UNNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares".

Márcio José dos Reis

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

2004

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
 I - INTRODUÇÃO	 1
I.1 - HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	1
I.1.1 - ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	2
I.1.2 - SÍNTESE DE HDLs	5
I.1.2.1 - MÉTODOS DE SÍNTESE DIRETA.....	6
I.1.2.2 - MÉTODOS DE SÍNTESE INDIRETA.....	8
I.1.3 - PROPRIEDADES DOS HDLs.....	10
I.1.4 - APLICAÇÕES.....	14
I.2 - TENSOATIVOS ANIÔNICOS	16
I.2.1 - DOCECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO	19
I.2.2 - OCTILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO	19
I.3 - ADSORÇÃO	20
I.3.1 - ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS ANIÔNICOS.....	20
I.3.2 - ADSORÇÃO EM HDLS	24
II - OBJETIVOS	27
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	28
III.1 - MATERIAIS.....	28
III.2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	28
III.2.1 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA [Mg-Al- CO ₃].....	28
III.2.1.1 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NO PÓ	29
III.2.1.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	30
III.2.1.3 - QUANTIFICAÇÃO DOS CÁTIOS MAGNÉSIO E ALUMÍNIO NO HDL PREPARADO	30
III.2.1.4 - ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	31
III.2.1.5 - MEDIDA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DO HDL EM SUSPENSÃO	32
III.2.1.6 - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO HDL UTILIZADO COMO ADSORVENTE.....	32
III.2.1.7 - OBTENÇÃO DE IMAGENS TOPOGRÁFICAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	33
III.2.1.8 - MICROANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDX)	33
III.2.1.9 - ANÁLISE POR INFRAVERMELHO.....	34
III.2.2 - PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS UTILIZADOS - ADSORVATOS	34

III.2.2.1 - DETERMINAÇÃO DA CMC DOS TENSOATIVOS.....	35
III.2.2.2 - QUANTIFICAÇÃO DOS ALQUILBENZENOSULFONATOS EM SOLUÇÃO	35
III.2.3 - ADSORÇÃO.....	36
III.2.3.1 - OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS	36
III.2.3.2 - MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROCINÉTICO	38
III.2.4 - FORMA DE TRATAMENTO DOS DADOS	38
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
IV.1 - PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA [Mg-Al-CO ₃] - ADSORVENTE	42
IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS UTILIZADOS - DETERMINAÇÃO DA CMC.....	47
IV.3 - ADSORÇÃO	50
IV.3.1 - ADSORÇÃO DE SDBS	50
IV.3.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA.....	51
IV.3.1.2 - EFEITO DA FORÇA IÔNICA	54
IV.3.1.3 - EFEITO DO pH.....	58
IV.3.1.4 - ANÁLISE DO ADSORVENTE ANTES E APÓS ADSORÇÃO DE SDBS	60
IV.3.1.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA NA ADSORÇÃO DE SDBS	62
IV.3.1.6 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS (MEV) DO HDL COM SDBS ADSORVIDO.....	63
IV.3.2 - ADSORÇÃO DE SOBS.....	65
IV.3.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA.....	65
IV.3.2.2 - EFEITO DA FORÇA IÔNICA	67
IV.3.2.3 - EFEITO DO pH.....	70
IV.3.2.4 - ANÁLISE DO ADSORVENTE ANTES E APÓS ADSORÇÃO DE SOBS	71
IV.3.2.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA NA ADSORÇÃO DO SOBS	73
IV.3.2.6 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS (MEV) DO HDL COM SOBS ADSORVIDO.....	74
IV.4 - EFEITO DO COMPRIMENTO DA CADEIA ALQUÍLICA DO TENSOATIVO	76
V - CONCLUSÕES.....	79
VI - PERSPECTIVAS	81
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A - ABREVIATURAS	89
APÊNDICE B - REAGENTES.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).	2
Figura 2. Representação esquemática da estrutura do tipo da hidrotalcita.....	2
Figura 3. Representação esquemática dos domínios contendo água nos HDLs.....	5
Figura 4. Representação esquemática das aplicações dos HDLs.....	14
Figura 5. Representação esquemática do SDBS.....	19
Figura 6. Representação esquemática do SOBS.	19
Figura 7. Representação esquemática da isoterma de adsorção de tensoativos.	23
Figura 8. Curva padrão para dosagem de magnésio.	30
Figura 9. Curva padrão para dosagem de alumínio.....	31
Figura 10. Curva padrão para a quantificação espectrofotométrica de SDBS.....	35
Figura 11. Curva padrão para a quantificação espectrofotométrica de SOBS.....	36
Figura 12. Padrão de difração de raios-X no pó para o $\text{Zn,Cu-Al-CO}_3\text{-HDL}$ utilizado como composto modelo.(104)	38
Figura 13. Padrão de difração de raios-X no pó do HDL de Mg-Al-CO_3	42
Figura 14. Isotermas BET para o HDL de MgAlCO_3 para a determinação de área superficial.....	44
Figura 15. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL de Mg-Al-CO_3 contendo carbonato.....	45
Figura 16. Variação do tamanho médio de partículas em suspensão com a adição de NaCl	46
Figura 17. Variação do Potencial Eletrocinético em função do pH de suspensões de HDL em água deionizada.....	47
Figura 18. Curva de tensão superficial em função da concentração de SDBS em solução aquosa sem adição de NaCl	48
Figura 19. Curva de tensão superficial em função da concentração de SDBS em solução aquosa com $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl	48
Figura 20. Curva de tensão superficial em função da concentração de SOBS em solução aquosa sem adição de NaCl	48

