargamento do pico de difração de raios X. Portanto, utilizando-se como padrão interno um material que apresenta seguramente um tamanho médio de partículas acima de 2000 Å (normalmente KCl ou NaCl) e picos de difração próximos ao do material a ser analisado, pode-se obter o tamanho de partículas do material através da equação

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B}$$

onde t é a espessura da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados na análise, B é a diferença entre a largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão e θ_B é o ângulo de Bragg, determinado pelo pico da amostra. O valor de B é obtido pela relação

$$B^2 = B_{Am}^2 - B_{Pd}^2$$

onde B_{Am} e B_{Pd} representam, a largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão respectivamente. Um exemplo deste cálculo, realizado para o adsorvente Mg-Al-CO₃-HDL, é apresentado na *Figura 3.2*.

Figura. 3.2: Exemplo para o cálculo do tamanho de partículas do HDL por DRXP: Mg-Al-CO₃-HDL utilizando KCl como padrão interno.

A determinação das etapas de decomposição dos HDLs foi realizada pela comparação da taxa de decomposição ao longo da curva de análise termogravimétrica (ATG). Esta diferença na taxa de decomposição pode ser claramente observada pela curva da primeira derivada da curva de ATG (DTG). A definição de máximos e mínimos na curva derivada foi então utilizada para determinar os limites das etapas de decomposição. Assim os pontos de máximo representam as velocidades máximas de decomposição, sendo que os mínimos nas curvas derivadas indicam o início e término dos processos que levam a perda de massa. ^(41,62)

A curva de ATD identifica a ocorrência de processos endotérmicos e exotérmicos através da medida da variação de temperatura da amostra em relação a um padrão, no caso alumina, em função da variação de temperatura do forno. Estes processos podem estar associados ou não à decomposição térmica do material e ainda indicar quando ocorrem reações de combustão onde picos altamente exotérmicos são observados em experimentos realizados em fluxo de gás contendo oxigênio. Através da avaliação da quantidade de água perdida é possível determinar o grau de hidratação do composto.

A análise das propriedades texturais como ASE, porosidade e MEV do material preparado em sua forma original, calcinado e aqueles provenientes dos experimentos de adsorção e sorção, foi realizada conforme descrito nas *Seções III.2.3.7* e *III.2.3.8*.

Os dados de porosidade, área superficial foram comparados entre os materiais aqui obtidos para se estabelecer uma relação entre estas propriedades e associá-las às imagens obtidas através de MEV. Na ausência de qualquer modelo que possa ser utilizado no auxílio da interpretação das imagens obtidas por MEV, a caracterização das mesmas foi feita por inspeção visual direta, de forma sistemática, na tentativa de se propor algum padrão de comportamento dessas imagens em função da espécie (aminoácido) e quantidade adsorvida (ou sorvida).

Os dados obtidos por EDX foram tratados qualitativamente, visto que os mesmos são apresentados em porcentagem do elemento na região analisada. Observando que essa análise pode ser “pontual”, “linear” ou de uma área relativamente maior, os resultados serviram para avaliar a razão M^{II}/M^{III} nos diferentes pontos onde foram obtidas as imagens de MEV.

Através das análises por IV-TF é possível se obter informações sobre a estrutura e composição do material, inclusive detectar a presença de quantidades discretas de espécies como carbonato e nitrato. É possível também determinar a simetria de certos ânions, podendo indicar, por exemplo, a ligação destes às lamelas (ou enxerto).

Os espectros IV-TF foram utilizados aqui para avaliar e confirmar a presença ou não de espécies orgânicas (aminoácidos) e inorgânicas (carbonato e/ou nitrato) nas amostras, através da identificação das bandas de absorção referentes às deformações e estiramentos de grupos característicos.

Reunindo as informações obtidas das determinações de Mg^{2+} e Al^{3+} , AE (utilizada para determinar a quantidade de CO_3^{2-}) e ATG/ATD (quantidade de água) descritas nas Seções III.2.3.2, III.2.3.4, III.2.3.5 e III.2.3.6, a razão M^{II}/M^{III} do HDL preparado pode ser calculada e a composição química do material foi determinada aplicando-se a fórmula apresentada na Seção I.2.1.

Os dados obtidos nos experimentos descritos na Seção III.2.4.1 foram convertidos em quantidade adsorvida do aminoácido, através do cálculo da diferença entre as concentrações iniciais e após o equilíbrio de adsorção. As isotermas são apresentadas em gráficos contendo no eixo das abscissas a concentração (em $mol.dm^{-3}$) do aminoácido em solução após o equilíbrio de adsorção e no eixo das ordenadas, a quantidade adsorvida (em mol de aminoácido por grama de HDL). As concentrações iniciais e finais foram obtidas conforme descrito na Seção III.2.3.5.

4

Resultados & Discussão

A fim de simplificar a relação e comparação dos resultados, em algumas seções estes serão discutidos em grupo.

IV.1 – Preparação e Caracterização do Adsorvente/Sorvente

O hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio contendo carbonato foi preparado conforme o método descrito na *Seção III.2.1*, alcançando um pH final próximo de 14, na solução da suspensão obtida. O HDL preparado foi submetido ao tratamento térmico (calcinação) descrito na *Seção III.2.2*.

A *Figura 4.1a* mostra o difratograma obtido para o material preparado sem ser calcinado. A análise por difração de raios X no pó (DRXP) apresentou picos basais característicos, confirmando a natureza lamelar do material. Seguindo os procedimentos tratados na *Seção III.3*, foi possível calcular a distância interlamelar. O espaçamento basal obtido pela média dos valores de θ dos picos basais no difratograma (003 e 006) foi de $7,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$, que concorda com o valor reportado na literatura, para este tipo de material.⁽¹⁾ O tamanho dos cristalitos do HDL preparado também foi calculado por DRXP (*Seção III.3*), apresentando um tamanho médio de $507,9 \text{ \AA}$, que está de acordo com o reportado na literatura para o mesmo sistema.⁽¹⁾ Nota-se ainda, através da intensidade e largura dos picos, que o material é bem ordenado.

Figura 4.1: DRXP para o MgAlCO_3 – HDL: a) após o tratamento hidrotérmico (TH); b) após tratamento térmico (calcinação).

A *Figura 4.1b* apresenta o difratograma obtido para o material após o tratamento térmico, indicando que o sólido resultante não apresenta mais a estrutura lamelar do HDL, mas sim os picos referentes ao óxido misto.

As curvas de decomposição térmica, obtidas por análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (ATG/ATD) são apresentadas na *Figura 4.2*.

Figura 4.2: Curvas de ATG e ATD para o MgAlCO_3 - HDL após o tratamento hidrotérmico.

Analisando a figura, podemos identificar três faixas distintas de decomposição. A primeira, na faixa entre a temperatura ambiente até aproximadamente 510 K, corresponde à eliminação da água adsorvida e água de solvatação dos ânions na estrutura cristalina do material e representa 15% da massa do HDL. A segunda, na faixa entre 510 e 730 K, corresponde a desidroxilação parcial e a decomposição do carbonato intercalado, representando 30,2% de perda de massa. Acima de 730 K, tem-se o restante da desidroxilação com a formação do óxido misto.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) para o HDL sem calcinar (*Figura 4.3a*) apresenta uma banda larga na faixa de 3450 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do grupo OH das moléculas de água de hidratação, cristalização e grupos hidroxilas das lamelas, comuns a todos os HDLs. A banda de absorção na região próxima de 1635 cm^{-1} é atribuída à deformação angular das moléculas de água. Na região de 1400 cm^{-1} tem-se a banda referente ao estiramento C-O do carbonato intercalado. As bandas na região entre 920 e 430 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações M-O e O-M-O (M = Mg^{2+} ou Al^{3+}) nas lamelas dos HDLs. A *Figura 4.3b* mostra diferenças significativas para o material calcinado. As bandas observadas na faixa de 3400 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} são de menor intensidade. Isso se deve, respectivamente, à perda de água de adsorção e de intercalação e perda de carbonato.^(143,144)

Figura 4.3: Espectros IV-TF para o MgAlCO_3 – HDL: a) após o TH; b) calcinado.

Através das quantidades de Mg e Al, determinadas por espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia na região do ultravioleta-visível respectivamente (*Seções III.2.3.4 e III.2.3.5*), determinou-se uma razão $\text{M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}}$ de 2,99:1 para o material submetido a tratamento hidrotérmico. Esta razão é de extrema importância, pois especifica a densidade de carga do HDL, um dos fatores que devem ser levados em conta para o entendimento do processo de adsorção. As análises foram realizadas em triplicata, de modo que a razão obtida é resultado de valores médios.

A *Tabela IV.1* apresenta as porcentagens de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre, obtidas através de análise elementar por combustão. A ausência de traços nitrogênio indica uma pureza de fase do composto obtido, não apresentando no produto final, resíduo dos reagentes precursores (NO_3^-).

Tabela IV.1: Porcentagens de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre para o MgAlCO_3 -HDL preparado.

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
MgAlCO_3 -HDL	0,0	2,22	3,99	0,0

As propriedades texturais do HDL preparado foram avaliadas conforme descrito na *Seção III.2.3.7*, através de isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio, mostradas na *Figura 4.4*, para o material calcinado e não calcinado. Nos dois casos, a histerese da curva indica uma morfologia de mesoporos.⁽¹⁴⁵⁾ No caso dos HDLs sem calcinar estes são formados

pelos agregados do material, enquanto para o material calcinado estes mesoporos são formados durante a calcinação.

Figura 4.4: Isotermas BET para o MgAlCO_3 – HDL: a) após o TH; b) calcinado.

As informações sobre a ASE e a porosidade do HDL preparado são mostradas na *Tabela IV.2*. A ASE obtida para o material não calcinado apresentou um valor ligeiramente abaixo daqueles normalmente reportados na literatura^(1,7). Esta discrepância pode ser atribuída à preparação do material em grande quantidade, o que pode ter afetado a forma e porosidade das partículas, influenciando na área superficial do HDL preparado. Após a calcinação, observa-se um aumento significativo da ASE e do volume total de poros, além de uma redução drástica no diâmetro médio destes poros.

Tabela IV.2: Dados sobre ASE e porosidade para o MgAlCO_3 -HDL preparado.

Amostra	ASE ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume Total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio (Å)
MgAlCO_3 -HDL	34,5	0,127	147,4
HDL calcinado	191,4	0,250	52,3

A *Figura 4.5* mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em diferentes ampliações, obtidas para o HDL preparado e para o produto de calcinação do mesmo. No caso do HDL sem calcinar, observa-se uma superfície irregular, pouco porosa e a existência de alguns aglomerados (*Figura 4.5a e 4.5b*). Já no material calcinado, destaca-se um grande aumento na porosidade da superfície concordando com os resultados obtidos pelas medidas de área superficial.

Figura 4.5: Imagens de MEV para o MgAlCO_3 - HDL em diferentes ampliações. a) não calcinado (2.000 x); b) não calcinado 10.000 x; c) calcinado (2.000 x); d) calcinado (10.000 x) .

Além das imagens de MEV, a proporção de cátions metálicos $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ foi avaliada qualitativamente, por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX). Os resultados apresentados na *Tabela IV.3* foram obtidos em dois pontos distintos de cada amostra.

Tabela IV.3: Razão $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ para o HDL preparado e calcinado.

Amostra	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (1)	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (2)	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (média)
MgAlCO_3 -HDL	2,02	2,25	2,14 : 1
HDL calcinado	2,45	2,32	2,39 : 1

Estes resultados mostram, nos dois casos, uma discordância razoável na razão Mg/Al nos diferentes pontos analisados. Comparando estes valores com os obtidos pelos métodos descritos nas *Seções III.2.3.4* e *III.2.3.5*, tem-se uma diferença entre 20 e 28% sendo menor para a análise de EDX. A diferença apresentada pelos resultados obtidos em diferentes pontos reflete a heterogeneidade do sólido, enquanto que a diferença em relação ao resultado obtido pelas análises químicas é devido à segregação de alumínio nos pontos tomados para análise.

Além disso, deve-se considerar que os raios X emitidos por Mg e Al tem energias muito próximas, o que aumenta os desvios nas medidas utilizando EDX.

Com base nas informações obtidas nas análises acima, a composição química e a fórmula molecular aproximada do HDL preparado puderam ser calculadas e são mostradas na *Tabela IV.4*.

Tabela IV.4: Composição química e fórmula molecular aproximada do MgAlCO_3 -HDL preparado.

Amostra	Mg (%)	Al (%)	CO_3^{2-} (%)	H_2O (%)	Fórmula Molecular
MgAlCO_3 -HDL	74,9	25,1	12,5	38,6	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2]^{0,25+}(\text{CO}_3^{2-})_{0,13} \cdot 0,39\text{H}_2\text{O}$

Para um melhor entendimento sobre o comportamento do adsorvente em função do pH, foi determinado o ponto de carga zero (PZC). O gráfico de variação do potencial eletrocinético em função do pH para o material preparado, utilizado para a determinação do PZC, é mostrado na *Figura 4.6*. Esta é uma informação muito importante, visto que um dos objetivos deste trabalho é estudar a variação da adsorção em função do pH.

Figura 4.6: Variação do Potencial Eletrocinético em função do pH, para suspensões do HDL em água.

O PZC determinado para o material preparado encontra-se em um valor de pH de 11,71. Este valor está de acordo com a literatura para a razão Mg/Al obtida (2,99), demonstrando que a carga residual positiva na superfície depende da razão entre os cátions.^(146,147)

IV.2 – Adsorção

IV.2.1 – Adsorção de Ácido L-Aspártico:

Efeito da Temperatura, pH e Força Iônica do meio

Os resultados obtidos do estudo da adsorção do ácido L-aspártico no HDL sem calcinar são mostrados na forma de isotermas de adsorção e discutidos detalhadamente quanto a cada variável estudada, sendo que ao final desta seção, é apresentada uma comparação entre os resultados obtidos em todas as condições estudadas.

IV.2.1.1 – Influência da Temperatura e do pH

O efeito da temperatura na adsorção do ácido aspártico foi avaliado em dois valores de pH, conforme especificado na [Seção III.2.4.1](#), já que o aminoácido apresenta diferentes valores de carga e o adsorvente apresenta valores diferentes de potencial eletrocinético, dependendo do pH. Os resultados obtidos são apresentados na [Figura 4.7](#).

Figura 4.7: Isotermas de adsorção de Asp a 298 e 310 K. (a) pH 7; b) pH 10.

De acordo com a classificação de isotermas de adsorção proposta por Giles⁽⁷⁸⁾ ([Figura 1.8](#)), as isotermas da [Figura 4.7a](#) são do tipo S, que como já foi explicado na [Seção I.2.4.2](#), implica numa adsorção cooperativa como resultado da influência de atrações do tipo van der Waals entre as regiões hidrofóbicas (grupos CH₂) da molécula do Asp. A curva obtida a 298 K pode ser classificada no subgrupo 1, cujo patamar não foi atingido por questões de solubilidade do adsorvato. A isoterma a 310 K, tem o perfil similar ao subgrupo 2, que é característica nos casos de saturação da monocamada. Para as isotermas

apresentadas na *Figura 4.7b*, nos dois casos são observadas curvas do tipo L (Langmuir), pertencentes ao subgrupo 2.

Comparando os gráficos é possível notar que o aumento da temperatura causou uma visível redução na quantidade máxima adsorvida. O mesmo efeito foi observado com o aumento no pH. Através da *Figura 4.7* é possível determinar que o aumento na temperatura ocasionou uma redução de aproximadamente 7,7% e 2,1% na quantidade máxima adsorvida (na região do platô), a pH 7 e 10 respectivamente.

Esse comportamento pode ser interpretado considerando que um aumento na temperatura representa um incremento na energia cinética das espécies em solução, ou um aumento na entropia do sistema. Por outro lado a adsorção deve implicar numa diminuição da entropia do sistema ($\Delta S < 0$) que causa uma diminuição no valor negativo da energia livre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) que é governada pelo fator entálpico (ΔH). Assim, o processo de adsorção ocorre acompanhado de uma liberação de calor. Quando a temperatura é maior, a componente entrópica ($T\Delta S$) é aumentada, diminuindo a importância do fator entálpico no valor negativo (processo espontâneo) da energia livre (ΔG) do sistema. Desse modo, a organização de um agregado mais compacto ou com um número maior de moléculas de Asp na superfície do HDL torna-se dificultada. Essas características têm sido reportada para vários sistemas de adsorção de tensoativos em óxidos minerais e em HDLs^(90,99,146,148,149)

A diferença na quantidade adsorvida variando o pH mostrou que um incremento no pH de 7 para 10 causou uma redução na quantidade máxima adsorvida de 8,4% e 2,8% a 298 e 310 K respectivamente.

A menor capacidade de adsorção em pH mais alto pode ser explicada considerando dois fatores: a modificação na carga do aminoácido, e o efeito do pH sobre a superfície do adsorvente, visto que a hidroxila é um íon determinante de potencial superficial dos HDLs. Como já demonstrado na *Figura 4.6*, o potencial eletrocinético do HDL preparado sofre uma variação, em função do pH, de aproximadamente 24 mV (38 mV em pH 7 e 12 mV em pH 10). A carga negativa do aminoácido é duplicada nestes valores de pH (-1 em pH 7 e -2 em pH 10). Além disso, em pH maior, a molécula de Asp pode ser adsorvida em duas conformações distintas: perpendicular ao plano das lamelas, como ocorre em pH 7, e paralelo a este, quando a uma única molécula é adsorvida pelas duas extremidades carregadas, ocupando dois sítios do adsorvato. Considerando que as interações responsáveis pela adsorção na superfície do HDL são predominantemente de origem eletrostática, ou seja, dependem das cargas presentes na superfície do HDL e do ânion em solução, a diferença na capacidade de adsorção é justificada. A diminuição da adsorção em função do pH tem sido

reportada em diversos trabalhos, sendo explicada através da variação do potencial eletrocinético do adsorvente.^(146,150-153)

É interessante notar que, no valor de pH 10, os perfis das isotermas revelam que estas atingem um patamar de adsorção, que poderia ser interpretado como a saturação dos sítios de adsorção disponíveis. Já nos experimentos realizados em pH 7, observa-se que, embora não esteja definido, os perfis das isotermas indicam uma tendência ao início do patamar de adsorção à 298 K, que é melhor visualizado a 310 K, apesar da quantidade adsorvida neste último ser menor, conforme já foi explicado anteriormente em termos das grandezas termodinâmicas.

As curvas de variação do potencial eletrocinético em função da temperatura e do pH para estas isotermas são mostradas na *Figura 4.8*.

Figura 4.8: Potencial eletrocinético relativo à adsorção de Asp a 298 e 310 K. a) pH 7; b) pH 10.

Os perfis das curvas de potencial eletrocinético relativo à adsorção de Asp no HDL em cada valor de pH, são bastante semelhantes. No primeiro caso, em pH 7, as duas curvas começam em valores pouco acima de 30 mV que decrescem, com o aumento da concentração de Asp, até o ponto em que as duas curvas convergem a valores da ordem de 4 mV. Este perfil está de acordo com o observado nas respectivas isotermas.

No segundo caso, em pH 10, as duas curvas começam em valores próximos de 20 mV decrescendo até valores da ordem de -5 mV. Isso se deve ao fato de que nestas condições, o patamar é atingido, correspondendo ao preenchimento dos sítios de adsorção disponíveis. Como a densidade de carga positiva do HDL neste pH é menor, a quantidade adsorvida é suficiente para tornar as cargas na superfície do HDL negativas.

Foram realizadas medidas de pH em cada uma das soluções de sobrenadante obtidas após o contato com o adsorvente. A *Figura 4.9* mostra a variação do pH com a concentração de Asp.

Figura 4.9: Variação do pH referente à adsorção de Asp a 298 e 310 K. (a) pH 7; b) pH 10.

Os gráficos mostram dois comportamentos distintos para os materiais estudados. No primeiro caso, nos experimentos preparados em pH 7, após o equilíbrio, o pH observado foi maior que o inicial, começando em valores de 7,85 e 8,1 (298 e 310 K), sendo incrementado gradualmente até tornar-se constante em valores de aproximadamente 8,6 e 8,65 (298 e 310 K). Isso ocorre porque em pH 7, uma pequena quantidade do HDL pode ser solubilizada (lembrando que o pH, em água, do HDL preparado é 7,6 – *Seção III.2.1*), liberando hidroxilas para a solução, promovendo um discreto incremento no pH da solução, conforme a adsorção inicia-se em baixas concentrações de aminoácido. Quando o pH atinge um determinado valor, o equilíbrio é atingido e o mesmo permanece constante.

No segundo caso, nos experimentos realizados em pH 10 observou-se nas menores concentrações um valor de pH menor do que o inicial (8,0 e 8,3 a 298 e 310 K respectivamente), que foi aumentado gradualmente até convergir, nas duas temperaturas, ao valor inicial ($\sim 10,0$). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que em pH 10, a concentração de íons OH^- em solução é grande o suficiente para promover uma competição com a adsorção do Asp^{2-} pelos sítios de adsorção do HDL, em baixas concentrações do aminoácido (primeiros pontos da curva). Quando a concentração de Asp^{2-} aumenta, o equilíbrio de adsorção é deslocado favorecendo a adsorção do Asp^{2-} , fazendo com que a diminuição do pH seja cada vez menor, até que a concentração do aminoácido seja suficientemente alta para manter o pH da solução constante.

Os sólidos adsorvidos correspondentes a alguns pontos da região do patamar nas isotermas mostradas na [Figura 4.7](#), foram submetidos à análise DRXP. Os difratogramas foram comparados com o obtido para o adsorvente puro e são mostrados na [Figura 4.10](#).

Figura 4.10: Esq.: DRXP para o HDL adsorvido com Asp em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10. Dir.: Esquemas da adsorção de Asp. i) pH 7; ii) pH 10.

Os difratogramas indicam que não ocorreu uma substituição do ânion interlamelar CO_3^{2-} pelo aminoácido na forma aniônica, visto que não foi observada alteração no espaçamento basal do HDL. Em todas as amostras o valor de $d = 7,61 \text{ \AA}$ permanece constante, evidenciando que ocorre apenas a adsorção do Asp na superfície, embora a adsorção do Asp possa ocorrer pela interação entre pontos diferentes da molécula, ou mesmo com as moléculas em posições diferentes em relação ao adsorvente, de acordo com a carga do aminoácido em cada valor de pH, como mostram os esquemas (i) e (ii) da [Figura 4.10](#). O tamanho médio dos cristalitos foi determinado, pelo método de Scherrer ([Seção III.3](#)), para os sólidos correspondentes aos últimos pontos na isoterma de adsorção. Os valores obtidos são apresentados na [Tabela IV.5](#). Estes resultados estão de acordo com o observado nas isotermas: os valores de tamanho médio dos cristalitos são sempre maiores para os sólidos adsorvidos. Nos casos em que foram atingidos os patamares de adsorção, o tamanho médio dos cristalitos é constante; no caso em que o patamar ainda não foi alcançado (pH 7, 298 K), o tamanho dos cristalitos é bem maior que para o HDL puro, porém menor que aqueles em que o patamar é observado.

Tabela IV.5: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a temperatura.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
298 K; pH 7	597,5
310 K; pH 7	690,8
298 K; pH 10	690,8
310 K; pH 10	690,8

As mesmas amostras analisadas por DRXP foram submetidas à análise por IV-TF, e os espectros são mostrados na [Figura 4.11](#).

Figura 4.11: Espectros de IV-TF para o HDL adsorvido com Asp em diferentes condições.
a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10;
e) adsorvido a 310 K em pH 10.

Os espectros obtidos para o material adsorvido apresentam perfil diferente daquele obtido para o HDL puro ([Figura 4.11a](#)). A presença de bandas características do Asp em 1590 cm^{-1} , correspondente à sobreposição das bandas referentes aos estiramentos das ligações N-H (simétrico) e C=O; as discretas bandas em 3030 e 2900 cm^{-1} relacionadas com as ligações N-H e C-H respectivamente; os estiramentos referentes ao grupo O-H na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} e os modos de vibração do reticulado atribuído às vibrações das ligações M-O e O-M-O, na região abaixo de 900 cm^{-1} .^(115,144,154)

Foi calculada a eficiência da adsorção considerando-se como “eficiência” a porcentagem de massa do adsorvato adsorvida na região do platô, em relação à quantidade de massa de adsorvente utilizada. Os cálculos foram realizados, utilizando a quantidade de aminoácido inicial como sendo a máxima disponível para ser adsorvida (100%). Em casos

onde a isoterma não atinge o patamar, a eficiência foi calculada utilizando o último ponto da isoterma. Os resultados são mostrados na *Tabela IV.6*.

Tabela IV.6: Dados sobre a quantidade máxima de Asp adsorvida pelo HDL variando o pH e a temperatura.

pH	Temperatura (K)	Adsorção Máxima (mol.g ⁻¹)	Eficiência (%)
7	298	1,83 x10 ⁻³	13,2
7	310	1,83 x10 ⁻³	5,5
10	298	1,92 x10 ⁻³	4,8
10	310	1,92 x10 ⁻³	2,7

Estes resultados mostram que o aumento na temperatura causa uma grande redução na quantidade máxima adsorvida de 7,7% em pH 7 (2,4 vezes) e 2,1% em pH 10 (1,8 vezes). Com relação ao pH, o efeito é ainda mais pronunciado, visto que um aumento de pH do valor de 7 para 10 resulta numa redução de 8,4% a 298 K (2,8 vezes) e 2,8% a 310 K (2,0 vezes). Como já dito, esse comportamento pode ser explicado em termos de energia cinética e entropia do sistema no caso da temperatura, e em termos da carga do aminoácido e da superfície do HDL no caso da alteração do pH.

Um outro parâmetro importante para os estudos de adsorção está relacionado à possibilidade de aplicação do adsorvente na remoção do adsorvato. Este consiste na taxa de extração, que é dada pela diferença entre a quantidade de aminoácido inicial e aquela após o equilíbrio de adsorção, expressa em termos de porcentagem. A *Tabela IV.7* apresenta a taxa de extração de Asp para as isotermas estudadas.

Tabela IV.7: Taxa de extração de Asp variando o pH e a temperatura.

[Asp] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	pH 7			
	298 K		310 K	
	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0,0
8,42E-05	1,85E-05	22,0	7,04E-06	8,4
8,17E-05	6,29E-06	7,7	3,74E-06	4,6
3,21E-04	1,94E-05	6,0	1,44E-05	4,5
5,76E-04	2,57E-05	4,5	1,76E-05	3,1
8,46E-04	6,93E-05	8,2	3,25E-05	3,8
3,64E-03	1,33E-04	3,7	7,89E-05	2,2
7,63E-03	4,22E-04	5,5	3,70E-04	4,9
9,17E-03	8,43E-04	9,2	5,03E-04	5,5
1,16E-02	1,18E-03	10,2	8,37E-04	7,2
1,50E-02	1,78E-03	11,9	9,58E-04	6,4
1,93E-02	2,37E-03	12,3	1,13E-03	5,9
2,32E-02	2,81E-03	12,1	1,47E-03	6,3
2,67E-02	3,67E-03	13,7	1,77E-03	6,6
2,90E-02	4,18E-03	14,4	1,98E-03	6,8
3,60E-02	4,61E-03	12,8	2,00E-03	5,6
3,27E-02	4,90E-03	15,0	2,05E-03	6,3

[Asp] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	pH 10			
	298 K		310 K	
	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0,0
7,24E-05	8,65E-06	12,0	6,97E-06	9,6
1,03E-04	2,71E-05	26,3	1,45E-05	14,1
3,99E-04	9,50E-05	23,8	5,64E-05	14,1
6,50E-04	1,08E-04	16,6	3,72E-05	5,7
1,01E-03	2,25E-04	22,4	1,10E-04	10,9
3,98E-03	7,31E-04	18,4	2,47E-04	6,2
6,95E-03	1,06E-03	15,3	3,98E-04	5,7
9,84E-03	1,37E-03	13,9	4,97E-04	5,0
1,20E-02	1,51E-03	12,6	4,49E-04	3,7
1,57E-02	1,65E-03	10,5	6,25E-04	4,0
1,95E-02	1,62E-03	8,3	7,63E-04	3,9
2,36E-02	1,61E-03	6,8	8,62E-04	3,6
2,78E-02	1,64E-03	5,9	8,57E-04	3,1
3,11E-02	1,74E-03	5,6	8,81E-04	2,8
3,50E-02	1,75E-03	5,0	1,04E-03	3,0
3,83E-02	1,83E-03	4,8	1,03E-03	2,7

Apesar de as concentrações iniciais serem ligeiramente diferentes nos dois valores de pH estudados, nos dois casos foi possível observar que a quantidade adsorvida a 310 K é consideravelmente menor que a 298 K. Nos experimentos realizados em pH 10 é interessante notar, que há um decréscimo gradual na quantidade adsorvida, até tornar-se quase constante nos últimos pontos das isotermas, nas duas temperaturas. Em pH 7, o que se observa é um decréscimo rápido nos primeiros pontos, seguido de um aumento na taxa de extração até esta também se tornar quase constante nos últimos pontos das curvas. Isto pode ser explicado pela natureza do processo de adsorção nos dois valores de pH.

Alterações na ASE e na porosidade do HDL adsorvido com Asp foram verificadas e os resultados obtidos são apresentados na *Tabela IV.8*.

Tabela IV.8: ASE e porosidade para o MgAlCO_3 -HDL adsorvido com Asp variando o pH e a temperatura.

Amostra	ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume Total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
298 K; pH 7	38,1	0,117	122,6
310 K; pH 7	40,9	0,170	166,3
298 K; pH 10	40,8	0,246	241,1
310 K; pH 10	41,6	0,222	213,2

Analisando a tabela, nota-se que, em todos os casos, o material adsorvido apresenta uma ASE maior do que aquela obtida para o HDL puro. O diâmetro médio e o volume total dos poros aumentam em todos os casos, exceto no primeiro (298 K, pH 7), onde estes são ligeiramente menores do que os do HDL puro. Esse resultado é reflexo da disposição do adsorvato na superfície do adsorvente. Nas condições em que a isoterma atinge o patamar de adsorção, os agregados formados pelas moléculas de Asp adsorvidos na superfície estão dispostos de uma maneira tal que a nova superfície HDL/Asp torna-se mais porosa. No caso em que o platô não é alcançado, a não saturação dos sítios de adsorção disponíveis causa uma redução na porosidade global da superfície da amostra.

As imagens topográficas de MEV, mostradas na *Figura 4.12*, vêm confirmar essa hipótese. A morfologia do HDL após o contato com o Asp, quando comparada às imagens obtidas para o HDL puro (*Figura 4.5*), não apresenta diferenças significativas em relação àquelas dos sólidos adsorvidos em pH 7. No entanto, para os experimentos realizados em pH 10, as diferenças morfológicas nos dois casos, são mais pronunciadas. Observa-se, em todas as condições avaliadas, o surgimento de agregados em toda extensão da superfície, sendo que no sólido adsorvido em 310 K esses agregados são menos densos. Essas imagens reforçam a proposta de saturação dos sítios disponíveis em função das variações de energia do sistema.

Figura 4.12: Imagens topográficas de MEV para o MgAlCO_3 – HDL adsorvido com Asp. a) pH 7, 298 K (10.000 x); b) pH 7, 310 K (10.000 x); c) pH 10, 298 K (10.000 x); d) pH 7, 310 K (10.000 x) .

Os resultados obtidos por análise de EDX, realizada concomitante às análises de MEV para as amostras apresentadas na *Figura 4.12*, são mostrados na *Tabela IV.9*.

Tabela IV.9: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a temperatura.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
pH 7; 298 K	2,13	2,19	2,16 : 1
pH 7; 310 K	2,07	2,15	2,11 : 1
pH 10; 298 K	2,18	2,13	2,16 : 1
pH 10; 310 K	2,11	2,34	2,23 : 1

Estes resultados mostram uma concordância razoavelmente boa entre si, bem como com os resultados obtidos para o HDL puro pela mesma técnica.

IV.2.1.2 – Influência da Força Iônica e do pH

O efeito da alteração da força iônica causado pela adição de um sal neutro (NaCl) na adsorção do Asp foi avaliado em dois valores de pH, considerando as duas conformações de carga do aminoácido, mantendo a temperatura constante em 298 K. Os resultados são apresentados na [Figura 4.13](#).

Figura 4.13: Isotermas de adsorção de Asp a 298 K, com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.

Segundo Giles⁽⁷⁸⁾, as isotermas obtidas em força iônica maior, nos dois casos, podem ser classificadas como pertencentes à classe L, subgrupo 2c. As isotermas sem alteração da força iônica já foram discutidas na [Seção IV.2.1.1](#).

Em ambos os valores de pH, as isotermas obtidas com aumento da força iônica do meio apresentaram uma capacidade de adsorção maior do que a obtida sem a adição de NaCl. Esse aumento na quantidade adsorvida pode ser causado pela diminuição da repulsão entre as porções polares das moléculas do aminoácido adsorvido na superfície do HDL, devido à presença do sal neutro, permitindo a formação de um agregado mais compacto. Este efeito (diminuição da repulsão) leva a um aumento na adsorção para maiores valores de força iônica. O efeito da diminuição da repulsão entre as extremidades polares, favorecendo a adsorção deve ser mais pronunciado quanto maior a quantidade de aminoácido adsorvido. As isotermas da [Figura 4.13b](#) mostram bem esse efeito: a partir de concentrações de equilíbrio próximas de 0,01 mol.dm⁻³, as curvas, inicialmente idênticas, se separaram mostrando uma adsorção bem maior em presença do sal.

As curvas de variação do potencial eletrocinético em função da força iônica e do pH para estas isotermas são mostradas na [Figura 4.14](#).

Figura 4.14: Potencial Eletrocinético relativo à adsorção de Asp a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.

As curvas do potencial eletrocinético relativo à adsorção de Asp no HDL apresentam perfis semelhantes. Em pH 7 (*Figura 4.14a*), as curvas começam em valores próximos de 30 e 35 mV, decrescendo, com o aumento da concentração de Asp adicionada, até valores próximos de 8 e 4 mV, para as isothermas obtidas, respectivamente, com e sem adição de NaCl. Em pH 10 (*Figura 4.14b*), as curvas começam em valores próximos de 28 e 20 mV decrescendo até valores da ordem de -3 e -5 mV (isothermas com e sem adição de NaCl, respectivamente). Nos dois casos, os perfis estão de acordo com as isothermas obtidas.

O fato de o potencial eletrocinético ser mais positivo para as suspensões obtidas em presença de NaCl, embora a adsorção de Asp seja maior nestas condições, pode ser atribuído ao fato de que o sal promove um aumento no tamanho das partículas, devido à formação de agregados de tamanho significativamente maior do que aquele medido por DRXP. Reis mostrou recentemente que o aumento no tamanho dos agregados pode chegar a oito vezes o valor medido no estado sólido quando a força iônica é aumentada, pela adição de NaCl, de 0 para 0,1 mol.dm⁻³ em HDLs do sistema Mg-Al-CO₃.⁽¹⁵⁵⁾ Estes agregados seriam grandes o suficiente para rapidamente decantar na suspensão fazendo com que os resultados das medidas potencial eletrocinético não levem em conta o potencial destas partículas e os valores observados sejam relativamente mais positivos do que os reais, quando a concentração do adsorvato é suficientemente alta.

A variação do pH com a concentração de Asp para as soluções sobrenadante obtidas após o contato com o adsorvente, é mostrada na *Figura 4.15*.

Figura 4.15: Variação do pH referente à adsorção de Asp a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.

Os resultados obtidos na variação do pH com a adsorção de Asp em força iônica maior são muito semelhantes àqueles observados para a mesma adsorção sem adição de NaCl. Assim, os resultados observados também podem ser explicados em termos da solubilização do HDL (aumento observado em pH 7) e competição com OH⁻ (diminuição em pH 10).

Alguns pontos da região do patamar nas isotermas apresentadas na [Figura 4.13](#) foram submetidos à análise por DRXP e IV-TF e os resultados são mostrados na [Figura 4.16](#).

Figura 4.16: Esq.: DRXP; Dir.: IV-TF para o HDL adsorvido com Asp em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7 com adição de NaCl; c) adsorvido a 298 K em pH 10 com adição de NaCl.

Também neste caso, os difratogramas indicam que não ocorre uma substituição do ânion interlamelar CO_3^{2-} pelo Asp, uma vez que o espaçamento basal do HDL permanece constante com o valor de $d = 7,61 \text{ \AA}$ confirmando apenas a adsorção do Asp na superfície (esquemas da [Figura 4.10](#)). Os espectros de IV-TF obtidos também mostram a presença das bandas características mencionadas na [Seção IV.2.1.1](#).

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado e os valores obtidos são apresentados na [Tabela IV.10](#). Estes resultados refletem o que é observado nas isotermas: o experimento em pH 10 é o único em que a isoterma atinge o patamar de adsorção, e tem o maior tamanho médio dos cristalitos observado; nos experimentos com adição de NaCl, o patamar não foi alcançado, mas a adsorção é maior do que em pH 7 sem aumento da força iônica; logo, o tamanho médio dos cristalitos apresenta um valor intermediário a estes.

Tabela IV.10: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a força iônica.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
pH 7	597,5
pH 7; FI 0,1M	655,6
pH 10	690,8
pH 10; FI 0,1M	655,6

A eficiência da adsorção na região do patamar também foi calculada neste caso e os resultados encontram-se na [Tabela IV.11](#).

Tabela IV.11: Quantidade máxima de Asp adsorvida pelo HDL a 298 K variando o pH e a força iônica.

pH	0,1 M (NaCl)	Adsorção Máxima (mol.g^{-1})	Eficiência (%)
7	-	$1,83 \times 10^{-3}$	13,2
7	sim	$2,05 \times 10^{-3}$	16,6
10	-	$1,92 \times 10^{-3}$	4,8
10	sim	$1,92 \times 10^{-3}$	12,0

Estes resultados mostram que um aumento na força iônica da solução causa um aumento de 3,4% (1,3 vezes) na quantidade máxima adsorvida em pH 7 e 7,2% (2,5 vezes) em pH 7. Entretanto, o aumento no pH de 7 para 10 causou uma redução na quantidade máxima adsorvida de 1,2% (1,4 vezes). Esses números vêm confirmar o efeito positivo da adição de um sal neutro no processo de adsorção.

Os dados de eficiência podem ainda ser detalhadamente comparados, analisando a taxa de extração para o experimento, apresentada na [Tabela IV.12](#). Analisando a tabela, observa-se que a taxa extração varia muito pouco ao longo das isotermas quando o sal neutro é adicionado, além do fato de ser maior nos dois casos estudados (pH 7 e 10 com

adição de NaCl), com exceção dos primeiros pontos da curva em pH 10, onde a adsorção é menor em maior força iônica.

Tabela IV.12: Taxa de extração de Asp variando o pH e a força iônica.