Figura 21. Curva de tensão superficial em função da concentração de SOBS em solução aquosa com 0,1 mol dm ⁻³ de NaCl.	48
Figura 22. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SDBS em HDL de Mg-Al-CO ₃ : efeito da temperatura.	52
Figura 23. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SDBS em HDL de Mg-Al-CO ₃ : efeito da força iônica.	55
Figura 24. Variação do potencial eletrocinético em função da concentração de tensoativo. Efeito da presença de micelas.	56
Figura 25. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SDBS em HDL de Mg-Al-CO ₃ : efeito do pH.	58
Figura 26. Espectro na região do Infravermelho para o HDL de Mg-Al-CO ₃ : (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SDBS.	60
Figura 27. Difração de raios-X no pó para o HDL de Mg-Al-CO ₃ : (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SDBS.	61
Figura 28. Micrografia do HDL de Mg-Al-CO ₃ preparado. Magnificação: 5000 X.	64
Figura 29. Micrografias do HDL Mg-Al-CO ₃ com SDBS adsorvido a 298 K, pH 7,0, e sem adição de NaCl: (a) concentração de tensoativo abaixo da CMC (2x10 ⁻³ mol dm ⁻³) e (b) concentração de tensoativo acima da CMC (5 x 10 ⁻³ mol dm ⁻³). Magnificação: 5000 X.	64
Figura 30. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SOBS em HDL de Mg-Al-CO ₃ : efeito da temperatura.	66
Figura 31. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SOBS sobre HDL de Mg-Al-CO ₃ : efeito da força iônica.	68
Figura 32. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SOBS sobre HDL de Mg-Al-CO ₃ : efeito do pH.	70
Figura 33. Espectro na região do Infravermelho para o HDL de Mg-Al-CO ₃ : (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SOBS.	72
Figura 34. Difração de raios-X no pó para o HDL de Mg-Al-CO ₃ : (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SOBS.	72
Figura 35. Micrografia do HDL do Mg-Al-CO ₃ com SOBS adsorvido a 298 K, pH 7,0, fi = 0, em baixa concentração de tensoativo. Magnificação: 5000 X.	74