Sem adição de NaCl					
pH 7			pH 10		
[Asp] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	[Asp] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0	0,0
8,42E-05	1,85E-05	22,0	7,24E-05	8,65E-06	12,0
8,17E-05	6,29E-06	7,7	1,03E-04	2,71E-05	26,3
3,21E-04	1,94E-05	6,0	3,99E-04	9,50E-05	23,8
5,76E-04	2,57E-05	4,5	6,50E-04	1,08E-04	16,6
8,46E-04	6,93E-05	8,2	1,01E-03	2,25E-04	22,4
3,64E-03	1,33E-04	3,7	3,98E-03	7,31E-04	18,4
7,63E-03	4,22E-04	5,5	6,95E-03	1,06E-03	15,3
9,17E-03	8,43E-04	9,2	9,84E-03	1,37E-03	13,9
1,16E-02	1,18E-03	10,2	1,20E-02	1,51E-03	12,6
1,50E-02	1,78E-03	11,9	1,57E-02	1,65E-03	10,5
1,93E-02	2,37E-03	12,3	1,95E-02	1,62E-03	8,3
2,32E-02	2,81E-03	12,1	2,36E-02	1,61E-03	6,8
2,67E-02	3,67E-03	13,7	2,78E-02	1,64E-03	5,9
2,90E-02	4,18E-03	14,4	3,11E-02	1,74E-03	5,6
3,60E-02	4,61E-03	12,8	3,50E-02	1,75E-03	5,0
3,27E-02	4,90E-03	15,0	3,83E-02	1,83E-03	4,8
Com adição de NaCl					
pH 7			pH 10		
[Asp] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	[Asp] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0	0,0
7,43E-05	1,35E-05	18,2	6,91E-05	1,06E-05	15,4
1,08E-04	1,32E-05	12,3	9,80E-05	1,61E-05	16,4
4,13E-04	5,27E-05	12,7	3,67E-04	5,38E-05	14,7
7,31E-04	8,84E-05	12,1	6,57E-04	1,05E-04	16,0
1,08E-03	1,41E-04	13,0	9,78E-04	1,34E-04	13,7
7,17E-03	1,94E-03	27,1	3,76E-03	7,51E-04	20,0
9,42E-03	2,64E-03	28,1	6,64E-03	1,03E-03	15,5
1,41E-03	3,16E-03	22,4	9,06E-03	1,42E-03	15,6
1,65E-02	3,93E-03	23,8	1,09E-02	1,76E-03	16,2
1,90E-02	4,38E-03	23,0	1,40E-02	2,15E-03	15,3
2,75E-02	4,96E-03	18,0	1,84E-02	2,77E-03	15,0
2,46E-02	5,71E-03	23,2	2,27E-02	3,49E-03	15,4
2,91E-02	5,92E-03	20,3	2,65E-02	3,83E-03	14,4
3,31E-02	6,10E-03	18,4	3,14E-02	3,95E-03	12,6
3,82E-02	6,54E-03	17,1	3,39E-02	4,20E-03	12,4
4,10E-02	6,82E-03	16,7	3,83E-02	4,59E-03	12,0

Alterações na ASE e na porosidade do HDL adsorvido com Asp em força iônica maior também foram verificadas. Os resultados obtidos são apresentados na *Tabela IV.13*. Analisando a tabela verifica-se que a adição de NaCl causou um razoável aumento na ASE do material adsorvido. O diâmetro médio e o volume total de poros em pH 7 aumentaram, enquanto que em pH 10 diminuíram. Isso ocorre porque em pH 10, assim como em pH 7 sem

adição de sal, o processo de adsorção tem uma dependência da concentração, que leva a uma disposição do adsorvato na superfície do adsorvente, que dificulta a organização de agregados compactos na superfície, reduzindo a porosidade global da superfície do HDL.

Tabela IV.13: ASE e porosidade para o $\text{MgAlCO}_3\text{-HDL}$ adsorvido com Asp variando o pH e a força iônica.

Amostra	ASE ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume Total ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
pH 7	38,1	0,117	122,6
pH 7; FI 0,1 M	41,0	0,163	159,6
pH 10	40,8	0,246	241,1
pH 10; FI 0,1 M	43,1	0,108	100,4

As imagens de MEV para os sólidos obtidos estão de acordo com esta proposta e são mostradas na [Figura 4.17](#).

Figura 4.17: Imagens topográficas de MEV para o $\text{MgAlCO}_3\text{-HDL}$ adsorvido com Asp a 298 K em presença de NaCl: a) pH 7, 298 K (10.000 x); b) pH 10, (10.000 x).

As imagens mostram diferenças em relação às obtidas para o HDL puro ([Figura 4.5](#)). Entretanto, ao compararmos estas imagens com as obtidas para o material adsorvido sem adição de sal, podemos notar que existem semelhanças. Nos dois casos as amostras apresentam agregados em toda extensão da superfície, sendo que no sólido adsorvido em pH 10 esses agregados são menos densos. Essas imagens concordam o que foi observado nas isotermas, uma vez que a adsorção em pH 7 foi maior do que em pH 10.

Os resultados obtidos por análise de EDX para as amostras apresentadas na [Figura 4.17](#), são mostrados na [Tabela IV.14](#). Neste caso, os resultados também mostram boa concordância entre si e com os demais obtidos pela mesma técnica.

Tabela IV.14: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Asp variando o pH e a força iônica.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
pH 7; FI 0,1M	2,14	2,03	2,09
pH 10; FI 0,1M	2,22	1,99	2,11

IV.2.1.3 – Comparação Entre as Isotermas

Nesta seção apresentamos uma comparação geral entre todos os resultados obtidos para a adsorção de Asp, em todas as condições utilizadas. A *Figura 4.18* mostra as isotermas de adsorção e a variação do potencial eletrocinético para todas as condições estudadas.

Figura 4.18: a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético relativo a adsorção de Asp em Mg-Al-CO₃ – HDL em várias condições.

Analisando as curvas da *Figura 4.18a*, nota-se que conforme varia a concentração de Asp no equilíbrio, varia a influência das diferentes condições no processo de adsorção. Para concentrações de equilíbrio no intervalo entre 0 e aproximadamente 0,001 mol dm⁻³, a adsorção sofre pouca influência das variáveis estudadas. O efeito dos parâmetros avaliados se confunde com os desvios das medidas em relação ao valor médio. A partir de 0,001 mol dm⁻³, a adsorção a 298 K em pH 7 com a adição de 0,1 mol dm⁻³ de NaCl passa a ser a condição em que a adsorção é mais eficiente. Como pode ser observado no gráfico, para as demais condições, as capacidades de adsorção do material alternam suas posições, sendo em alguns casos são bastante equivalentes entre si, considerando os desvios em relação à média. Desse modo, para uma possível aplicabilidade fora da escala laboratorial, é necessário avaliar as condições do ambiente onde será realizada a extração e, partindo disto, optar pela condição que melhor se adapta em cada caso.

Analisando a [Figura 4.18b](#), observa-se que os potenciais eletrocinéticos têm perfil semelhante ao da respectiva isoterma variando, em magnitude, de acordo com o pH e a quantidade adsorvida. As três isotermas obtidas em pH 7 apresentam apenas valores de potencial positivos, sendo mais positivos na condição de força iônica maior, que é aquela em que o adsorvente se mostra capaz de adsorver quantidade significativamente maior de Asp, pelo menos até onde pôde ser avaliada. Esse comportamento já foi explicado em termos do aumento no tamanho dos agregados, observados na presença de NaCl. Potenciais negativos são observados nas curvas obtidas em pH 10, onde a densidade de carga negativa é maior e, apesar das adsorções serem menos eficientes que em pH 7, a quantidade adsorvida é suficiente para neutralizar as cargas residuais na superfície do HDL.

A [Figura 4.19](#) mostra a variação do pH com a concentração do adsorvato adicionada nas condições estabelecidas.

Figura 4.19: Variação do pH em função da adsorção de Asp em Mg-Al-CO₃ - HDL em várias condições.

Nesta figura é possível observar que os perfis das curvas são muito semelhantes em todos os casos, apresentando valores próximos para cada valor de pH avaliado. Isso sugere que estas variações são dependentes do tipo de alterações provocadas na solução quando o adsorvente é colocado em contato com a mesma.

Os parâmetros como tamanho médio dos cristalitos (obtidos por DRXP), ASE, porosidade e eficiência são apresentados na [Tabela IV.15](#). Analisando a tabela é possível notar grandes modificações nos materiais adsorvidos, em função das variáveis estudadas. Nota-se ainda o aumento na eficiência do processo de adsorção causado pelo aumento na força iônica das soluções, bem como a diminuição desta, provocada pelo aumento no pH e na temperatura do experimento.

Tabela IV.15: Parâmetros gerais observados para o HDL adsorvido com Asp em várias condições.

Amostra	Tamanho Médio dos Cristalitos (Å)	ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume Total de Poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio dos Poros (Å)	Eficiência (%)
HDL puro	507,9	34,5	0,127	147,4	-
298 K; pH 7	597,5	38,1	0,117	122,6	13,2
310 K; pH 7	690,8	40,9	0,170	166,3	5,5
298 K; pH 7; FI 0,1M	655,6	41,0	0,163	159,6	16,6
298 K; pH 10	690,8	40,8	0,246	241,1	4,8
310 K; pH 10	690,8	41,6	0,222	213,2	2,7
298 K; pH 10; FI 0,1M	655,6	43,1	0,108	100,4	12,0

IV.2.2 - Adsorção de Ácido L-Glutâmico:

Efeito da Temperatura, pH e Força Iônica

O estudo da adsorção do ácido L-glutâmico no HDL sem calcinar apresentou características importantes em relação às variáveis envolvidas, tendo um comportamento bastante semelhante ao observado para o ácido L-aspártico. Assim como feito com a discussão do Asp, os resultados obtidos aqui serão mostrados na forma de isotermas de adsorção e discutidos detalhadamente, sendo ao final desta seção, comparados os resultados obtidos em todas as condições utilizadas.

IV.2.2.1 - Influência da Temperatura e do pH

A influência da temperatura e do pH na adsorção do ácido glutâmico foi avaliada do mesmo modo que o Asp: duas temperaturas diferentes em cada um dos dois valores de pH escolhidos. Os resultados obtidos são apresentados na [Figura 4.20](#).

Figura 4.20: Isotermas de adsorção de Glu a 298 e 310 K. (a) pH 7; b) pH 10.

De acordo com a classificação de Giles⁽⁷⁸⁾, as isothermas obtidas são todas do tipo L, subgrupo 2. Comparando os gráficos, observa-se um comportamento semelhante nos dois valores de pH utilizados: o aumento da temperatura não interfere na quantidade adsorvida até o ponto onde se observa o início do patamar de adsorção a 310 K. A partir desse ponto, a adsorção passa a ser mais eficiente na temperatura menor. Analisando a figura é possível determinar que o aumento na temperatura causa uma redução de aproximadamente 1,2 e 1,3% na quantidade máxima adsorvida em pH 7 e 10 respectivamente. Esse comportamento, assim como o observado para o Asp (*Seção IV.2.1.1*), pode ser explicado termodinamicamente com base na variação de entropia do sistema.

O aumento do pH de 7 para 10 causou uma redução de 4,2 e 4,3% na quantidade adsorvida a 298 e 310 K, respectivamente. A menor adsorção observada em pH mais alto, como já explicado para o Asp, é reflexo da diferença de carga do aminoácido (aumenta com o pH) e do efeito causado na superfície do HDL (a carga residual positiva diminui com o pH). Esse efeito é observado nas quatro isothermas onde se pode notar que a concentração de equilíbrio onde se observa o início do patamar é, em pH 10, aproximadamente a metade daquela em pH 7. Além disso, em pH maior, a molécula de Glu pode ser adsorvida em duas conformações distintas: perpendicular ao plano das lamelas, como ocorre em pH 7, e paralelo a este, quando a molécula é adsorvida pelas duas extremidades carregadas, ocupando dois sítios do adsorvente, como já discutido para o Asp.

As curvas de variação do potencial eletrocinético em função da temperatura e do pH na adsorção de Glu, são mostradas na *Figura 4.21*.

Figura 4.21: Potencial Eletrocinético relativo à adsorção de Glu a 298 e 310 K. a) pH 7; b) pH 10.

Os perfis das curvas de potencial eletrocinético relativo à adsorção de Glu no adsorvente são semelhantes nos dois casos. Em pH 7 as duas curvas começam em valores próximos de 28 e 35 mV (298 e 310 K respectivamente), e decrescem com o aumento da concentração de Glu adicionada, até valores da ordem de 6 mV. Neste caso, valores negativos não foram obtidos, pelo fato da saturação dos sítios de adsorção não ter sido alcançada, apesar dos resultados indicarem esta tendência. Em pH 10, as curvas se iniciam em valores próximos de 36 e 40 mV (298 e 310 K), decrescendo até valores que convergem em torno de -10 mV, indicando uma maior saturação dos sítios de adsorção disponíveis, pela observação de potenciais negativos.

As medidas de pH realizadas nas soluções sobrenadante obtidas após o contato com o adsorvente são mostradas na *Figura 4.22*.

Figura 4.22: Variação do pH referente à adsorção de Glu a 298 e 310 K. a) pH 7; b) pH 10.

A variação do pH na adsorção do Glu é bastante semelhante àquela observada para a adsorção do Asp, apresentando inicialmente, em pH 7, valores mais altos (entre 7,8 e 8,6) e em pH 10, valores mais baixos (entre 8,0 e 10,0). Esse comportamento observado tem a mesma explicação dada para o Asp: a solubilização de parte do HDL em pH 7 e a competição, em concentrações mais baixas, entre OH^- e Glu^{2-} pelos sítios de adsorção do HDL, em pH 10.

A análise por DRXP de amostras na região do platô foi comparada com o adsorvente puro e é apresentada na *Figura 4.23*. Os difratogramas indicam que não houve substituição do ânion interlamelar pelo aminoácido, visto que o espaçamento basal permaneceu constante com $d = 7,61 \text{ \AA}$ para todas as amostras. Assim como o Asp a adsorção de Glu pode ocorrer na superfície, através de pontos diferentes na molécula ou em posições diferentes em relação

ao adsorvente de acordo com a carga do aminoácido em função do pH (esquemas (i) e (ii) da Figura 4.23).

Figura 4.23: Esq.: DRXP para o HDL adsorvido com Glu em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10. Dir.: Esquema da adsorção de Glu: i) em pH 7 e ii) em pH 10

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado e os valores encontrados são mostrados na Tabela IV.16. Os resultados obtidos concordam com o que foi observado nas isotermas: em pH 10, as duas curvas apresentam patamar de adsorção bem definido e o tamanho médio dos cristalitos é constante e maior que o do adsorvente puro; em pH 7, as isotermas quase alcançam a saturação do adsorvente, porém esta ainda não está completamente definida. O fato de os cristalitos obtidos em pH 7 a 310K serem maiores que todos os demais pode ser atribuído à quantidade adsorvida ter sido alta em quase toda isoterma, nessa temperatura. O tipo de agregados formados pelo composto HDL/Glu nestas condições pode ter favorecido o ordenamento das camadas, resultando em cristalitos maiores.

Tabela IV.16: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a temperatura.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
298 K; pH 7	655,6
310 K; pH 7	896,4
298 K; pH 10	690,7
310 K; pH 10	690,7

Os espectros de IV-TF obtidos para estas amostras são apresentados na [Figura 4.24](#).

Figura 4.24: Espectros de IV-TF para o HDL adsorvido com Glu em diferentes condições.
a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7; c) adsorvido a 310 K em pH 7; d) adsorvido a 298 K em pH 10; e) adsorvido a 310 K em pH 10.

Os espectros obtidos mostram bandas características que confirmam a presença do Glu no material adsorvido. Como Glu e Asp apresentam os mesmos grupos funcionais, os espectros aqui obtidos são praticamente idênticos àqueles observados na adsorção de Asp: entre 3600 e 3000 cm^{-1} os estiramentos do grupo O-H; em 3030 e 2900 cm^{-1} referente às ligações N-H e C-H respectivamente; em 1590 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico das ligações N-H e C=O; e os modos de vibração do reticulado (ligações M-O e O-M-O), na região abaixo de 900 cm^{-1} .

Foi calculada também a eficiência da adsorção variando o pH e a temperatura. Os resultados são apresentados na [Tabela IV.17](#).

Tabela IV.17: Dados sobre a quantidade máxima de Glu adsorvida pelo HDL variando o pH e a temperatura.

pH	Temperatura (K)	Adsorção Máxima (mol.g^{-1})	Eficiência (%)
7	298	$3,19 \times 10^{-3}$	9,0
7	310	$3,19 \times 10^{-3}$	7,8
10	298	$3,08 \times 10^{-3}$	4,8
10	310	$3,08 \times 10^{-3}$	3,5

Estes resultados mostram que o aumento na temperatura de 298 para 310 K causa uma redução na quantidade máxima adsorvida de 1,2% (1,1 vezes) em pH 7 e 1,3% (1,4 vezes) em

pH 10, enquanto que um incremento no pH de 7 para 10 causa uma redução de 4,2% (1,9 vezes) à 298 K e 4,3% (2,2 vezes) à 310 K nesta quantidade.

A taxa de extração de Glu pelo HDL para os dois valores de temperatura e de pH foi calculada e os resultados encontram-se na *Tabela IV.18*.

Tabela IV.18: Taxa de extração de Glu variando o pH e a temperatura.

	pH 7					pH 10			
	298 K		310 K			298 K		310 K	
[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0,0	0	0	0,0	0	0,0
1,06E-04	2,51E-05	23,7	2,55E-05	24,1	1,05E-04	3,01E-05	28,8	1,46E-05	14,0
3,99E-04	7,23E-05	18,1	8,45E-05	21,2	4,26E-04	8,67E-05	20,4	7,48E-05	17,6
6,98E-04	1,16E-04	16,6	1,40E-04	20,1	7,34E-04	1,64E-04	22,3	1,11E-04	15,1
9,92E-04	1,36E-04	13,7	1,68E-04	17,0	1,04E-03	1,24E-04	11,9	1,30E-04	12,5
3,50E-03	4,19E-04	11,9	4,36E-04	12,4	4,24E-03	3,20E-04	7,6	4,13E-04	9,8
7,26E-03	6,35E-04	8,8	9,31E-04	12,8	7,37E-03	5,19E-04	7,0	6,59E-04	8,9
1,06E-02	1,02E-03	9,6	1,11E-03	10,5	1,06E-02	8,22E-04	7,8	9,73E-04	9,2
1,58E-02	1,35E-03	8,6	1,49E-03	9,4	1,58E-02	1,24E-03	7,9	1,24E-03	7,8
2,26E-02	2,30E-03	10,2	2,35E-03	10,4	2,09E-02	1,54E-03	7,4	1,49E-03	7,1
2,62E-02	2,68E-03	10,2	2,75E-03	10,5	2,62E-02	1,99E-03	7,6	1,60E-03	6,1
3,25E-02	3,12E-03	9,6	3,36E-03	10,3	3,14E-02	2,49E-03	7,9	1,84E-03	5,9
3,78E-02	3,87E-03	10,2	3,95E-03	10,4	3,59E-02	2,53E-03	7,1	1,89E-03	5,3
4,27E-02	4,47E-03	10,5	4,59E-03	10,8	4,19E-02	2,83E-03	6,8	1,94E-03	4,6
4,77E-02	5,40E-03	11,3	4,62E-03	9,7	4,71E-02	2,89E-03	6,1	2,09E-03	4,4
5,14E-02	5,48E-03	10,7	4,76E-03	9,3	5,21E-02	3,15E-03	6,1	2,17E-03	4,2
6,37E-02	5,76E-03	9,1	4,95E-03	7,8	6,16E-02	2,95E-03	4,8	2,13E-03	3,5

Analisando a tabela, nota-se que em pH 7, a quantidade de Glu adsorvida a 310 K é discretamente maior em quase toda a isoterma, havendo uma inversão somente nos últimos pontos da curva. Em pH 10 ocorre comportamento semelhante, entretanto o efeito da temperatura é observado em concentrações bem mais baixas.

Mudanças na ASE e na porosidade foram observadas no material adsorvido com Glu, e os resultados são mostrados na *Tabela IV.19*.

Tabela IV.19: ASE e porosidade para o MgAlCO₃-HDL adsorvido com Glu variando o pH e a temperatura.

Amostra	ASE (m ² .g ⁻¹)	Volume Total (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
298 K; pH 7	41,6	0,110	105,4
310 K; pH 7	40,0	0,170	170,0
298 K; pH 10	1,6	0,006	151,1
310 K; pH 10	2,3	0,009	163,1

Analisando a tabela, nota-se que, em pH 7 o material adsorvido apresenta uma ASE maior do que aquela obtida para o HDL puro. O diâmetro médio e o volume total dos poros aumentam discretamente a 298 K e são ligeiramente menores a 310 K. Isso se deve ao fato de que na temperatura maior, a saturação do adsorvente está mais bem definida do que na

temperatura menor. Desse modo, a nova superfície HDL/Glu formada contribui aumentando (310 K) ou diminuindo (298 K) a porosidade global na superfície da amostra. Em pH 10, nos dois casos, a ASE e o volume total dos poros observados são muito menores do que aqueles obtidos para o HDL puro. Entretanto, o diâmetro médio é ligeiramente maior. Isso ocorre, pois nestes experimentos, a superfície do HDL encontra-se praticamente saturada com o adsorvato, de modo que a disposição das moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente forma agregados compactos que minimizam a área superficial disponível e os poucos poros restantes apresentam um diâmetro maior.

A *Figura 4.25* mostra as imagens de MEV obtidas para os materiais mencionados. Elas apresentam alterações que concordam com essa hipótese. A morfologia do HDL após o contato com o Glu, quando comparada às imagens obtidas para o HDL puro (*Figura 4.5*), apresenta diferenças significativas na morfologia dos produtos de adsorção. Foi observado, em todos os casos, o surgimento de agregados em toda extensão da superfície, sendo estes mais pronunciados em pH 10 e nos sólidos obtidos a 310 K.