Figura 36. Micrografia do HDL Mg-Al-CO_3 com SOBS adsorvido em alta concentração de tensoativo (patamar de adsorção): (a) 313 K, pH 7,0, $f_i = 0$. Magnificação: 10000X, (b) 298 K, pH 7,0 e $f_i = 0$. Magnificação: 5000X.....	75
Figura 37. Isotermas de adsorção de (●) SDBS e (o) SOBS sobre HDL de Mg-Al-CO_3 . Massa de HDL, 1:500, para ambos os tensoativos.	76
Figura 38. Isotermas de adsorção de SDBS em duas massas diferentes de HDL de Mg-Al-CO_3 : (o) 1:250 e (●) 1:500.....	77
Figura 39. Isotermas de adsorção, em duas massas diferentes de HDL de Mg-Al-CO_3 , de (●) SDBS 1:250 e (o) SOBS 1:500.	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.	3
Tabela II. Condutividade de Zn-Cr-HDLs em pastilhas (prensadas a partir do pó) de acordo com o ânion interlamelar.....	12
Tabela III. Propriedades físico-químicas do dodecilbenzenosulfonato de sódio.....	19
Tabela IV. Propriedades físico-químicas do octilbenzenosulfonato de sódio.	19
Tabela V. Medidas do tamanho de partículas em suspensões de HDL: efeito da adição de NaCl.....	46
Tabela VI. Valores de CMC dos tensoativos em solução aquosa, determinados em diferentes valores de força iônica.....	48
Tabela VII. Taxa de extração de SDBS em cada condição de temperatura.	54
Tabela VIII. Medidas de potencial eletrocinético de suspensões de HDL em função da adição de NaCl.....	57
Tabela IX. Taxa de extração de SDBS em cada condição de força iônica.	57
Tabela X. Taxa de extração de SDBS em cada condição de pH.	59
Tabela XI. Taxa de extração de SOBS em cada condição de temperatura.....	67
Tabela XII. Taxa de extração de SOBS em cada condição de força iônica.....	69
Tabela XIII. Taxa de extração de SOBS em cada condição de pH.	71

RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos lamelares do tipo da hidrotalcita, são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre essas camadas. Estes compostos são representados pela fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion divalente, M^{3+} representa um cátion trivalente e A^{m-} representa um ânion com carga $m-$. Os HDLs apresentam uma grande diversidade de aplicações podendo ser utilizados como catalisadores ou suporte para catalisadores, trocadores iônicos, antiácidos, adsorventes.

A adsorção de tensoativos em interfaces sólido/líquido é um fenômeno amplamente estudado devido à sua relação direta com estabilidade de colóides. A adsorção de tensoativo em superfícies de óxidos minerais é um processo importante no estudo de detergência, flotação de minerais, dispersão/floculação, crescimento de partículas em suspensão, melhoria na recuperação de óleos, lubrificação, cromatografia, entre outros processos. Mesmo sendo a adsorção um processo muito estudado em sólidos como carvão mineral, resinas poliméricas, polímeros, fibras naturais e sintéticas e em óxidos minerais, os trabalhos que tratam da adsorção de tensoativos em HDLs são escassos.

Este projeto teve como principais objetivos a síntese e caracterização de HDL de magnésio e alumínio intercalado com ânion carbonato e o estudo das propriedades de adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados, dodecilbenzenosulfonato e octilbenzenosulfonato, na superfície deste HDL, investigando o efeito da temperatura, do pH e da força iônica do meio e a influência do tamanho da cadeia hidrofóbica, no processo de adsorção.

Para a síntese do HDL foi utilizado o método de coprecipitação a pH variável seguido de tratamento hidrotérmico. O material obtido foi caracterizado através das técnicas de difração de raios-X no pó, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, adsorção de nitrogênio, análise

elementar, e espalhamento de luz. A adsorção foi realizada pelo método de batelada, com o controle dos parâmetros envolvidos. Os resultados de adsorção mostraram que para ambos os tensoativos, as variáveis afetam a adsorção de maneira semelhante. Uma diminuição na quantidade de tensoativo adsorvida é observada em maiores temperaturas e em maiores valores de pH. Quando a adsorção é realizada em maior força iônica, uma maior quantidade adsorvida é observada para ambos os tensoativos estudados, exceto para o caso da adsorção de SDBS em concentrações acima da CMC. Uma competição entre a formação de micelas e a adsorção explica estes resultados.