Figura 4.25: Imagens topográficas de MEV para o MgAlCO_3 – HDL adsorvido com Glu. a) pH 7, 298 K (5.000 x); b) pH 7, 310 K (5.000 x); c) pH 10, 298 K (5.000 x); d) pH 10, 310 K (5.000 x) .

Os resultados obtidos por análise de EDX para a razão M^{II}/M^{III} para o material adsorvido com Glu são apresentados na *Tabela IV.20*.

Tabela IV.20: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a temperatura.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
pH 7; 298 K	2,27	2,21	2,24 : 1
pH 7; 310 K	2,21	2,15	2,18 : 1
pH 10; 298 K	2,07	2,12	2,10 : 1
pH 10; 310 K	2,24	2,18	2,21 : 1

Estes resultados mostram uma concordância boa entre si, bem como com os resultados obtidos para o HDL puro e adsorvido com Asp, utilizando a mesma técnica.

IV.2.2.2 – Influência da Força Iônica e do pH

O efeito da alteração da força iônica por meio da adição de um sal neutro (NaCl) na adsorção do Glu foi verificado nos dois valores de pHs estabelecidos (7 e 10), na temperatura de 298 K. Os resultados são apresentados nas isotermas da *Figura 4.26*.

Figura 4.26: Isotermas de adsorção de Glu à 298 K, com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.

Segundo a classificação proposta por Giles⁽⁷⁸⁾, as isotermas obtidas em força iônica maior são da classe S, subgrupo 1. As isotermas obtidas sem alteração da força iônica já foram discutidas na *Seção IV.2.2.1*.

As isotermas obtidas na presença de NaCl mostraram um perfil interessante. Nos dois valores de pH, as isotermas apresentam comportamentos distintos conforme aumenta a concentração do adsorvato. Em pH 7, inicialmente a quantidade adsorvida é aproximadamente igual àquela observada sem adição de NaCl; com o aumento da

concentração de Glu, observa-se uma diminuição da quantidade adsorvida e no último ponto observa-se um “salto” nesta quantidade, sugerindo que a partir daí a adsorção seria maior nesta condição. Em pH 10 observa-se esse mesmo perfil, no entanto, a quantidade adsorvida é aproximadamente o dobro daquela em pH 7 e os intervalos são menores: tem-se inicialmente a quantidade adsorvida aproximadamente igual àquela sem a adição do sal, seguida de uma ligeira queda que se confunde com o erro em relação à média, observando-se em seguida o ponto onde ocorre o “salto”, a partir do qual a quantidade adsorvida aumenta abruptamente, para maior valor de força iônica. De maneira geral o aumento da adsorção com aumento da força iônica pode ser explicado através da diminuição da repulsão entre as moléculas do Glu na superfície do HDL, permitindo a formação de um agregado mais compacto. Espera-se que este efeito seja mais pronunciado para maiores quantidades de material adsorvido. Isto é válido considerando que a adsorção ocorre sem a formação de bicamada de material adsorvido. No caso da adsorção em pH 10 com adição de NaCl existe a possibilidade do Glu estar sendo adsorvido com a formação de uma bicamada do adsorvato enquanto a superfície do adsorvente é preenchida, com moléculas de Glu orientadas conforme indicado no esquema (ii) da *Figura 4.23*. Quando se examina mais detalhadamente a *Figura 4.26b*: no intervalo de concentração de equilíbrio entre 0 e aproximadamente $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, a isoterma obtida em força iônica maior apresenta um comportamento semelhante ao dos experimentos sem adição de NaCl, ou seja, não há aumento da adsorção devido a presença do sal, sendo a quantidade adsorvida igual àquela observada para a adsorção sem NaCl, que por sua vez atinge um patamar com quantidade adsorvida que é aproximadamente a metade daquela obtida em pH 7 sem alteração da força iônica; a partir daí, tem-se a adsorção em bicamada do adsorvato, devido ao efeito hidrofóbico da molécula de Glu. Com a adsorção em bicamada a quantidade adsorvida segue aumentando quando mais Glu é adicionado, sem se observar a formação de um platô de adsorção. Em pH 7, os resultados mostrados na *Figura 4.26a* sugerem que este mesmo comportamento ocorre. No entanto, a escala é diferente pois neste pH a densidade de carga negativa no Glu é menor, enquanto a superfície do HDL apresenta maior densidade de carga positiva. Isso faz com que a formação da bicamada seja deslocada para concentrações maiores e a etapa onde este processo é predominante não seja completamente definida no intervalo avaliado. Além disso, em pH 10, como já mencionado, a molécula de Glu pode ser adsorvida em duas conformações diferentes no adsorvente cujo arranjo dessas duas possibilidades, leva a um aumento de entropia na fase adsorvida, o que deve causar um aumento na adsorção, além do aumento da força iônica permitir a formação de um agregado mais compacto.

A variação do potencial eletrocinético em função da força iônica e do pH para a adsorção do Glu são apresentadas na [Figura 4.27](#).

Figura 4.27: Potencial Eletrocinético relativo à adsorção de Glu a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.

O perfil das curvas de potencial eletrocinético é bastante semelhante. Em pH 7 ([Figura 4.27a](#)), as curvas começam em valores próximos de 28 mV, decrescendo, com o aumento da concentração de Glu adicionada, até valores da ordem de 6 mV, para as isotermas obtidas com e sem adição de NaCl. Em pH 10 ([Figura 4.27b](#)), as curvas se iniciam em valores próximos de 28 e 36 mV, que diminuem até valores da ordem de -13 mV. Nos dois casos os perfis concordam com o que foi observado nas isotermas. Em pH 7, os potenciais eletrocinéticos são mais positivos para a isoterma na presença do sal, pois a adsorção é menor neste caso. Em pH 10, os potenciais são mais negativos devido à quantidade maior de Glu adsorvida. O fato de o potencial eletrocinético variar pouco em relação ao seu equivalente sem NaCl em pH 10, como já explicado para o Asp, pode ser atribuído ao fato de o sal promover um aumento no tamanho das partículas, devido à formação de agregados muito grandes que decantam rapidamente na suspensão, fazendo com que os resultados das medidas potencial eletrocinético não considere o potencial destas partículas na leitura, em concentrações mais altas do adsorvato.

A variação do pH com a concentração de Glu adicionada, obtida a partir das soluções sobrenadante, é mostrada na [Figura 4.28](#). Os resultados obtidos na variação do pH com a adsorção de Glu em força iônica maior são muito semelhantes àqueles observados sem adição de NaCl. Estes resultados, assim como os outros, são explicados em termos da solubilização do HDL (aumento observado em pH 7) e competição, pelos sítios de adsorção do HDL em concentrações baixas, entre OH⁻ e Glu²⁻ (diminuição em pH 10).

Figura 4.28: Variação do pH referente à adsorção de Glu a 298 K com e sem adição de NaCl. a) pH 7; b) pH 10.

Os últimos pontos das isotermas apresentadas na [Figura 4.26](#) foram submetidos à análise por DRXP e IV-TF e os resultados são mostrados na [Figura 4.29](#).

Figura 4.29: Esq.: DRXP; Dir.: IV-TF para o HDL adsorvido com Glu em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K em pH 7 com adição de NaCl; c) adsorvido a 298 K em pH 10 com adição de NaCl.

Os difratogramas indicam a permanência do ânion CO₃²⁻ no domínio interlamelar, com espaçamento basal constante $d = 7,61 \text{ \AA}$ e a adsorção do Glu na superfície como mostra os esquemas da [Figura 4.23](#). Os espectros de IV-TF obtidos apresentam as bandas características

da presença do aminoácido, já mencionadas anteriormente. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado e os valores obtidos são mostrados na *Tabela IV.21*.

Tabela IV.21: *Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a força iônica.*

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
pH 7	655,6
pH 7; FI 0,1M	655,6
pH 10	690,7
pH 10; FI 0,1M	690,6

Estes resultados apresentam uma boa correlação com as isotermas. Em pH 7, nos dois casos, a quantidade máxima adsorvida é bastante próxima e a organização promovida pela adsorção do Glu é praticamente a mesma, produzindo um tamanho médio de cristalito igual. Em pH 10, a quantidade adsorvida é menor, entretanto, o patamar de adsorção já foi atingido, de modo que o tamanho médio dos cristalitos é maior que em pH 7. Em pH 10, com adição de NaCl, o patamar de adsorção não foi alcançado, mas a quantidade adsorvida é alta o bastante para promover o aumento no ordenamento das lamelas e, conseqüentemente dos cristalitos, sugerindo que na região do platô, esse valor possa ser ainda maior.

A eficiência da adsorção do Glu em diferentes condições de força iônica foi calculada e os resultados encontram-se na *Tabela IV.22*.

Tabela IV.22: *Quantidade máxima de Glu adsorvida pelo HDL a 298 K variando o pH e a força iônica.*

pH	0,1 M (NaCl)	Adsorção Máxima (mol.g ⁻¹)	Eficiência (%)
7	-	3,19 x10 ⁻³	9,0
7	sim	2,88 x10 ⁻³	10,2
10	-	3,08 x10 ⁻³	4,8
10	sim	2,91 x10 ⁻³	23,4

Os resultados mostram que um aumento na força iônica da solução causa um aumento na quantidade máxima adsorvida de 1,2% (1,1 vezes) em pH 7 e 18,6% (4,9 vezes) em pH 10. O aumento no pH de 7 para 10 causou um aumento de 13,2% (2,3 vezes) na quantidade máxima adsorvida.

A taxa de extração dos experimentos é detalhada na *Tabela IV.23*. Analisando a tabela verificam-se, nos dois casos, que a taxa de extração, inicialmente, é bastante semelhante àquela obtida em força iônica menor, decrescendo até um valor mínimo a partir do qual ocorre um rápido aumento na extração, onde esta passa a superar a adsorção sem adição de sal.

Tabela IV.23: Taxa de extração de Glu variando o pH e a força iônica.

Sem adição de NaCl					
pH 7			pH 10		
[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0	0,0
1,06E-04	2,51E-05	23,7	1,05E-04	3,01E-05	28,8
3,99E-04	7,23E-05	18,1	4,26E-04	8,67E-05	20,4
6,98E-04	1,16E-04	16,6	7,34E-04	1,64E-04	22,3
9,92E-04	1,36E-04	13,7	1,04E-03	1,24E-04	11,9
3,50E-03	4,19E-04	11,9	4,24E-03	3,20E-04	7,6
7,26E-03	6,35E-04	8,8	7,37E-03	5,19E-04	7,0
1,06E-02	1,02E-03	9,6	1,06E-02	8,22E-04	7,8
1,58E-02	1,35E-03	8,6	1,58E-02	1,24E-03	7,9
2,26E-02	2,30E-03	10,2	2,09E-02	1,54E-03	7,4
2,62E-02	2,68E-03	10,2	2,62E-02	1,99E-03	7,6
3,25E-02	3,12E-03	9,6	3,14E-02	2,49E-03	7,9
3,78E-02	3,87E-03	10,2	3,59E-02	2,53E-03	7,1
4,27E-02	4,47E-03	10,5	4,19E-02	2,83E-03	6,8
4,77E-02	5,40E-03	11,3	4,71E-02	2,89E-03	6,1
5,14E-02	5,48E-03	10,7	5,21E-02	3,15E-03	6,1
6,37E-02	5,76E-03	9,1	6,16E-02	2,95E-03	4,8
Com adição de NaCl					
pH 7			pH 10		
[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0	0,0
9,92E-05	2,54E-05	25,6	1,07E-04	1,60E-05	15,0
3,99E-04	8,96E-05	22,4	3,81E-04	2,72E-05	7,1
6,90E-04	1,42E-04	20,6	6,57E-04	1,48E-04	22,5
9,82E-04	1,65E-04	16,8	9,37E-04	1,53E-04	16,3
3,96E-03	4,31E-04	10,9	3,81E-03	3,84E-04	10,1
6,81E-03	5,30E-04	7,8	6,55E-03	5,45E-04	8,3
1,00E-02	4,76E-04	4,8	9,60E-03	6,09E-04	6,3
1,45E-02	7,74E-04	5,3	1,42E-02	5,38E-04	3,8
1,97E-02	1,03E-03	5,2	1,85E-02	1,01E-03	5,4
2,43E-02	1,01E-03	4,2	2,25E-02	1,01E-03	4,5
2,77E-02	1,49E-03	5,4	2,89E-02	3,19E-03	11,0
3,31E-02	1,89E-03	5,7	3,43E-02	5,44E-03	15,9
3,75E-02	2,32E-03	6,2	3,94E-02	7,39E-03	18,7
4,29E-02	2,69E-03	6,3	4,45E-02	8,43E-03	18,9
4,75E-02	3,40E-03	7,2	5,16E-02	1,16E-02	22,6
5,77E-02	5,86E-03	10,1	5,82E-02	1,36E-02	23,4

As alterações observadas na ASE e na porosidade do material adsorvido com Glu em força iônica maior são apresentadas na *Tabela IV.24*.

Tabela IV.24: ASE e porosidade para o MgAlCO₃-HDL adsorvido com Glu em função do pH e da força iônica.

Amostra	ASE (m ² .g ⁻¹)	Volume Total (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
pH 7	41,6	0,110	105,4
pH 7; FI 0,1 M	45,1	0,134	118,9
pH 10	1,6	0,006	151,1
pH 10; FI 0,1 M	42,7	0,220	205,9

Analisando a tabela, nota-se que, em pH 7 o material adsorvido em força iônica maior apresenta uma ASE maior do que aquela obtida para o HDL puro ou para o material adsorvido sem adição de NaCl. O diâmetro médio é ligeiramente menor e o volume total dos poros, discretamente maior. Em pH 10 sem NaCl, a ASE e o volume total dos poros observados são muito menores e o diâmetro médio é ligeiramente maior como já explicado (*Seção IV.2.2.1*). A adição do sal neste pH causa um aumento na ASE, no diâmetro médio e no volume total dos poros. Isso se deve à natureza da adsorção neste caso. Como as moléculas de Glu podem ser adsorvidas em duas orientações distintas (esquemas da *Figura 4.23*), e também adsorvem formando uma bicamada na superfície do HDL, a disposição das moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente deve contribuir para o aumento da área superficial.

As imagens topográficas para o HDL adsorvido com Glu em força iônica maior são mostradas na *Figura 4.30*.

Figura 4.30: Imagens topográficas de MEV para o MgAlCO_3 - HDL adsorvido com Glu a 298 K em presença de NaCl: a) pH 7, 298 K (10.000 x); b) pH 10, (10.000 x).

As imagens mostram diferenças morfológicas significativas em relação às obtidas para o HDL puro (*Figura 4.5*). Comparando-as com aquelas obtidas para o material adsorvido sem adição de NaCl (*Figura 4.25*), observa-se um aumento no número e no tamanho dos agregados na superfície do material, sendo estes mais pronunciados no material adsorvido em pH 10. Estes resultados estão de acordo com as respectivas isotermas e as medidas de ASE e porosidade.

Os resultados obtidos por análise de EDX para estas amostras encontram-se na *Tabela IV.25*. Estes resultados, da mesma forma que os demais obtidos por esta técnica apresentam boa concordância entre si.

Tabela IV.25: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL adsorvido com Glu variando o pH e a força iônica.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
pH 7; FI 0,1M	2,45	2,22	2,34
pH 7; FI 0,1M	2,11	2,17	2,14

IV.2.2.3 – Comparação Entre as Isotermas

Nesta seção, assim como feito para o Asp, apresentamos uma comparação geral entre todos os resultados obtidos na adsorção de Glu, em todas as condições estudadas. A [Figura 4.31](#) mostra as isotermas de adsorção e a variação do potencial eletrocinético obtidas nas diferentes condições utilizadas.

Figura 4.31: a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético para a adsorção de Glu em Mg-Al-CO₃ – HDL em várias condições.

Analisando as curvas da [Figura 4.31a](#), é possível comparar os resultados obtidos nas diferentes condições de adsorção, em função da concentração de Glu no equilíbrio. No intervalo entre 0 e 0,02 mol dm⁻³, a condição mais favorável para a adsorção é 310 K em pH 7, embora esta vantagem seja pequena, considerando os desvios em relação ao valor médio; acima de 0,02 mol dm⁻³, tem-se a condição de adsorção a 298 K em pH 10 com adição de 0,1 mol dm⁻³ de NaCl como mais eficiente para a adsorção do Glu. A figura mostra que a capacidade de adsorção nas demais condições, também variam com o aumento da concentração de Glu, de modo que sua aplicabilidade depende das condições do ambiente no qual será realizada a extração. A variação do potencial eletrocinético ([Figura 4.31b](#)), apresenta perfil semelhante ao da respectiva isoterma variando em magnitude, conforme a quantidade adsorvida em cada caso. As isotermas obtidas em pH 7 apresentam sempre

valores de potencial positivos, sendo estes valores bastante próximos entre si. Em pH 10, as curvas obtidas apresentam valores negativos para o potencial eletrocinético, sendo ligeiramente mais negativo na condição de força iônica maior. Como já explicado anteriormente, isso se deve às diferentes densidades de carga no aminoácido e na superfície do HDL no valor de pH em cada caso, que faz com que a quantidade adsorvida nestas condições seja suficiente para neutralizar as cargas residuais da superfície do adsorvente. O fato do potencial eletrocinético, embora assuma valores negativos, não ser muito diferente apesar do aumento na quantidade adsorvida em pH 10, é atribuído à influência do NaCl no tamanho dos agregados, que prejudica a determinação exata do potencial da superfície adsorvida.

A [Figura 4.32](#) apresenta a variação do pH com a concentração do adsorvato adicionada nas condições estabelecidas.

Figura 4.32: Variação do pH em função da adsorção de Glu em $Mg-Al-CO_3$ – HDL em várias condições.

Nesta figura observam-se perfis idênticos e valores de pH no equilíbrio muito próximos nas condições avaliadas, sugerindo que as alterações observadas no pH das soluções do adsorvato após o contato com o adsorvente são dependentes da solubilização do HDL na solução do aminoácido (pH 7) e da competição entre íons OH^- e as moléculas do aminoácido (pH 10), como já dito anteriormente.

Parâmetros como tamanho médio dos cristalitos (obtidos por DRXP), ASE, porosidade e eficiência observados na adsorção de Glu são apresentados na [Tabela IV.26](#). Nesta tabela são observadas muitas diferenças para as variáveis estudadas. Assim como observado para o Asp, tem-se um aumento na eficiência do processo de adsorção causado pelo aumento na força iônica da solução, principalmente em 310 K. O aumento no pH diminui a eficiência da adsorção, exceto quando o NaCl é adicionado, devido ao tipo de arranjo das moléculas de

Glu que pode ser formado e à formação de uma bicamada do adsorvato na superfície do adsorvente.

Tabela IV.26: Parâmetros gerais observados para o HDL adsorvido com Glu em várias condições.

Amostra	Tamanho Médio dos Cristalitos (Å)	ASE ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume Total de Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio dos Poros (Å)	Eficiência (%)
HDL puro	507,9	34,5	0,127	147,4	-
298 K; pH 7	655,6	41,6	0,110	105,4	9,0
310 K; pH 7	896,4	40,0	0,170	170,0	7,8
298 K; pH 7; FI 0,1M	655,6	45,1	0,134	118,9	10,2
298 K; pH 10	690,7	1,6	0,006	151,1	4,8
310 K; pH 10	690,7	2,3	0,009	163,1	3,5
298 K; pH 10; FI 0,1M	690,6	42,7	0,220	205,9	23,4

IV.2.3 – Adsorção de L-Fenilalanina:

Efeito da Temperatura e Força Iônica

O estudo da adsorção da L-fenilalanina no HDL preparado apresentou características importantes nas diferentes condições envolvidas. Os resultados obtidos, assim como feito para os demais, são mostrados na forma de isotermas de adsorção, entretanto, como aqui não foi avaliada a influência do pH, pois o aminoácido possui apenas uma forma com carga negativa, os resultados são discutidos em uma única seção, verificando as variáveis de temperatura e força iônica

O efeito da temperatura e da força iônica na adsorção da Fenilalanina foi avaliado em pH 10, onde o aminoácido encontra-se na forma com densidade de carga negativa (-1), nas condições propostas na *Seção III.2.4.1*. Os resultados obtidos são apresentados na *Figura 4.33*.

Figura 4.33: Adsorção de Phe variando a temperatura e a força iônica.

a) Isotherma; b) Potencial eletrocinético.

A *Figura 4.33a* mostra as isotermas obtidas para a adsorção de Phe. Segundo a classificação de Giles⁽⁷⁸⁾, as isotermas obtidas sem adição de NaCl são do tipo S, subgrupo 2 e a isoterma obtida com adição de NaCl é do tipo S subgrupo 1. Comparando as isotermas observa-se que nos experimentos realizados sem o aumento da força iônica, a adsorção é praticamente igual, considerando os desvios em relação à média das medidas, para concentrações de equilíbrio entre 0 e 0,13 mol dm⁻³; a partir daí, o aumento da temperatura causa uma diminuição na adsorção. Além disso, as duas isotermas indicam uma tendência ao início da fase de saturação dos sítios do adsorvente. Na região do patamar observa-se uma redução de 2,6% na quantidade máxima adsorvida para a temperatura mais alta. O aumento da força iônica diminuiu a adsorção de Phe, na faixa de concentração avaliada. No entanto não se observa a formação do patamar de adsorção, o que pode significar que para maiores concentrações do aminoácido poderia haver um aumento da adsorção com o aumento da força iônica. Foi observada uma redução de 9,2% na quantidade máxima adsorvida, no experimento realizado na presença do sal.

Em todos os casos aqui estudados, a quantidade adsorvida é bastante alta, sendo maior que todas as outras obtidas para o Asp e o Glu. É importante ainda, lembrar que o pH em que estes experimentos foram realizados (pH 10), a superfície do adsorvente (HDL) apresenta densidade de carga positiva bastante baixa (*Figura 4.6*), comparada àquela onde os melhores resultados dos demais aminoácidos foram obtidos.

Esse comportamento é semelhante àquele observado para a adsorção de Glu em presença de NaCl. Inicialmente, a quantidade adsorvida considerando os desvios em relação à média, é aproximadamente a mesma nas três condições; com o aumento da concentração de Phe, observa-se uma diminuição da quantidade adsorvida em força iônica maior, onde a adsorção varia muito pouco no intervalo de concentração entre 0,07 e 0,13 mol dm⁻³. Entre 0,13 e 0,16 mol dm⁻³, tem-se um aumento relativamente grande na adsorção, sugerindo que em concentrações maiores pudesse ocorrer um “salto” na quantidade adsorvida como acontece na adsorção do Glu.

A Phe, além de ser um aminoácido hidrofóbico, o que favorece a adsorção na superfície do HDL, ela pode adsorver formando bicamadas através de interações do tipo π - π entre os anéis aromáticos das moléculas de Phe. Com a possibilidade de adsorção em bicamada associada às interações entre os anéis, a capacidade de adsorção aumenta muito, justificando a elevada quantidade adsorvida, mesmo sem se observar um patamar de adsorção constante.

As curvas de variação do potencial eletrocinético relativo à adsorção de Phe (*Figura 4.33b*) apresentam um perfil compatível com o obtido nas isotermas. As curvas

iniciam em valores de 28, 36 e 24 mV (298 K, 310 K e 298 K +NaCl) e decrescem, com pequenas oscilações, convergindo em valores próximos de 5 mV. Nestes casos não foram observados valores negativos do potencial eletrocinético, pelo fato de nem todos os sítios de adsorção disponíveis nestas condições estarem preenchidos, visto que não se observa patamares de adsorção em nenhuma das condições, sugerindo também que nem toda a carga residual na superfície do adsorvente tenha sido neutralizada.

As medidas de pH realizadas nas soluções sobrenadante obtidas após o contato com o adsorvente são mostradas na *Figura 4.34*.

Figura 4.34: Variação do pH referente à adsorção de Phe variando a temperatura e a força iônica.

Os gráficos obtidos apresentam o mesmo perfil nas três condições avaliadas. Após o equilíbrio de adsorção, o pH observado foi menor do que o inicial, começando em valores próximos de 8,5, sendo incrementado gradualmente até convergir, em todos os casos, no valor inicial ($\sim 10,0$). Este comportamento é bastante semelhante ao observado para o Asp e o Glu que, como dito anteriormente, é resultado da competição entre OH^- e Phe^- , pelos sítios de adsorção do HDL, em concentrações baixas de Phe^- . Conforme a concentração de aminoácido em solução aumenta, o equilíbrio de adsorção é deslocado em favor da adsorção de Phe^- , fazendo com que a diminuição do pH proveniente da adsorção de OH^- seja cada vez menor, até tornar-se insignificante.

Alguns dos últimos pontos das isotermas mostradas na *Figura 4.33a* foram submetidos à análise por DRXP. Os difratogramas obtidos foram comparados com o obtido para o adsorvente puro e são mostrados na *Figura 4.35*. Os difratogramas indicam que a substituição do ânion interlamelar CO_3^{2-} pela Phe não ocorre, devido à manutenção do espaçamento basal $d = 7,61 \text{ \AA}$ para todas as amostras, sugerindo a adsorção na superfície do

HDL. O fato de a quantidade adsorvida ser muito maior do que aquela obtida para Asp e Glu em todas as condições avaliadas, mesmo com o adsorvente tendo uma menor carga residual proveniente do pH, pode ser atribuído ao efeito hidrofóbico e a interações π - π entre os anéis aromáticos do aminoácido, promovendo um ordenamento paralelo entre estes como mostra o esquema da [Figura 4.35](#).

Figura 4.35: Esq.: DRXP para o HDL adsorvido com Phe em diferentes condições. a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K (sem NaCl); c) adsorvido a 310 K (sem NaCl); d) adsorvido a 298 K (com adição de NaCl).
Dir.: Esquema da adsorção de Phe.

O tamanho médio dos cristalitos calculado para o material adsorvido com Phe é mostrado na [Tabela IV.27](#). Estes resultados concordam com o que foi observado nas isotermas. O tamanho dos cristalitos obtidos é maior do que aquele observado para o HDL puro, sendo proporcional à quantidade adsorvida, indicando o efeito ordenador do aminoácido no empilhamento das lamelas pela adsorção deste na superfície do adsorvente. Quanto maior a quantidade adsorvida, mais pronunciado é este efeito e, portanto, maior é o tamanho do médio dos cristalitos observado.

Tabela IV.27: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL adsorvido com Phe variando a temperatura e a força iônica.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
298 K	729,7
310 K	655,7
298 K; FI 0,1 M	597,5

A [Figura 4.36](#) apresenta os espectros de IV-TF obtidos para o HDL antes e após os experimentos de adsorção de Phe.

Figura 4.36: Espectros de IV-TF para o HDL adsorvido com Phe em diferentes condições.
a) HDL puro; b) adsorvido a 298 K; c) adsorvido a 310 K; d) adsorvido a 298 K em $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Analizando a figura nota-se a presença das bandas características do aminoácido no material. A banda acentuada em 1590 cm^{-1} corresponde à sobreposição das bandas referentes aos estiramentos das ligações C=C do anel aromático, N-H (simétrico) e C=O. Em 3030 e 2900 cm^{-1} observam-se discretos picos de absorção correspondentes às ligações N-H e C-H respectivamente. Na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} têm-se os estiramentos referentes ao grupo O-H situado nos vértices dos octaedros que compõem a lamela e da água presente no espaço interlamelar. Na região abaixo de 900 cm^{-1} , correspondem aos modos de vibração do reticulado, atribuído às vibrações das ligações M-O e O-M-O.

Considerando as variações do sistema em função da relação massa/volume de adsorvente e solução, foi calculada a eficiência da adsorção, mostrada na [Tabela IV.28](#).

Tabela IV.28: Dados sobre a quantidade máxima de Phe adsorvida pelo HDL variando a temperatura e a força iônica.

Temperatura (K)	0,1 M (NaCl)	Adsorção Máxima (mol.g^{-1})	Eficiência (%)
298	-	$8,84 \times 10^{-3}$	17,2
310	-	$8,84 \times 10^{-3}$	14,6
298	sim	$8,17 \times 10^{-3}$	7,8

Os resultados mostram que o aumento na temperatura causa uma redução na quantidade máxima adsorvida de $2,6\%$ (1,2 vezes), enquanto que o aumento na força iônica

da solução causa uma redução de 9,4% (2,2 vezes) nesta quantidade. Outro parâmetro também avaliado foi a taxa de extração, apresentada na *Tabela IV.29*.

Tabela IV.29: Taxa de extração de Phe variando a temperatura e a força iônica.

	Sem adição de NaCl				Com adição de NaCl		
	298 K		310 K		298 K		
[Phe] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	[Phe] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0,0	0	0	0,0
6,50E-04	3,74E-05	5,8	2,83E-05	4,4	6,45E-04	2,09E-05	3,2
9,14E-04	4,98E-05	5,4	4,37E-05	4,8	9,51E-04	3,12E-05	3,3
1,21E-03	8,39E-05	6,9	7,03E-05	5,8	1,26E-03	4,02E-05	3,2
6,23E-03	3,51E-04	5,6	3,89E-04	6,2	6,43E-03	8,55E-05	1,3
9,27E-03	2,17E-04	2,3	3,17E-04	3,4	9,50E-03	1,40E-04	1,5
3,35E-02	2,30E-03	6,8	2,47E-03	7,4	3,31E-02	1,14E-03	3,5
4,22E-02	2,43E-03	5,7	1,19E-03	2,8	4,30E-02	1,16E-03	2,7
6,27E-02	2,55E-03	4,1	1,43E-03	2,3	6,29E-02	1,39E-03	2,2
8,41E-02	3,27E-03	3,9	2,74E-03	3,3	8,30E-02	1,65E-03	2,0
1,06E-01	7,13E-03	6,8	6,87E-03	6,5	1,02E-01	3,73E-03	3,6
1,37E-01	1,57E-02	11,4	1,50E-02	11,0	1,33E-01	4,27E-03	3,2
1,44E-01	1,93E-02	13,4	1,76E-02	12,3	1,40E-01	6,64E-03	4,7
1,53E-01	2,10E-02	13,8	2,20E-02	14,4	1,47E-01	8,11E-03	5,5
1,69E-01	2,94E-02	17,4	2,51E-02	14,9	1,53E-01	9,36E-03	6,1
1,73E-01	3,13E-02	18,1	2,70E-02	15,6	1,59E-01	1,21E-02	7,6
1,77E-01	3,04E-02	17,1	2,57E-02	14,5	1,64E-01	1,28E-02	7,8

Analisando a tabela, observa-se que a taxa de extração aumenta proporcionalmente com a concentração de Phe adicionada, sendo a extração a 298 K sem adição de NaCl consideravelmente maior. Alterações na ASE foram observadas após a adsorção e os valores encontrados são mostrados na *Tabela IV.30*.

Tabela IV.30: ASE e porosidade para o MgAlCO₃-HDL adsorvido com Phe variando a temperatura e a força iônica.

Amostra	ASE (m ² .g ⁻¹)	Volume Total (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio (Å)
298 K	46,3	0,130	112,0
310 K	42,8	0,199	185,7
298 K; FI = 0,1 M	43,6	0,274	217,9

Nota-se, pela tabela, o material adsorvido apresenta em todos os casos, ASE, diâmetro médio e volume total de poros maior do que o HDL puro. Esse resultado é reflexo da disposição do adsorvato na superfície do adsorvente. Os agregados formados pelas moléculas de Phe adsorvidos na superfície estão dispostos de uma maneira tal que a nova superfície HDL/Phe torna-se mais porosa.

As imagens topográficas de MEV mostradas na *Figura 4.37*, apresentam grandes diferenças em relação ao material preparado. Em todos os casos, são observados grandes aglomerados na superfície, sendo mais bem organizados a 298 K, indicados pelos poros vistos na superfície. A 310 K, observam-se aglomerados semelhantes, porém com menor

ordenamento na superfície. Na presença de NaCl, os aglomerados são bem menos ordenados do que os anteriores, refletindo o que foi observado nas isotermas.

Figura 4.37: Imagens topográficas de MEV para o MgAlCO_3 – HDL adsorvido com Phe. a) HDL puro (10.000 x); b) 298 K (10.000 x); c) 310 K (10.000 x); d) 298 K; FI 0,1 M (10.000 x) .

Os resultados obtidos por análise de EDX, mostrados na *Tabela IV.31*, concordam bem entre si, assim como os demais, obtidos pela mesma técnica.

Tabela IV.31: Razão $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ para o HDL adsorvido com Phe variando a temperatura e a força iônica.

Amostra	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (1)	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (2)	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ (média)
298 K	1,98	2,39	2,19
310 K	2,42	2,30	2,36
298 K; FI = 0,1 M	2,17	2,49	2,33

IV.3 – Sorção

Os experimentos para avaliar a sorção de Asp, Glu e Phe foram realizados conforme descrito na *Seção III.2.4.1*. O pH das soluções iniciais foi ajustado para 10, de modo que todos os aminoácidos se encontrassem na forma aniônica (carga (-1) para a Phe e (-2) para o Asp e

Glu). A [Figura 4.38](#) mostra uma representação esquemática do processo calcinação/sorção realizado no HDL.

Figura 4.38: Representação esquemática do processo de calcinação/sorção.

Os resultados obtidos experimentalmente referentes à sorção dos aminoácidos serão discutidos nas seções a seguir.

IV.3.1 – Sorção de Ácido L-Aspártico – Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na sorção de Asp no HDL calcinado foi avaliado utilizando-se o método de batelada, conforme descrito na [Seção III.2.4.1](#). Os resultados obtidos são mostrados na [Figura 4.39](#).

Figura 4.39: Sorção de Asp no HDL calcinado a 298 e 310 K. a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético.

As isotermas de sorção apresentadas na [Figura 4.39a](#) podem ser classificadas segundo Giles⁽⁷⁸⁾, na classe L, subgrupo 2. Pelo fato de nestes casos o processo predominante ser a regeneração tendo a adsorção como um processo adicional, a classificação de isotermas de adsorção proposta por Giles tem pouca aplicabilidade. Entretanto, vamos utilizá-la, apenas para verificar o comportamento nestes experimentos.

Analisando as isotermas, verifica-se que o aumento da temperatura implica numa redução da quantidade máxima sorvida pelo material calcinado. Nos primeiros pontos das curvas, entretanto, nota-se que a sorção de Asp pelo material é praticamente a mesma, não

sofrendo influência da temperatura no processo de regeneração. Nestes pontos, a concentração de Asp^{2-} em solução é relativamente baixa de modo que a regeneração do HDL se dá predominantemente pela incorporação dos ânions OH^- no domínio interlamelar. À medida que a concentração de Asp^{2-} aumenta, os ânions OH^- vão sendo deslocados por estes. As curvas de variação do potencial eletrocinético (*Figura 4.39b*) são bastante semelhantes, apresentando, inicialmente, valores de potencial da ordem de 41 e 23 mV (298 e 310 K), que decrescem rapidamente até um valor quase constante de aproximadamente -6 e -3 mV (298 e 310 K). Estes resultados estão de acordo com o perfil das isotermas e com a proposta de substituição do ânion OH^- pelo Asp^{2-} . Este mesmo efeito pode ainda ser melhor visualizado na *Figura 4.40*, que mostra a variação do pH com a concentração de Asp^{2-} no equilíbrio.

Figura 4.40: Variação do pH referente à sorção de Asp a 298 e 310 K.

Analisando a figura, observa-se um comportamento semelhante nas duas temperaturas. Inicialmente, a isoterma começa em valores próximos daquele das soluções iniciais do aminoácido (10,0), aumentando até um valor máximo, em uma concentração que coincide com a aquela onde se inicia o patamar, a partir do qual, ocorre um decréscimo no pH até valores próximos de 11,0. Durante a regeneração do HDL, ocorre a hidrólise da água onde íons H^+ são removidos da solução para a reconstrução da estrutura lamelar, fazendo com que um excesso de ânions OH^- permaneça em solução provocando um aumento no pH. O HDL é reconstituído, incorporando ânions OH^- como responsável pelo espaçamento basal e ânions Asp^{2-} intercalados e adsorvidos na superfície. O pH atinge um valor máximo a partir do qual ocorre a substituição de OH^- por Asp^{2-} no domínio interlamelar, e então o pH decresce levemente. Para este pequeno decréscimo no valor de pH ainda não temos uma explicação plausível.

Os sólidos resultantes destes experimentos foram submetidos a análise por DRXP e os resultados obtidos são mostrados na *Figura 4.41*.

Figura 4.41: Esq.: DRXP para o HDL sorvido com Asp em diferentes pontos da isoterma. a) regenerado em H₂O; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K). Dir.: Esquema da intercalação de Asp.

Comparando os difratogramas apresentados nesta figura com aqueles observados para o HDL puro e calcinado (*Figura 4.1*), muitas diferenças são encontradas. Na *Figura 4.41a*, obtido da regeneração do material calcinado em água, o difratograma é condizente com o de um HDL regenerado com ânions OH⁻, apresentando picos basais característicos, que resultam num valor de $d = 7,55 \text{ \AA}$ e uma elevada organização estrutural.⁽¹⁾ A *Figura 4.41b*, mostra o difratograma obtido para o HDL regenerado com uma concentração baixa de Asp. A única diferença encontrada em relação ao anterior é a intensidade dos picos basais, fato que indica que o material está mais bem ordenado, provavelmente pela adsorção do Asp na superfície do adsorvente. A *Figura 4.41c*, mostra o difratograma obtido para uma amostra da região onde se inicia o patamar de adsorção. É possível observar que a intensidade dos picos referentes às reflexões (003) e (006) é menor que os anteriores, além de apresentarem a sobreposição de uma outra fase, melhor visualizada na *Figura 4.41d* e *4.41e*. Esta outra fase apresenta um espaçamento basal $d = 11,4 \text{ \AA}$, que é muito próximo do reportado na literatura para o Asp ($d = 11,1 \text{ \AA}$).⁽¹⁵⁴⁾

Estes resultados sugerem que em concentrações baixas de Asp, a regeneração do HDL se dá com ânions OH^- preferencialmente intercalados. Quando a concentração de Asp na solução é suficientemente alta, ocorre uma competição entre os ânions Asp^{2-} e OH^- , resultando em HDLs contendo ânions Asp^{2-} e/ou OH^- incorporados no domínio interlamelar. A disposição dos ânions Asp^{2-} como responsável pelo espaçamento basal é mostrada no esquema da [Figura 4.41](#).

O tamanho médio dos cristalitos obtidos para o material regenerado foi calculado em diferentes regiões da isoterma e os resultados são apresentados na [Tabela IV.32](#).

Tabela IV.32: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL sorvido com Asp a 298 e 310 K.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
regenerado com OH^-	251,9
região inicial (298 K)	248,4
início do platô (298 K)	98,3
último ponto (298 K)	48,3
último ponto (310 K)	85,5

Estes resultados concordam com o que se observa nas isotermas e nos difratogramas. O produto regenerado apenas com OH^- , apresenta um tamanho médio de cristalitos menor do que o do HDL original pois foi preparado em condições não-otimizadas e mesmo assim, ainda apresenta uma organização estrutural muito boa. O sólido proveniente do contato com uma solução com baixa concentração de Asp, como já explicado, também apresenta ânions OH^- como responsáveis pelo espaçamento basal, não apresentando diferenças significativas em relação ao anterior. O sólido correspondente ao início da região do patamar apresenta um tamanho de cristalito bem menor, como resultado dos ânions OH^- do domínio interlamelar sendo substituídos pelo Asp^{2-} . Os sólidos correspondentes ao último ponto da isoterma nas duas temperaturas apresentam cristalitos ainda menores, indicando que a fase cristalina predominante nestes casos é definitivamente aquela contendo o ânion Asp^{2-} entre as lamelas. A 310 K os cristalitos são ligeiramente maiores que os obtidos a 298 K, pelo fato de haver um discreto “tratamento hidrotérmico” durante a troca realizada em temperatura maior.

A [Figura 4.42](#) mostra os espectros de IV-TF obtidos para as amostras provenientes da regeneração do HDL com Asp. Os espectros obtidos para o material regenerado têm perfil diferente daquele obtido para o HDL puro e calcinado ([Figura 4.3](#)) e apresentam bandas características do Asp em 1590 e 1400 cm^{-1} , correspondente à sobreposição das bandas referentes aos estiramentos das ligações N-H (simétrico) e grupos R-COO^- , respectivamente; as discretas bandas em 3030 e 2900 cm^{-1} da absorção das ligações N-H e C-H

respectivamente; os estiramentos referentes ao grupo O-H na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} e os modos de vibração do reticulado atribuído às vibrações das ligações M-O e O-M-O, na região abaixo de 900 cm^{-1} .^(115,144,154) É interessante notar o aumento na intensidade das bandas características do aminoácido (1590 e 1400 cm^{-1}) conforme aumenta a quantidade deste removida da solução.