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs) or the hydrotalcite-like compounds are a class of material with structure formed by the stacking of positively charged layers of mixed divalent and trivalent cations hydroxides, containing in the interlayer spaces solvated anions. They can be represented by the general formula: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, where M^{2+} and M^{3+} represent respectively a divalent and a trivalent cation, A^{m-} represents a anion with charge $m-$. According to their chemical composition, crystallinity, thermal stability and other physical-chemical properties, the LDHs can be used in a wide variety of application areas as catalysts or catalysts support, as antacid, as anionic exchanger, as adsorbents.

The adsorption of surfactants at the solid/liquid interfaces has been extensively studied due to its direct relationship with colloids stability. The surfactant adsorption on mineral oxides is an important process in the study of detergency, mineral flotation, dispersion/flocculation, particles growth in suspension, oil recovery enhanced, lubrication and chromatography, among others. Even though this is an extensively studied process, few reports concerning to the adsorption of surfactants on LDH are available in the literature.

The aim of this project was the synthesis and characterization of HDL of magnesium and aluminum containing carbonate as the intercalated anions and the adsorption study of sulfonated anionic surfactants, dodecylbenzenesulfonate and octylbenzenesulfonate, on this HDL, investigating the influence of the temperature, of the pH, of the ionic strength media and of the hydrophobic chain length on the adsorption process. The adsorbent was synthesized by the co precipitation method and characterized by PXRD analysis, infrared spectroscopy, TG/DT analysis, specific surface area, zeta potential measurements, and elemental chemical analysis. The adsorption was carried out by the batch method, with the control of the involved parameters. The results of the adsorptions showed that for both surfactants the variables affect the adsorption in a similar way. A decrease in the amount of adsorbed surfactant is observed at higher temperature and higher pH values. At higher ionic strength medium, the amount of adsorption increase for both surfactants,

except for SDBS at equilibrium concentration higher than CMC. A competition between the micelle formation and adsorption can explain these results.

I - INTRODUÇÃO

I.1 - HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos lamelares do tipo da hidrotalcita, são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. Estes materiais, também conhecidos como argilas aniônicas, podem ser facilmente sintetizados em laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química. Os HDLs podem ser sintetizados com uma composição puramente inorgânica, quando ânions inorgânicos são intercalados entre as lamelas inorgânicas. Materiais desta classe com composições mistas, orgânica-inorgânicas, podem ser sintetizados através da intercalação de ânions orgânicos em matrizes inorgânicas. Esta variedade na composição torna esta classe de material bastante versátil quanto as suas aplicações. Além disto, diferentes HDLs podem ser obtidos substituindo-se os ânions interlamelares em um composto previamente preparado, o que aumenta ainda mais a versatilidade destes materiais.

Esses compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, onde: M^{2+} representa um cátion divalente; M^{3+} representa um cátion trivalente; e A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m .

Os primeiros estudos reportados sobre a síntese destes compostos datam de 1930, quando Feitknecht,⁽¹⁾ fazendo reagir soluções diluídas de sais metálicos com base, obteve os primeiros hidróxidos duplos lamelares. Até então, haviam sido reportados estudos sobre compostos naturais da família das argilas aniônicas, por vários mineralogistas,⁽²⁻⁴⁾ embora estes minerais sejam relativamente raros.

Atualmente, com o desenvolvimento de técnicas de síntese, estes compostos podem ser facilmente produzidos em pequenas quantidades em laboratório ou até mesmo em escala industrial.