Figura 4.42: IV-TF para o HDL sorvido com Asp em diferentes pontos da isoterma.
a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K);
d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K).

Os materiais obtidos, correspondentes aos últimos pontos das isotermas, em cada uma das temperaturas, foram submetidos a ATG/ATD, e os resultados encontram-se na *Figura 4.43*. Estas análises mostraram diferenças em relação àquele obtido para o HDL previamente preparado. As curvas de ATG apresentaram perfis semelhantes ao do HDL precursor, entretanto, a decomposição se deu em temperaturas distintas: a eliminação de água adsorvida e de água de solvatação dos ânions na estrutura cristalina ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 500 K e representa 12% da massa total; a desidroxilação e decomposição do ânion intercalado (Asp^{2-}) ocorre entre 500 e 750 K, representando 30% da perda de massa; acima de 750 K ocorre a formação do óxido misto e o colapso da estrutura lamelar. Como pode ser observado, nas curvas de ATD, a decomposição dos ânions Asp^{2-} resulta num processo exotérmico com baixa liberação de energia, ocorrendo entre 500 e 750 K.

Figura 4.43: Curvas de ATG e ATD para o HDL regenerado com Asp. a) 298 K; b) 310 K.

Considerando as variações do sistema na quantidade adsorvida em função da razão massa/volume de adsorvente e solução, foi calculada a eficiência da sorção que é apresentada na *Tabela IV.33*. Os números obtidos para a eficiência da sorção de Asp pelo material calcinado, a primeira vista causam a impressão de que a sorção é menos eficiente que a adsorção, realizada no HDL não calcinado. Entretanto deve-se lembrar que a massa de HDL calcinado utilizado nos experimentos de sorção é um quinto daquela usada na adsorção (0,1 g calcinado contra 0,5 g não calcinado).

Tabela IV.33: Dados sobre a quantidade máxima de Asp sorvida pelo HDL a 298 e 310 K.

Temperatura (K)	Sorção Máxima (mol.g^{-1})	Eficiência (%)
298	$1,0 \times 10^{-2}$	4,0
310	$1,0 \times 10^{-2}$	3,6

Estes resultados mostram que um aumento na temperatura causa uma redução de 0,4% (1,1 vezes) na quantidade máxima sorvida pelo material calcinado. Comparando estes números com os obtidos para a adsorção no HDL não calcinado, levando em conta a diferença entre as massas utilizadas, nota-se que, em todos os casos, a remoção de Asp pelo material calcinado é mais eficiente do que no material não calcinado.

Outro parâmetro importante também avaliado foi a taxa de extração de Asp por sorção no material calcinado, que é apresentada na *Tabela IV.34*. A tabela mostra excelentes resultados para a extração do Asp das soluções, sendo que nas concentrações mais baixas a extração chega a ser próxima de 98%. Nota-se ainda que a extração a 310 K é ligeiramente menor. Nos dois casos, a extração tem um perfil compatível com o da isoterma: inicialmente é alta, decrescendo gradualmente até se tornar quase constante em valores próximos de 18%.

Tabela IV.34: Taxa de extração de Asp a 298 e 310 K.

[Asp]_{inicial} (mol.dm⁻³)	298 K		310 K	
	Quantidade Extraída (mol.dm⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0,0
9,47E-05	8,86E-05	93,6	8,94E-05	94,4
3,80E-04	3,64E-04	95,9	3,74E-04	98,4
6,44E-04	6,30E-04	97,9	6,37E-04	98,9
9,40E-04	9,19E-04	97,8	9,18E-04	97,6
3,82E-03	3,25E-03	85,1	2,86E-03	74,8
6,69E-03	5,08E-03	75,9	4,52E-03	67,6
9,61E-03	5,23E-03	54,4	5,31E-03	55,3
1,42E-02	7,09E-03	49,9	7,55E-03	53,2
1,73E-02	7,39E-03	42,7	6,90E-03	39,9
2,09E-02	7,70E-03	36,8	6,80E-03	32,5
2,45E-02	7,50E-03	30,6	9,30E-03	38,0
2,80E-02	7,90E-03	28,2	6,60E-03	23,6
3,04E-02	6,40E-03	21,1	7,30E-03	24,0
3,60E-02	8,30E-03	23,1	7,30E-03	20,3
3,96E-02	8,30E-03	21,0	8,70E-03	22,0
4,01E-02	7,00E-03	17,5	7,47E-03	18,6

Diferenças significativas foram observadas na ASE e na porosidade do material regenerado com Asp, como mostra a *Tabela IV.35*.

Tabela IV.35: ASE e porosidade para o HDL sorvido com Asp a 298 e 310 K.

Amostra	ASE (m².g⁻¹)	Volume Total (cm³.g⁻¹)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
HDL calcinado	191,4	0,250	52,3
regenerado com OH ⁻	47,6	0,284	238,8
região inicial (298 K)	51,5	0,282	219,2
último ponto (298 K)	1,7	0,010	238,9
último ponto (310 K)	6,7	0,021	224,6

Em todos os casos, a ASE obtida para os HDLs regenerados em diferentes condições é muito menor do que aquela obtida para o material calcinado, principalmente nos últimos pontos das isotermas. Nota-se ainda que os valores de ASE diminuem ao longo da curva, conforme a concentração de Asp adicionada aumenta. Isso ocorre porque quanto mais Asp é adicionado, maior é a quantidade intercalada de ânions Asp²⁻, de modo que os poros remanescentes no HDL reconstituído encontram-se cada vez mais preenchidos, causando uma diminuição na ASE.

O volume total de poros inicialmente é alto como resultado da reconstituição do HDL com ânions intercalados e adsorvidos, provocando uma maior porosidade na superfície do material resultante, diminuindo, em seguida, com o aumento da quantidade sorvida até valores muito baixos indicando a saturação do material. O diâmetro médio dos poros é maior do que o observado no HDL não calcinado puro, pois como o Asp²⁻ é um ânion maior

do que o CO_3^{2-} e OH^- as lamelas empilhadas após a reconstituição encontram-se menos compactadas.

A *Figura 4.44* mostra as imagens topográficas obtidas para o material proveniente dos experimentos de sorção, em diferentes pontos da isoterma.

Figura 4.44: Imagens topográficas de MEV para HDL sorvido com Asp.
a) região inicial da isoterma, 298 K (5.000 x); b) início do patamar, 298 K (5.000 x);
c) último ponto, 298 K (5.000 x); d) último ponto, 310 K (5.000 x).

As imagens de MEV obtidas para o material sorvido com Asp apresentam alterações que vêm confirmar e complementar os resultados de ASE. A morfologia do HDL após o contato com o Asp, quando comparada com as imagens obtidas para o HDL puro e calcinado (*Figura 4.5*), apresenta diferenças significativas. Observa-se, nas condições avaliadas, com exceção da região inicial da isoterma, o surgimento de agregados em toda extensão da superfície. Essas imagens confirmam os resultados obtidos nas medidas de ASE apresentando materiais menos porosos na região do platô nas duas temperaturas estudadas.

A proporção dos cátions metálicos $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ foi avaliada por EDX no HDL reconstituído e os resultados são apresentados na *Tabela IV.36*.

Tabela IV.36: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL sorvido com Asp a 298 e 310 K.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
HDL calcinado	2,45	2,32	2,39 : 1
regenerado com OH^-	2,02	2,07	2,05 : 1
região inicial (298 K)	2,18	2,24	2,21 : 1
último ponto (298 K)	2,32	2,22	2,27 : 1
último ponto (310 K)	2,46	2,34	2,40 : 1

Os resultados mostram boa concordância entre si, assim como os demais, obtidos pela mesma técnica. Entretanto, diferem daqueles determinados através das técnicas mais quantitativas.

IV.3.2 - Sorção de Ácido L-Glutâmico - Efeito da Temperatura

A sorção do Glu foi realizada seguindo a mesma linha do Asp. Os resultados obtidos são apresentados na *Figura 4.45*.

Figura 4.45: Sorção de Glu no HDL calcinado a 298 e 310 K. a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético.

As isotermas de sorção de Glu (*Figura 4.45a*), segundo Giles⁽⁷⁸⁾, são da classe L, subgrupo 2, assim como as isotermas do Asp. Analisando as isotermas nota-se uma diminuição significativa na quantidade sorvida quando a temperatura é aumentada, que é explicada pelo aumento no fator entrópico, com variação negativa da entropia. Nos pontos iniciais das isotermas a sorção é bastante próxima não indicando influência da temperatura no processo. Isso mostra que o processo que governa a sorção do Glu é semelhante ao observado para o Asp: a regeneração do HDL em concentrações baixas ocorre com a incorporação de ânions OH^- . À medida que a concentração do aminoácido aumenta há uma

maior competição entre Glu^{2-} e OH^- pela região interlamelar, provocando a intercalação dos ânions do aminoácido.

As curvas de variação do potencial eletrocinético (*Figura 4.45b*) são bastante semelhantes, apresentando, inicialmente, valores de potencial da ordem de 44 e 53 mV (298 e 310 K), que decrescem mais rapidamente a 310K, até um valor quase constante de aproximadamente -2 mV. Estes resultados estão de acordo com o perfil das isothermas e com a proposta de substituição do ânion OH^- pelo Glu^{2-} .

A variação do pH da solução sobrenadante de Glu é mostrada na *Figura 4.46*.

Figura 4.46: Variação do pH referente à sorção de Glu a 298 e 310 K.

As curvas apresentam um perfil semelhante nas duas temperaturas, com pouca discrepância entre seus valores. Nos primeiros pontos da isoterma observam-se valores próximos de 10 (inicialmente utilizado), que aumentam com o aumento da concentração de Glu adicionada, até um valor máximo, a partir do qual começa a decrescer até valores próximos de 11, exatamente como ocorre para o Asp sendo explicado da mesma forma: um aumento no pH é observado, devido ao excesso de ânions OH^- liberados para a solução oriundos da hidrólise da água durante a reconstituição do HDL. Também aqui se observa uma discreta diminuição no valor de pH, para maiores concentrações de aminoácido, que ainda não tem uma explicação plausível.

Os sólidos resultantes foram submetidos à análise por DRXP e os resultados são apresentados na *Figura 4.47*. Os difratogramas obtidos para o material reconstituído apresentam muitas diferenças em relação aos da *Figura 4.1*. Assim como observado no Asp, observa-se inicialmente a reconstituição do HDL com ânions OH^- (*Figura 4.47a e b*), apresentando picos basais característicos e espaçamento basal $d = 7,55 \text{ \AA}$.⁽¹⁾ A *Figura 4.47c,d e e*, mostram picos referentes às reflexões (003) e (006) menos intensos que os anteriores, e com

a sobreposição de uma outra fase apresentando um espaçamento basal $d = 12,2 \text{ \AA}$, exatamente igual ao reportado na literatura para o Glu, representada pelo esquema da *Figura 4.47*.⁽¹⁵⁴⁾

Figura 4.47: *Esq.:* DRXP para o HDL sorvido com Glu em diferentes pontos da isoterma. a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K). *Dir.:* Esquema da intercalação de Glu.

O tamanho médio dos cristalitos calculado para o material sorvido com Glu é apresentado na *Tabela IV.37*.

Tabela IV.37: Tamanho médio dos cristalitos para o HDL sorvido com Glu a 298 e 310 K.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
regenerado com OH^-	251,9
região inicial (298 K)	320,3
início do platô (298 K)	88,4
último ponto (298 K)	88,3
último ponto (310 K)	88,2

Estes resultados estão de acordo com o que se observa nas isotermas e nos difratogramas, tendo comportamento semelhante ao obtido na sorção do Asp. O produto regenerado apenas com OH^- , apresenta tamanho médio de cristalitos menor do que o do HDL original, porém com boa organização estrutural. O sólido sorvido com uma baixa concentração de Glu, apresenta ânions OH^- como responsável pelo espaçamento basal, não

possuindo diferenças significativas em relação ao anterior. Os sólidos obtidos na região do patamar apresentam um tamanho de cristalito bem menor, devido ao deslocamento dos ânions OH^- do domínio interlamelar, substituídos pelo Glu^{2-} , não variando muito entre si.

A *Figura 4.48* mostra os espectros de IV-TF obtidos para as amostras provenientes da sorção de Glu pelo HDL calcinado.

Figura 4.48: IV-TF para o HDL sorvido com Glu em diferentes pontos da isoterma. a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) início do patamar (298 K); d) último ponto (298 K); e) último ponto (310 K).

A figura mostra espectros para o HDL reconstituído com Glu bastante semelhantes àqueles obtidos para o Asp, onde são observadas as bandas referentes à presença do aminoácido: em 1590 e 1400 cm^{-1} (N-H simétrico e grupos R-COO^- , respectivamente); na região entre 3030 e 2900 cm^{-1} (ligações N-H e C-H respectivamente); os estiramentos referentes ao grupo O-H na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} e os modos de vibração do reticulado (ligações M-O e O-M-O), na região abaixo de 900 cm^{-1} .^(115,144,154)

O material sorvido com Glu (último ponto da isoterma) também foi submetido a ATG/ATD. Os resultados obtidos são mostrados na *Figura 4.49*. Estas análises mostraram diferenças em relação àquele obtido para o HDL precursor preparado. Apesar das curvas de ATG apresentarem perfis semelhantes ao do HDL precursor e do regenerado com Asp^{2-} , as etapas de decomposição são observadas em temperaturas distintas: a eliminação de água ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 490 K representando 11% da massa

total; a desidroxilação e decomposição do ânion intercalado (Glu^{2-}) entre 490 e 730 K, representando 33% da perda de massa; a formação do óxido misto, seguida do colapso da estrutura lamelar, acima de 730 K. As curvas de ATD mostram que a decomposição dos ânions Glu^{2-} , assim como o Asp^{2-} , resulta num processo exotérmico com maior liberação de energia que o Asp^{2-} , ocorrendo entre 490 e 730 K.

Figura 4.49: Curvas de ATG e ATD para o HDL regenerado com Glu. a) 298 K; b) 310 K.

A eficiência da sorção de Glu calculada é apresentada na *Tabela IV.38*. Os valores observados para a sorção de Glu no HDL calcinado, são maiores do que aqueles observados na adsorção, realizada no HDL não calcinado. Além disso, estes resultados indicam uma redução de 7,5% (1,7 vezes), na quantidade máxima sorvida, causada pelo aumento na temperatura. Considerando que a massa de HDL calcinado, utilizada nos experimentos de sorção é muito menor do que a usada na adsorção (0,1 g calcinado contra 0,5 g não calcinado) a quantidade sorvida pelo material é bastante alta, sendo em todos os casos, mais eficiente do que a adsorção do Glu.

Tabela IV.38: Dados sobre a quantidade máxima de Glu sorvida pelo HDL a 298 e 310 K.

Temperatura (K)	Sorção Máxima (mol.g^{-1})	Eficiência (%)
298	$1,46 \times 10^{-2}$	18,7
310	$1,46 \times 10^{-2}$	11,2

A taxa de extração por sorção de Glu no material calcinado é apresentada na *Tabela IV.39*. A tabela mostra resultados excelentes, chegando a mais de 99% nas concentrações mais baixas. O aumento da temperatura para 310 K, causa uma redução significativa na quantidade extraída, porém ainda sendo melhor do que aquela observada para o material não calcinado. A extração tem comportamento compatível com o perfil das

isotermas, iniciando em valores de até 99% ou próximos, diminuindo, com o aumento da quantidade de Glu adicionada, até valores da ordem de 22 e 10% (298 e 310 K, respectivamente). O fato de a redução na extração não diminuir linearmente, está relacionado com a natureza multicomponente do processo de sorção como já explicado anteriormente.

Tabela IV.39: Taxa de extração de Glu a 298 e 310 K.

[Glu] _{inicial} (mol.dm ⁻³)	298 K		310 K	
	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0	0	0	0	0
1,13E-04	1,12E-04	99,1	1,09E-04	96,0
4,04E-04	3,99E-04	98,8	3,87E-04	95,9
7,65E-04	7,57E-04	99,0	7,44E-04	97,3
1,00E-03	9,91E-04	99,1	9,49E-04	94,9
4,02E-03	3,16E-03	78,7	2,67E-03	66,4
7,11E-03	4,65E-03	65,4	5,33E-03	55,0
1,01E-02	5,66E-03	56,0	4,42E-03	44,2
1,40E-02	6,10E-03	43,6	4,67E-03	33,4
1,95E-02	8,80E-03	35,1	5,70E-03	28,5
2,62E-02	1,10E-02	33,2	7,70E-03	25,6
2,95E-02	9,70E-03	30,9	6,50E-03	21,7
3,58E-02	1,07E-02	27,9	7,40E-03	20,6
3,89E-02	9,60E-03	24,7	6,50E-03	16,7
4,32E-02	1,01E-02	23,4	5,90E-03	13,7
4,81E-02	1,00E-02	20,8	5,80E-03	12,1
5,84E-02	1,30E-02	22,3	6,20E-03	10,7

As diferenças observadas na ASE e na porosidade são mostradas na *Tabela IV.40*. A ASE do HDL reconstituído em condições diferentes, em todos os casos, é muito menor do que a observada no material calcinado, principalmente nos pontos da região do patamar das isotermas.

Tabela IV.40: ASE e porosidade para o HDL sorvido com Glu a 298 e 310 K.

Amostra	ASE (m ² .g ⁻¹)	Volume Total (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
HDL calcinado	191,4	0,250	52,3
regenerado com OH ⁻	47,6	0,284	238,8
região inicial (298 K)	57,7	0,284	196,7
último ponto (298 K)	1,6	0,006	151,2
último ponto (310 K)	2,2	0,009	172,9

Os valores de ASE diminuem ao longo da isoterma, com o aumento da concentração de Glu. Assim como para o Asp, isso ocorre porque quanto mais Glu é adicionado, maior a quantidade sorvida, saturando cada vez mais os poros remanescentes no HDL reconstituído, resultando numa diminuição da ASE. O volume total de poros, inicialmente alto, diminui com o aumento da quantidade sorvida até valores muito baixos indicando a saturação do

material. O diâmetro médio dos poros é semelhante ao observado no HDL não calcinado, indicando que as lamelas empilhadas após a reconstituição encontram-se bem compactadas.

A *Figura 4.50* apresenta imagens de MEV obtidas para o material sorvido, em diferentes pontos da isoterma.

Figura 4.50: Imagens topográficas de MEV para HDL sorvido com Glu.
a) região inicial da isoterma, 298 K (10.000 x); b) início do patamar, 298 K (10.000 x);
c) último ponto, 298 K (10.000 x); d) último ponto, 310 K (10.000 x).

As imagens de MEV obtidas para o material sorvido com Glu complementam os resultados de ASE. A morfologia do HDL assim reconstituído, apresenta diferenças significativas quando comparada com as imagens obtidas para o HDL puro e calcinado (*Figura 4.5*). Observa-se, com exceção da região inicial da isoterma, o surgimento de agregados em toda extensão da superfície, sendo mais densos a 298 K (*Figura 4.50c*). Essas imagens confirmam os resultados obtidos nas medidas de ASE, apresentando materiais menos porosos na região do platô nas duas temperaturas estudadas.

A razão entre os cátions M^{II}/M^{III} , avaliada por EDX é apresentada na *Tabela IV.41*.

Tabela IV.41: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL sorvido com Glu a 298 e 310 K.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
HDL calcinado	2,45	2,32	2,39 : 1
regenerado com OH^-	2,02	2,07	2,05 : 1
região inicial (298 K)	2,23	2,21	2,22 : 1
último ponto (298 K)	2,07	2,22	2,15 : 1
último ponto (310 K)	2,24	2,20	2,22 : 1

Os resultados obtidos por esta técnica, apresentam boa concordância entre si, assim como aqueles obtidos para o Asp, discordando, entretanto, daqueles determinados quantitativamente.

IV.3.3 – Sorção de L-Fenilalanina – Efeito da Temperatura

O estudo da sorção de Phe seguiu a mesma linha traçada para o Asp e o Glu. Os resultados obtidos são apresentados na *Figura 4.51*.

Figura 4.51: Sorção de Phe no HDL calcinado a 298 e 310 K. a) Isotermas; b) Potencial Eletrocinético.

As isotermas de sorção de Phe (*Figura 4.51a*), segundo a classificação de Giles⁽⁷⁸⁾, pertencem à classe C, subgrupo 1, diferentemente de todas as demais isotermas apresentadas neste estudo. As isotermas apresentam, nos dois casos, um perfil linear pelo fato de que toda a Phe adicionada estar envolvida na reconstituição do HDL. Como a Phe é um aminoácido com caráter hidrofóbico moderado, provavelmente os ânions Phe^- tenham uma maior tendência a ser eliminada da solução, favorecendo a sorção do aminoácido em uma quantidade tão elevada, comparada aos demais aminoácidos estudados. O subgrupo 1, como já explicado anteriormente, é observado pelo fato de o Kps da Phe ter sido atingido.

Analisando as isotermas, verifica-se que o aumento na temperatura não causa qualquer mudança na quantidade sorvida pelo HDL calcinado. Isso se deve a predominante reconstituição do HDL com a intercalação de ânions OH^- no domínio interlamelar e adsorção de Phe na superfície. As curvas de variação do potencial eletrocinético apresentam inicialmente potenciais próximos de 35 mV que decrescem com o aumento da concentração de Phe adicionada até valores próximos 6 mV nos dois casos, não chegando a apresentar valores negativos.

A [Figura 4.52](#) mostra a variação do pH com a concentração de Phe no equilíbrio.

Figura 4.52: Variação do pH referente à sorção de Phe a 298 e 310 K.

Analisando a figura, observa-se um perfil muito parecido nas duas temperaturas, que por sua vez é muito próximo do observado na sorção de Asp e Glu. Inicialmente a isoterma apresenta valores próximos do pH inicialmente utilizado (10,0), aumentando com a concentração até um valor máximo, a partir do qual decresce até valores próximos de 10,5. Esse comportamento já foi observado para o Asp e o Glu, onde o aumento no pH é atribuído à regeneração da estrutura lamelar que promove um aumento na concentração de ânions OH^- , provenientes da hidrólise da água. O decréscimo no pH em concentrações mais altas do aminoácido ainda não pode ser explicado, porém, neste caso, é bem maior que os observados anteriormente, sugerindo que tenha a ver com a maior sorção do aminoácido.

Os sólidos obtidos foram submetidos a análise por DRXP e os resultados obtidos são mostrados na [Figura 4.53](#). Os DRXP obtidos para o HDL regenerado em presença de Phe apresentam grandes diferenças em relação ao HDL puro e calcinado. O material reconstituído em presença de água em pH 10 apresentou um espaçamento basal $d = 7,55 \text{ \AA}$ ([Figura 4.53a](#)), que corresponde à intercalação de ânions OH^- como já mencionado. Em

concentrações baixas de Phe, tem-se apenas a adsorção desta na superfície, evidenciado pelo espaçamento basal mantido na *Figura 4.53b*. Quando a reconstituição é feita em presença de altas concentrações de Phe, obtêm-se duas fases distintas da primeira, que apresentam picos referentes às reflexões dos planos (003) e (006) como mostram as *Figuras 4.53c* e *d*. O espaçamento basal obtido para estas fases são: $d = 18,1 \text{ \AA}$ e $d = 8,7 \text{ \AA}$, que correspondem à intercalação da Phe orientada de acordo com os arranjos mostrados nos esquemas (i) e (ii) da *Figura 4.53*. Essa configuração em que a Phe permanece intercalada com duas orientações diferentes é reportada na literatura e corresponde a um estágio intermediário observado quando nem todo o ânion OH^- foi substituído.⁽¹¹⁸⁾ Essas informações associadas as demais obtidas sugerem que a substituição completa, produzindo um HDL com ânions Phe-intercalados, ocorreria em concentrações mais altas do aminoácido.

Figura 4.53: Esq.: DRXP para o HDL sorvido com Phe em diferentes pontos da isoterma.

a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) último ponto (298 K); d) último ponto (310 K).

Dir.: Esquema da sorção de Asp.

O tamanho médio dos cristalitos para os materiais reconstituídos nestas condições encontra-se na *Tabela IV.42*. Estes resultados estão de acordo com o que se observa nas isotermas, apresentando comportamento semelhante ao obtido na sorção do Asp e do Glu, com pequenas diferenças. O produto regenerado apenas com OH^- apresenta tamanho médio de cristalitos menor do que o do HDL original, com boa organização estrutural. O sólido

sorvido com uma baixa concentração de Phe, apresenta ânions OH^- como responsável pelo espaçamento basal, tendo cristaltos maiores devido à presença de Phe^- adsorvida na superfície do material reconstituído, que resulta em sólidos um pouco mais bem ordenados em relação ao anterior.

Tabela IV.42: Tamanho médio dos cristaltos para o HDL sorvido com Phe a 298 e 310 K.

Amostra	Tamanho (Å)
HDL puro	507,9
regenerado com OH^-	251,9
região inicial (298 K)	399,3
último ponto (298 K)	111,8
último ponto (310 K)	142,3

Os sólidos obtidos no último ponto da isoterma apresentam um tamanho de cristalito menor, devido ao deslocamento dos ânions OH^- do domínio interlamelar sendo substituídos pela Phe^- , entretanto, não tão pequenos quanto aqueles observados para o Asp e o Glu que atingiram o patamar na isoterma.

A *Figura 4.54* mostra os espectros de IV-TF obtidos para as amostras reconstituídas em presença de Phe.

Figura 4.54: IV-TF para o HDL sorvido com Phe em diferentes pontos da isoterma.

a) regenerado em H_2O ; b) região inicial da isoterma (298 K); c) último ponto (298 K); d) último ponto (310 K).

Nesta figura é possível observar a existência de novas bandas referentes à presença da Phe no material. A banda acentuada em 1590 cm^{-1} correspondente à sobreposição das bandas

referentes aos estiramentos das ligações C=C do anel aromático, N-H (simétrico) e C=O. Em 3030 e 2900 cm^{-1} observam-se discretos picos de absorção correspondentes às ligações N-H e C-H respectivamente. Na região entre 3450 e 3000 cm^{-1} têm-se os estiramentos referentes ao grupo O-H das lamelas e da água presente no espaço interlamelar. Abaixo de 900 cm^{-1} têm-se como em todos os outros, as bandas referentes aos modos de vibração do reticulado, atribuído às vibrações das ligações M-O e O-M-O.

O último ponto das isotermas, assim como feito para o Asp e o Glu, foram submetidos a ATG/ATD, e os resultados encontram-se na [Figura 4.55](#).

Figura 4.55: Curvas de ATG e ATD para o HDL regenerado com Phe. a) 298 K; b) 310 K.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial dos sólidos reconstituídos em presença de Phe se mostraram bastante distintas daquela obtida para o HDL preparado. As curvas de ATG, apresentam temperaturas de decomposição diferentes: a eliminação de água é observada da temperatura ambiente até aproximadamente 450 K, correspondendo a 12% da massa total; a desidroxilação e a decomposição do ânion intercalado (Phe⁻) ocorre em duas etapas sobrepostas, na faixa de temperatura entre 450 e 825 K, representando 47% da massa total; acima de 825 K, tem-se a formação do óxido misto e o colapso da estrutura lamelar. As curvas de ATD mostram que a decomposição dos ânions Phe⁻ resulta em dois processos exotérmicos com liberação de energia moderada, ocorrendo na faixa entre 450 e 825 K. Esses dois processos devem corresponder à decomposição térmica da Phe intercalada nas diferentes orientações mostradas nos esquemas (i) e (ii) da [Figura 4.53](#). É interessante notar que o primeiro pico tem uma diferença de temperatura maior do que o segundo. Isso indica que a primeira decomposição observada corresponde aos cristais intercalados como em (i) e a segunda, aos cristais intercalados como em (ii).

A eficiência da sorção de Phe calculada é apresentada na [Tabela IV.43](#).

Tabela IV.43: Dados sobre a quantidade máxima de Phe sorvida pelo HDL a 298 e 310 K.

Temperatura (K)	Sorção Máxima (mol.g^{-1})	Eficiência (%)
298	0,038	58,7
310	0,038	69,5

A eficiência da sorção de Phe pelo HDL calcinado apresenta resultados surpreendentes, comparados àqueles obtidos para o Asp e o Glu. Considerando que a sorção máxima para a Phe era aproximadamente o triplo daquela observada para Asp e Glu e que o patamar de sorção não foi atingido em nenhuma das temperaturas avaliadas, a remoção de Phe pelo material calcinado é, sem dúvida, a mais eficiente dentre todos os aminoácidos e condições estabelecidas neste estudo.

Outro parâmetro avaliado que vem confirmar estas afirmações é a taxa de extração, mostrada na *Tabela IV.44*.

Tabela IV.44: Taxa de extração de Phe a 298 e 310 K.

[Phe] _{inicial} (mol.dm^{-3})	298 K		310 K	
	Quantidade Extraída (mol.dm^{-3})	Taxa de Extração (%)	Quantidade Extraída (mol.dm^{-3})	Taxa de Extração (%)
0	0	0,0	0	0,0
4,15E-04	1,81E-04	43,5	1,91E-04	46,1
7,18E-04	5,27E-04	73,4	4,03E-04	56,1
1,02E-03	7,19E-04	70,5	6,21E-04	60,8
4,17E-03	2,18E-03	52,3	1,89E-03	45,4
7,29E-03	3,51E-03	48,1	2,68E-03	36,8
0,011	4,56E-03	42,2	3,60E-03	33,4
0,021	7,58E-03	36,1	6,83E-03	32,5
0,043	1,40E-02	32,5	1,29E-02	29,9
0,061	1,34E-02	21,8	1,38E-02	22,6
0,080	1,69E-02	21,1	1,47E-02	18,3
0,099	2,15E-02	21,6	1,69E-02	17,0
0,107	2,63E-02	24,6	1,68E-02	15,7
0,117	3,11E-02	26,5	2,00E-02	17,1
0,136	4,88E-02	35,9	3,37E-02	24,8
0,149	6,02E-02	40,4	4,57E-02	30,7
0,152	6,28E-02	41,3	4,66E-02	30,6

A tabela mostra resultados muito bons para a extração de Phe das soluções, mesmo a 310 K onde esta é ligeiramente menor. A extração é melhor do que aquela observada para o material não calcinado e varia, diminuindo com o aumento da quantidade de Phe adicionada, num intervalo de aproximadamente 30% iniciando em valores próximos 70 e 60%, decrescendo até valores da ordem de 40 e 30% a 298 e 310 K, respectivamente.

As alterações na ASE e na porosidade são mostradas na *Tabela IV.45*. A ASE do HDL reconstituído em presença de Phe, em todos os casos, é muito menor do que a observada no material calcinado e apresenta valores muito próximos, sendo ligeiramente menores para os pontos obtidos em concentrações mais altas. Diferentemente do que foi observado para a

sorção do Asp e do Glu, não são observados valores muito baixos de ASE nos últimos pontos das isotermas. Isso ocorre porque praticamente toda Phe adicionada é consumida (sorvida) no processo de reconstituição do HDL, sendo adsorvida apenas uma quantidade relativamente pequena de Phe, que seria responsável por uma diminuição maior na ASE.

Tabela IV.45: ASE e porosidade para o HDL sorvido com Phe a 298 e 310 K.

Amostra	ASE ($m^2.g^{-1}$)	Volume Total ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro Médio (Å)
HDL puro	34,5	0,127	147,4
HDL calcinado	191,4	0,250	52,3
regenerado com OH ⁻	47,6	0,284	238,8
região inicial (298 K)	46,3	0,130	112,0
último ponto (298 K)	42,8	0,199	185,7
último ponto (310 K)	43,6	0,237	217,9

O volume total de poros varia pouco nos pontos de concentração maior indicando que para ocorrer a saturação do material seria necessário uma quantidade maior de Phe. O diâmetro médio dos poros é semelhante ao observado no HDL não calcinado, indicando que as lamelas empilhadas após a reconstituição encontram-se bem compactadas.

A *Figura 4.56* mostra as imagens de MEV obtidas para o material sorvido, em diferentes pontos da isoterma.

As imagens de MEV obtidas para o material sorvido com Phe estão de acordo com os resultados de ASE. A morfologia do HDL reconstituído em presença de Phe, se mostra bastante diferente quando comparada com as imagens obtidas para o HDL puro e calcinado (*Figura 4.5*). Observa-se na região inicial da isoterma, o surgimento de placas extensas e finas em toda a superfície. No último ponto das isotermas, a superfície tem aparência semelhante à do material calcinado, porém com as placas dando lugar a grandes aglomerados que se confundem com a superfície do material, sendo mais densos a 298 K (*Figura 4.56c*).

Figura 4.56: Imagens topográficas de MEV para HDL sorvido com Phe. a) HDL calcinado (5.000 x); b) região inicial da isoterma, 298 K (5.000 x); c) último ponto, 298 K (5.000 x); d) último ponto, 310 K (5.000 x).

A razão entre os cátions M^{II}/M^{III} , avaliada por EDX é apresentada na *Tabela IV.46*.

Tabela IV.46: Razão M^{II}/M^{III} para o HDL sorvido com Phe em função da temperatura.

Amostra	M^{II}/M^{III} (1)	M^{II}/M^{III} (2)	M^{II}/M^{III} (média)
HDL puro	2,02	2,25	2,14 : 1
HDL calcinado	2,45	2,32	2,39 : 1
regenerado com OH^-	2,02	2,07	2,05 : 1
região inicial (298 K)	2,07	2,26	2,17 : 1
último ponto (298 K)	1,89	2,13	2,01 : 1
último ponto (310 K)	2,24	2,35	2,29 : 1

Os resultados obtidos por esta técnica, assim como aqueles obtidos para o Asp e o Glu, apresentam boa concordância entre si, discordando, entretanto, daqueles determinados quantitativamente.

5

Conclusões

Tendo como referência os resultados aqui discutidos, podemos concluir que a adsorção e sorção de aminoácidos em HDLs constituem um campo de pesquisa que ainda tem muito a ser explorado. O fenômeno da adsorção de aminoácidos em resinas poliméricas, zeólitas e sílica, têm sido estudado, porém não são muito claros quanto aos mecanismos pelos quais a adsorção ocorre, justamente pelo número de variáveis envolvidas. Com os HDLs isso não é diferente. Este trabalho é um estudo pioneiro da adsorção de aminoácidos nestes materiais que visa abrir caminho para a elucidação de tais mecanismos para que em estudos futuros, com o advento de novas técnicas de análise e o avanço da tecnologia de informação, seja possível a elaboração de modelos teóricos cada vez mais próximos dos dados experimentais.

Os resultados observados para a adsorção de Asp, Glu e Phe mostraram que o adsorvente é bastante estável em solução aquosa na presença destes, visto que não se observa substituição do ânion inicialmente intercalado (CO_3^{2-}) por qualquer um dos aminoácidos. Quanto à capacidade de remoção por adsorção, os três ânions foram removidos em quantidades satisfatórias, que poderiam justificar seu emprego numa aplicação prática.

A adsorção em todos os casos mostrou dependência das variáveis estudadas, apresentando resultados diferenciados em função da hidrofobicidade de cada molécula e das diferentes densidades de carga para os aminoácidos em função do pH. A dependência do pH na densidade de carga na superfície do adsorvente também se mostrou fundamental para os processos aqui avaliados. O aumento na temperatura, de um modo geral, causa uma diminuição na quantidade adsorvida pois afeta diretamente a estabilidade termodinâmica do sistema sendo decisiva para a eficiência da remoção, em concentrações mais altas do adsorvato.

O aumento na força iônica causou efeitos distintos em função da hidrofobicidade do aminoácido. Para o Asp, nas condições avaliadas, a adição de um sal neutro teve efeito positivo, aumentando substancialmente a quantidade adsorvida no material. Já no caso do Glu, observou-se uma diminuição na quantidade adsorvida em pH 7 e um aumento muito grande em pH 10. Isso se deve ao fato de o Glu ser mais hidrofóbico que o Asp, onde a presença do sal resultou numa diminuição da repulsão entre as moléculas do adsorvato possibilitando uma acomodação do Glu na superfície em um arranjo formando uma bicamada do adsorvato na superfície do adsorvente. Para a Phe também foi observada uma diminuição da adsorção na presença de NaCl. Neste caso a adsorção é favorecida nas demais condições avaliadas pela interação π - π entre os anéis aromáticos da molécula que contribuem para a formação da bicamada mesmo sem a adição do sal.

O HDL preparado também foi empregado na sua forma calcinada, o oxi-hidróxido duplo, nos experimentos onde foi observada a capacidade de regeneração para os três aminoácidos. Os resultados mostraram que a intercalação por sorção é um processo que sofre grande dependência da concentração do aminoácido utilizada. As isotermas obtidas mostraram que, em concentrações baixas, o HDL é reconstituído predominantemente contendo ânions hidroxila intercalados, sendo aminoácido preferencialmente adsorvido na superfície; com o aumento da concentração do aminoácido, o que se observa é uma competição entre o aminoácido e a hidroxila pela intercalação no processo de regeneração.

Estes resultados mostraram uma dependência da temperatura na sorção do Asp e do Glu, onde o aumento desta implica numa diminuição da quantidade sorvida. Esse efeito não foi observado para a Phe, visto que o efeito hidrofóbico associado à interação π - π entre os anéis aromáticos da molécula propiciaram uma alta adsorção e intercalação do aminoácido fazendo com que toda Phe adicionada fosse consumida no processo de regeneração do HDL. O efeito da hidrofobicidade dos aminoácidos contribuiu favorecendo a sorção de acordo com a característica de cada molécula: quanto mais hidrofóbico o aminoácido, maior foi a quantidade sorvida observada na mesma concentração de equilíbrio.

Finalmente, é possível concluir, de uma maneira geral, que este trabalho alcançou seus objetivos iniciais. O adsorvente foi preparado, caracterizado e utilizado voltado para um estudo até então nunca avaliado nos HDL: a adsorção de aminoácidos. Além disso, o adsorvente também foi empregado na forma calcinada onde sua capacidade de adsorção/sorção é fortemente aumentada. Foram estudados três aminoácidos com características moleculares diferenciadas quanto à variação da densidade de carga em função do pH, tamanho da cadeia carbônica e caráter hidrofóbico. Os resultados obtidos não puderam ser comparados com outros, pois na literatura não se encontram (até o momento) resultados que possam ser utilizados como parâmetros para este estudo. No entanto, comparando os resultados entre si, foi observado que a sorção por regeneração no precursor calcinado é mais eficiente que a adsorção no HDL não calcinado, e que o aumento do caráter hidrofóbico favorece a remoção dos aminoácidos pelo adsorvente, confirmado pelos resultados obtidos para a Phe que nos dois casos (HDL calcinado e não calcinado) se mostrou capaz de remover uma quantidade significativamente maior em relação ao Glu, que por sua vez foi bastante maior que aquela removida pelo Asp. Embora não tenha sido elaborado um mecanismo para a adsorção de aminoácidos em HDLs, os resultados indicam que essa possibilidade existe que estudos complementares, envolvendo mais aminoácidos e outras condições possam contribuir para o desenvolvimento deste.

6

Perspectivas

O presente trabalho possibilitou uma melhor compreensão do processo de adsorção e sorção de aminoácidos em HDLs do sistema $[Mg-Al-CO_3]$ e seus derivados calcinados. Embora ainda haja lacunas a serem preenchidas quanto às informações aqui reportadas, este estudo abre caminho para muitos outros, associando estes resultados a outros que possam vir, seja visando o tratamento e reaproveitamento de efluentes, devido à elevada eficiência demonstrada na remoção, seja no desenvolvimento de materiais associados a outras aplicabilidades.

Alguns trabalhos complementares ainda podem ser realizados como o estudo da adsorção de Phe em pH menor, onde o aminoácido se encontra na sua forma neutra (carga 0). Uma alternativa seria verificar a adsorção destes, variando o pH, de modo a verificar a influência dos efeitos de aumento na densidade de carga negativa dos aminoácidos e a diminuição da densidade de carga positiva na superfície do HDL com o aumento do pH. Outra opção seria investigar o efeito da temperatura associado ao aumento da força iônica na adsorção de Asp, Glu e Phe.

Existe ainda a possibilidade de avaliar a competição entre os três aminoácidos na regeneração do HDL calcinado, entretanto para este fim, seria necessário um método mais seletivo na determinação da concentração de cada elemento da mistura (separação por HPLC por exemplo).

Além destas variações empregando apenas Asp, Glu e Phe, outros aminoácidos como o triptofano (altamente hidrofóbico) podem ser avaliados em trabalhos semelhantes a este.