I.1.1 - ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

A estrutura destes materiais será mais bem entendida iniciando-se pela estrutura da brucita. A brucita é um mineral de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que apresenta em sua estrutura cátions magnésio localizados no centro de octaedros coordenados por ânions hidroxilas. Nesta estrutura, estes octaedros compartilham arestas entre si formando camadas neutras e planas (Figura 1) que são mantidas “empilhadas” por meio de ligações de hidrogênio entre as camadas adjacentes. Substituindo-se isomorficamente uma parcela de cátions divalentes por cátions trivalentes na estrutura da brucita, obtêm-se lamelas com carga residual positiva, proveniente do cátion trivalente. Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânions que, juntamente com moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares, promovendo o empilhamento das camadas. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com a estrutura do tipo da hidrotalcita (Figura 2). A hidrotalcita é um mineral natural que contém cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e o ânion carbonato intercalado.

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Figura 2. Representação esquemática da estrutura do tipo da hidrotalcita.

Uma grande variedade de HDLs pode ser preparada pela utilização de diversas combinações de cátions M^{2+} e M^{3+} , ou pela variação da proporção entre os mesmos, além da variação dos ânions interlamelares. Para formar os HDLs, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica o que implica em uma

faixa de raio iônico cujo valor, normalmente aceito pelos pesquisadores, é de 0,50-0,74 Å. Cátions maiores como o Ca(II) (raio iônico = 1,00 Å) podem fazer parte desta estrutura, como no mineral hidrocalumita,⁽⁵⁾ mas neste caso o ambiente octaédrico se torna instável (coordenação 6+1) com os cátions descentralizados em relação ao plano médio das camadas. Da mesma forma, cátions pequenos, como o Be(II) ou o B(III) (raios iônicos 0,27 e 0,12 Å respectivamente) não podem fazer parte desta estrutura, pois apresentam apenas coordenação tetraédrica. Os cátions que podem fazer parte da estrutura dos HDLs podem também apresentar coordenação tetraédrica, entretanto, a estabilização é maior no caso da coordenação octaédrica, sendo esta portanto preferencial.⁽⁶⁾

Também é possível a síntese de HDLs contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente, o que amplia ainda mais as possibilidades de variação na composição dos HDLs.^(7,8) Na tabela I são apresentadas as possíveis combinações de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.

Tabela I. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.

cátion	trivalente														
Bivalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x
Ni	x	x	x	x	x	x				x					
Zn	x		x												
Cu	x		x												
Co	x	x	x	x						x	x				
Mn	x		x		x			x							
Fe	x	x													
Ca	x														
Li**	x														
Cd	x														

* tetravalente

**monovalente

Uma ampla variedade de ânions pode ser intercalada em HDLs por vários métodos, tanto pela síntese direta como pela substituição dos ânions interlamelares de HDLs previamente preparados. Estes ânions podem ser orgânicos, inorgânicos, ou em alguns casos organo-inorgânicos, como mostrado abaixo.

•	Carboxilatos	tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos...
•	Polímeros aniônicos	poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estireno-sulfonato)...
•	Macrociclos	ftalocianinas e porfirinas
•	Biomoléculas	Peptídeos, ATP...
•	Sulfatos	dodecil-sulfato, octil-sulfato...
•	Sulfonatos	dodecilbenzeno-sulfonato, p-tolueno-sulfonato...
•	Fosfonatos	benzeno-difosfonato, fenil-fosfonato...
•	• Haletos	F^- , Cl^- , Br^- , I^- ...
•	Oxo-ânions	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, silicatos, boratos...
•	Iso e Heteropolioxo-metalatos	vanadatos, molibidatos, tungstatos...
•	Ânions complexos	$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$...
•	Compostos lamelares	$Mg_2Al(OH)_6$, $[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]$

A intercalação de mais de um ânion não é comum, os exemplos apresentados na literatura até hoje são discutíveis.^(9,10)

Para a intercalação de tensoativos aniônicos e alguns carboxilatos aromáticos, 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.^(11,12)