Referências

1. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* **1991**, 11 173-301.
 2. Vaccari, A. *Catalysis Today* **1998**, 41(1-3), 53-71.
 3. Vaccari, A. *Applied Clay Science* **1999**, 14(4), 161-198.
 4. Reichle, W. T. *Solid State Ionics* **1986**, 22(1), 135-141.
 5. Reichle, W. T. *Chemtech* **1986**, 16(1), 58-63.
 6. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Quimica Nova* **1998**, 21(3), 300-311.
 7. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1991**, (202), 127-ETR.
 8. Manasse, E. *Atti Soc Toscana Sc Nat., Proc. Verb.* **1915**, 24 92.
 9. Aminoff, G.; Broomè, B. *Kungl.Sven.Vetensk.Handl.* **1930**, 3(9), 23.
 10. Frondel, C. *American Mineralogist* **1941**, 26 295.
 11. Allmann, R. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1968**, B 24 972-&.
 12. Taylor, H. F. W. *Mineralogical Magazine* **1969**, 37(287), 338-&.
 13. Bish, D. L. *Bulletin de Mineralogie* **1980**, 103(2), 170-175.
 14. Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H. *Langmuir* **1993**, 9(5), 1418-1422.
 15. Rives, V.; Ulibarri, M. A. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 181 61-120.
 16. Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Leone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J. P. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 167(1), 137-144.
 17. Oriakhi, C. O.; Farr, I. V.; Lerner, M. M. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6(1), 103-107.
 18. Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 355(1-2), 235-251.
 19. Ballarin, B.; Gazzano, M.; Seeber, R.; Tonelli, D.; Vaccari, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 445(1-2), 27-37.
 20. Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; De Paula, C. C.; Valim, J. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, 356 227-237.
 21. Tronto, J.; dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Balbo, V. R.; Marchetti, J. M.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65(2-3), 475-480.
 22. Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. *International Journal of Pharmaceutics* **2001**, 220(1-2), 23-32.
 23. Khan, A. I.; Lei, L. X.; Norquist, A. J.; O'Hare, D. *Chemical Communications* **2001**, (22), 2342-2343.
-

-
-
24. Tronto, J.; Sanchez, K. C.; Crepaldi, E. L.; Naal, Z.; Klein, S. I.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65(2-3), 493-498.
 25. Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V. *Quimica Nova* **1999**, 22(5), 693-709.
 26. Pinnavaia, T. J. *Materials Chemistry* **1995**, 245 283-300.
 27. El Malki, K.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Nanostructured Materials* **1993**, 2(2), 169-173.
 28. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* **1938**, 21 766-784.
 29. Chisem, I. C.; Jones, W. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4(11), 1737-1744.
 30. Chisem, I. C. University of Cambridge, **1996**.
 31. Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E. *Clays and Clay Minerals* **1982**, 30(3), 180-184.
 32. Besserguenev, A. V.; Fogg, A. M.; Francis, R. J.; Price, S. J.; OHare, D.; Isupov, V. P.; Tolochko, B. P. *Chemistry of Materials* **1997**, 9(1), 241-247.
 33. Ueno, S.; Yamaguchi, K.; Yoshida, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chemical Communications* **1998**, (3), 295-296.
 34. Morpurgo, S.; LoJacono, M.; Porta, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 122(2), 324-332.
 35. Wang, J. A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R. *Chemistry of Materials* **1999**, 11(2), 308-313.
 36. Vanderpol, A.; Mojet, B. L.; Vandervan, E.; Deboer, E. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98(15), 4050-4054.
 37. deRoy, A.; Besse, J. P.; Bondot, P. *Materials Research Bulletin* **1985**, 20(9), 1091-1098.
 38. Newman, S. P.; Jones, W. *New Journal of Chemistry* **1998**, 22(2), 105-115.
 39. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* **1942**, 25 131.
 40. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10(6), 1337-1343.
 41. LAL, M.; Howe, A. T. *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 39(3), 377-386.
 42. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Chemical Communications* **1999**, (2), 155-156.
 43. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, 11(1), 64-70.
 44. De Paula, C. C.; Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, 356 327-335.
 45. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1977**, 16(4), 265-266.
 46. Taylor, R. M. *Clay Minerals* **1984**, 19(4), 591-603.

47. Indira, L.; Kamath, P. V. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4(9), 1487-1490.
48. Indira, L.; Dixit, M.; Kamata, P. V. *Journal of Power Sources* **1994**, 52(1), 93-97.
49. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. *Langmuir* **1996**, 12(1), 189-192.
50. Dredzon, M. A. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27(25), 4628-4632.
51. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45(1), 92-98.
52. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Tronto, J.; Valim, J. B. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 248(2), 429-442.
53. Kooli, F.; Chisem, I. C.; Vucelic, M.; Jones, W. *Chemistry of Materials* **1996**, 8(8), 1969-1977.
54. Valcheva-Traykova, M. L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H. *Journal of Materials Science* **1993**, 28(8), 2157-2162.
55. Hibino, T.; Yamshita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. *Clays and Clay Minerals* **1995**, 43(4), 427-432.
56. Aramendia, M. A.; Aviles, Y.; Borau, V.; Luque, J. M.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9(7), 1603-1607.
57. Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F. *Chemical Communications* **1998**, (10), 1091-1092.
58. Beres, A.; Palinko, I.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. *Applied Catalysis A-General* **1999**, 182(2), 237-247.
59. Patel, S. H.; Xanthos, M.; Greci, J.; Klepak, P. B. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **1995**, 1(3), 201-206.
60. Qiu, J. B.; Villemure, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 428(1-2), 165-172.
61. Putyera, K.; Bandosz, T. J.; Jagieo, J.; Schwarz, J. A. *Carbon* **1996**, 34(12), 1559-1567.
62. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *Journal of Catalysis* **1986**, 101(2), 352-359.
63. Sanfilippo, D. *Catalysis Today* **1997**, 34(3-4), 259-260.
64. Pavan, P. C.; Gomes, G. D.; Valim, J. B. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21(4-6), 659-665.
65. Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Smeulders, J. B. A. F. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6(5), 871-877.
66. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J. *Chemistry of Materials* **1995**, 7(2), 348-354.
67. Hourri, B.; Legrouri, A.; Barroug, A.; Forano, C.; Besse, J. P. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1999**, 96(3), 455-463.

-
-
68. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* **1983**, 31(4), 305-311.
69. Puttaswamy, N. S.; Kamath, P. V. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7(9), 1941-1945.
70. Valim, J.; Kariuki, B. M.; King, J.; Jones, W. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1992**, 211 271-281.
71. Playle, A. C.; Gunning, S. R.; Llewellyn, A. F. *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1974**, 49(9-10), 298-302.
72. Kokot, Z. *Pharmazie* **1988**, 43(4), 249-251.
73. Tarnawski, A.; Pai, R.; Itani, R.; Wyle, F. A. *Digestion* **1999**, 60(5), 449-455.
74. Weihrauch, T. R.; Gauler, T. C. *Arzneimittel-Forschung-Drug Research* **1999**, 49(5), 385-393.
75. Atkins, P. W.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*; 7^a edition ed.; Oxford University Press: **2002**.
76. Langmuir, I. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, 38(11), 2221-2295.
77. Weiss, A. *Chemistry & Industry* **1980**, (9), 382-387.
78. Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, 47(3), 755-765.
79. Giles, C. H.; D'Silva, A. P.; Easton, I. A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, 47(3), 766-778.
80. Emmett, P. H.; Brunauer, S. *Journal of the American Chemical Society* **1937**, 59(8), 1553-1564.
81. Kipling, J. J.; Shooter, P. V.; Sherwood, J. N. *Transactions of the Faraday Society* **1964**, 60(4942), 401-&.
82. Manju, G. N.; Gigi, M. C.; Anirudhan, T. S. *Indian Journal of Chemical Technology* **1999**, 6(3), 134-141.
83. Hermosin, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* **1993**, 28(9), 1875-1888.
84. Chatelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 111(3), 167-175.
85. Kaneyoshi, M.; Jones, W. *Chemical Physics Letters* **1998**, 296(1-2), 183-187.
86. Cardoso, L. P.; Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, 390 49-56.
87. Pavan P.C.; Cardoso, L. P.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Nanoporous Material II* **2000**, 129 443-450.
88. Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 229(2), 346-352.

89. Cardoso, L. P.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65(2-3), 481-485.
90. dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65(2-3), 487-492.
91. Tsuji, M.; Mao, G.; Yoshida, T.; Tamaura, Y. *Journal of Materials Research* **1993**, 8(5), 1137-1142.
92. Miyata, S.; Hirose, T. *Clays and Clay Minerals* **1978**, 26(6), 441-447.
93. Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Trujillano, R.; Kagunya, W.; Jones, W. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33(12), 2592-2599.
94. Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K. *Applied Clay Science* **1998**, 13(1), 21-34.
95. Seida, Y.; Nakano, Y. *Water Research* **2002**, 36(5), 1306-1312.
96. Rajamathi, M.; Nataraja, G. D.; Ananthamurthy, S.; Kamath, P. V. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10(12), 2754-2757.
97. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Applied Clay Science* **1995**, 10(1-2), 131-145.
98. Villa, M. V.; Sanchez-Martin, M. J.; Sanchez-Camazano, M. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* **1999**, 34(3), 509-525.
99. Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Gomes, G. D.; Valim, J. B. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 154(3), 399-410.
100. Olguin, M. T.; Bosch, P.; Acosta, D.; Bulbulian, S. *Clays and Clay Minerals* **1998**, 46(5), 567-573.
101. Shin, H. S.; Kim, M. J.; Nam, S. Y.; Moon, H. C. *Water Science and Technology* **1996**, 34(1-2), 161-168.
102. Levenhagen, D. K.; Carr, C.; Carlson, M. G.; Maron, D. J.; Borel, M. J.; Flakoll, P. J. *Medicine and Science in Sports and Exercise* **2002**, 34(5), 828-837.
103. Wattanapat, R.; Nakayama, T.; Beuchat, L. R. *Journal of Food Science* **1995**, 60(3), 443-445.
104. Goodman; Gilman Transmissão Neuro-Humoral e o Sistema Nervoso Central, in *As Bases Farmacológicas da Terapêutica*, **1991**; pp. 277.
105. Rogers, P. J.; Keedwell, P.; Blundell, J. E. *Physiology & Behavior* **1991**, 49(4), 739-743.
106. Cloninger, C. R.; Baldwin, R. E. *Journal of Food Science* **1974**, 39(2), 347-349.
107. Lee, C. H.; Oh, S. W.; Kim, I. H.; Kim, Y. E.; Hwang, J. H.; Yu, K. W. *Food Science and Biotechnology* **2004**, 13(2), 167-171.
108. Hiramatsu, M.; Shiotani, T.; Kameyama, T.; Nabeshima, T. *Behavioural Brain Research* **1997**, 83(1-2), 107-115.

-
-
109. Saporta, S.; Willing, A. E.; Colina, L. O.; Zigova, T.; Milliken, M.; Daadi, M. M.; Sanberg, P. R. *Brain Research Bulletin* **2000**, 53(3), 263-268.
 110. Shih, I. L.; Van, Y. T. *Bioresource Technology* **2001**, 79(3), 207-225.
 111. Parimi, P. S.; Devapatla, S.; Gruca, L. L.; Amini, S. B.; Hanson, R. W.; Kalhan, S. C. *American Journal of Clinical Nutrition* **2004**, 79(3), 402-409.
 112. van Loon, L. J. C.; Kruijshoop, M.; Verhagen, H.; Saris, W. H. M.; Wagenmakers, A. J. M. *Journal of Nutrition* **2000**, 130(10), 2508-2513.
 113. Naidja, A.; Huang, P. M. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **1996**, 106(3), 255-265.
 114. Mortland, M. M. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, 27(1-2), 143-155.
 115. Fudala, A.; Palinko, I.; Kiricsi, I. *Journal of Molecular Structure* **1999**, 483 33-37.
 116. Fudala, A.; Palinko, I.; Kiricsi, I. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38 (21), 4653-4658.
 117. Fudala, A.; Palinko, I.; Hrivnak, B.; Kiricsi, I. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, 56(1), 317-322.
 118. Aisawa, S.; Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E. *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 162(1), 52-62.
 119. *Chemistry of Materials*; **2004**,
 120. Bryant, F.; Oconnor, D. J. *Australian Journal of Chemistry* **1958**, 11(2), 125-133.
 121. Nemtsova, N. N.; Pasechni.VA; Samsonov, G. V. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1973**, 47(9), 2398-2400.
 122. Vasconcellos, A. M. H.; Oliveira, C. P. H.; Grassiano, D. M.; Santosneto, A. L. C. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **1992**, 37(1), 69-80.
 123. Kishimoto, N.; Yoshida, H. *Separation Science and Technology* **1995**, 30(16), 3143-3163.
 124. Yoshida, H.; Kishimoto, N. *Chemical Engineering Science* **1995**, 50(14), 2203-2210.
 125. Yoshida, H.; Kishimoto, N.; Kataoka, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, 34(1), 347-355.
 126. El Shafei, G. M. S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 250(2), 394-399.
 127. Wang, H.; Zhao, X. Y.; Zhao, R. G.; Yang, W. S. *Chinese Physics Letters* **2001**, 18(3), 445-448.
 128. Wang, H.; Zhao, X. Y.; Yang, W. S. *Acta Physica Sinica* **2000**, 49(7), 1316-1320.
 129. Zhao, X. Y.; Yan, H.; Tu, X. W.; Zhao, R. G.; Yang, W. S. *Langmuir* **2003**, 19(13), 5542-5545.
 130. Wright, J. E. I.; Fatih, K.; Brosseau, C. L.; Omanovic, S.; Roscoe, S. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 550 41-51.

131. Nakanishi, T.; Yamakawa, N.; Asahi, T.; Osaka, T.; Ohtani, B.; Uosaki, K. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124(5), 740-741.
132. Diez, S.; Leita, A.; Ferreira, L.; Rodrigues, A. *Separation and Purification Technology* **1998**, 13(1), 25-35.
133. Grzegorzczak, D. S.; Carta, G. *Chemical Engineering Science* **1996**, 51(5), 807-817.
134. Grzegorzczak, D. S.; Carta, G. *Chemical Engineering Science* **1996**, 51(5), 819-826.
135. Doulia, D.; Rigas, F.; Gimouhopoulos, C. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2001**, 76(1), 83-89.
136. Titus, E.; Kalkar, A. K.; Gaikar, V. G. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 223(1-3), 55-61.
137. Ikhsan, J.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; Angove, M. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 273(1), 1-5.
138. Ahamed, M. J.; Hossan, J. *Talanta* **1995**, 42(8), 1135-1142.
139. Hirs, C. H. W. Detection of peptides by chemical methods, in *Methods in Enzymology*, Volume 11 ed.; Academic Press: **1967**; pp. 325-329.
140. Hirs, C. H. W.; Stein, W. H.; Moore, S. *Journal of Biological Chemistry* **1954**, 211(2), 941-950.
141. Peterson, C. L.; Perry, D. L.; Masood, H.; Lin, H. H.; White, J. L.; Hem, S. L.; Fritsch, C.; Haeusler, F. *Pharmaceutical Research* **1993**, 10(7), 998-1004.
142. West, A. R. *Solide State Chemistry and Its Applications*; Chichester, **1987**.
143. Crepaldi, E. L. *Tese de Doutorado* FFCLRP, Universidade de São Paulo, **2000**.
144. Aisawa, S.; Hirahara, H.; Uchiyama, H.; Takahashi, S.; Narita, E. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 167(1), 152-159.
145. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *Journal American chemical Society* **1940**, 62 1723-1732.
146. Bitting, D.; Harwell, J. H. *Langmuir* **1987**, 3(4), 500-511.
147. Roy, P.; Fuersten.DW *Surface Science* **1972**, 30(2), 487-&.
148. Somasundaran, P.; Fuerstenau, D. W. Society of Mining Engineers, AIME 252, 275. 1972.
Ref Type: Generic
149. Fridriksberg, D. A.; Tikihomolova, K. P.; Sidorova, M. P. *Croatica Chemica Acta* **1979**, 52(2), 125-137.
150. Somasundaran, P. *Croatica Chemica Acta* **1979**, 52(2), 67-86.
151. Rosen, M. J. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1975**, 52(11), 431-435.

152. Denoyel, R.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J. *Colloids and Surfaces* **1989**, 37 295-307.
153. Sastry, N. V.; Sequaris, J. M.; Schwuger, M. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, 171(1), 224-233.
154. Whilton, N. T.; Vickers, P. J.; Mann, S. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7(8), 1623-1629.
155. dos Reis, M. J. *Dissertação de Mestrado* FFCLRP - Universidade de São Paulo, **2004**.

Apêndice A

Reagentes

Tabela A.1: Detalhes sobre os reagentes utilizados.

<u>Reagentes</u>	<u>Fórmula Molecular</u>	<u>Marca</u>	<u>Pureza (%)</u>
2-Metoxietanol	$C_3H_8O_2$	Acros	> 99
Acetato de Sódio	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	Merck	> 99
Acetona	C_3H_6O	Mallinkrodt	> 99
Ácido Acético	CH_3COOH	EM Science	> 99
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	> 37
Ácido L-aspartico	$C_4H_7NO_4$	Merck	> 99
Ácido L-glutâmico	$C_5H_9NO_4$	Merck	> 99
Ácido Nítrico	HNO_3	Merck	> 65
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	EM Science	> 95
Alumínio (Padrão)	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Carlo Erba	> 99
Ar Sintético	80% N_2 , 20% O_2	White-Martins	99,997
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Mallinckrodt	> 99
Cloreto de Sódio	NaCl	Mallinkrodt	> 99
Dicromato de Potássio	$K_2Cr_2O_7$	Synth	> 99
Dihidrato de Hidrodantina	$C_{18}H_{14}O_8$	Acros	> 96
Etanol	C_2H_6O	Merck	> 99
Hidrato de Morina	$C_{15}H_{10}O_7 \cdot xH_2O$	Acros	> 95
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt	> 98
L-fenilalanina	$C_9H_{11}NO_2$	Acros	> 98
Ninidrina	$C_9H_4O_3 \cdot H_2O$	Mallinckrodt	> 98
Nitrato de Alumínio(III) Nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Riedel-de-Haën	> 98
Nitrato de Magnésio (II) Hexahidratado	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Mallinckrodt	> 99
Nitrogênio	N_2	White-Martins	>99,997
Óxido de Magnésio	MgO	Fisons	> 96
Oxigênio	O_2	White-Martins	>99,9
Zinco Metálico	Zn	J.T. Baker	> 99

Apêndice B

Curvas Padrão

Neste anexo são apresentadas todas as curvas-padrão utilizadas nos experimentos visando o cálculo e a determinação de concentrações em solução.

A *Figura B.1* apresenta as curvas-padrão utilizadas nas quantificações dos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} . Os coeficientes de absorção molar e correlação das retas obtidas a partir dos gráficos estão indicados na *Tabela B.1*. Os resultados para ambos os coeficientes obtidos são bons justificando o emprego de tais técnicas de análise.

Figura B.1: Curvas Padrão. a) determinação de Mg^{2+} ; b) determinação de Al^{3+} .

Tabela B.1: Constantes obtidas através das curvas padrão para Mg^{2+} e Al^{3+} .

M	Coefficiente de Absorção Molar (dm³ cm⁻¹ mol⁻¹)	Coefficiente de Correlação
Mg^{2+}	$4,137 \times 10^{-2} \pm 0,04 \times 10^{-2}$	0,9998
Al^{3+}	$1,206 \pm 0,022$	0,9990

As curvas-padrão construídas e utilizadas para a quantificação das soluções de Asp, Glu e Phe são apresentadas na *Figura B.2*. Os coeficientes de absorção molar e correlação das retas obtidas a partir dos gráficos estão indicados na *Tabela B.2*.

Os três aminoácidos apresentaram um bom valor para os coeficientes de absorção molar, bem como para os coeficientes de correlação, mesmo utilizando pontos que excedem o limite de absorbância recomendável (0,8). Portanto, a utilização do método fica justificada.

Figura B.2: Curvas Padrão para os aminoácidos Asp, Glu e Phe.

Tabela B.2: Constantes obtidas através das curvas padrão para os aminoácidos Asp, Glu e Phe.

Aminoácido	Coefficiente de Absorção Molar (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Coefficiente de Correlação
Asp	1606,8 ± 12,0	0,9998
Glu	1855,7 ± 10,5	0,9998
Phe	1591,2 ± 21,9	0,9990