Análises de composição química de HDLs mostram que estes materiais apresentam uma certa quantidade de água. As moléculas de água podem estar localizadas no domínio interlamelar (hidratando os ânions intercalados), sendo denominadas como moléculas de água intrínsecas. As moléculas de água podem ainda, estarem adsorvidas na superfície dos cristalitos. Estas são designadas moléculas de água extrínsecas. Desta forma, o estado de hidratação global é a soma dos termos: hidratação intrínseca e hidratação extrínseca. A Figura 3 mostra uma representação esquemática dos domínios das moléculas de água nos HDLs.⁽¹³⁾

Figura 3. Representação esquemática dos domínios contendo água nos HDLs.

A composição global do material é então diferente daquela dos cristalitos. A uma dada temperatura e pressão parcial de vapor de água, existe um equilíbrio entre a umidade relativa da atmosfera, a hidratação intrínseca e a hidratação extrínseca. A quantidade total de água nos HDLs pode ser determinada através de análise termogravimétrica.⁽¹⁴⁾

I.1.2 - SÍNTESE DE HDLs

Existem vários métodos para a síntese de HDLs, que podem ser classificados de maneira geral como métodos de síntese direta ou de síntese indireta.

Dentre os métodos de síntese direta os principais são: o método de sal-base, também chamado de coprecipitação,⁽¹⁵⁾ o método de sal-óxido⁽⁵⁻⁶⁾ e a síntese hidrotérmica, esta última bem menos utilizada.⁽¹⁶⁾ Outros métodos importantes de síntese direta que podem ser destacados são: o método de hidrólise induzida;⁽¹⁷⁾ o método sol-gel⁽¹⁸⁾ e o método de síntese eletroquímica.⁽¹⁹⁾

Os métodos de síntese indireta são realizados partindo-se de um HDL, previamente preparado, e a partir deste se obtém um novo HDL pela substituição do ânion interlamelar. Neste caso, a substituição do ânion pode ser realizada de várias formas e depende da capacidade do ânion intercalado para estabilizar a estrutura

lamelar.⁽¹⁵⁾ Os métodos de síntese indireta utilizados são: troca aniônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição aniônica em fase dupla, sendo este último método desenvolvido em nosso laboratório.⁽¹²⁾

1.1.2.1 - MÉTODOS DE SÍNTESE DIRETA

O método de sal-base é o mais utilizado na preparação de HDLs.^(13,15) Este método consiste na adição de uma solução dos cátions di e trivalente sobre uma solução em pH alcalino contendo o ânion a ser intercalado (pH decrescente). Esta síntese é chamada de coprecipitação a pH variável. Para que o sólido resultante apresente uma melhor cristalinidade, se faz necessário o controle das variáveis envolvidas no processo, como a velocidade da adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação, a temperatura da mistura e o pH final da suspensão formada. O método de coprecipitação a pH variável também pode ser realizado a pH crescente. Este método é também conhecido como método de titulação, que consiste na precipitação simultânea (coprecipitação) onde se adiciona uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução contendo os cátions. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pHs mais baixos que os bivalentes, dificilmente serão obtidos HDLs puros, utilizando o método de síntese a pH crescente.⁽²⁾

A coprecipitação também pode ser realizada a pH constante, normalmente apresentando vantagens sobre o método de coprecipitação a pH variável, como uma maior homogeneidade, pureza de fase e cristalinidade dos materiais obtidos. A síntese por este método é normalmente realizada pela adição da solução dos cátions sobre a solução do ânion a ser intercalado, concomitante à adição de uma solução de hidróxido de sódio ou potássio, para manter o pH constante.^(15,20)

Em muitos casos, a otimização dos métodos de síntese não é suficiente para a obtenção de HDLs com boa organização estrutural e pureza de fase. O tratamento hidrotérmico, posterior à precipitação, geralmente melhora a cristalinidade do precipitado. Este tratamento geralmente é feito no próprio meio de precipitação ou,

alternativamente, filtrando o precipitado e recolocando-o em solução do ânion de interesse.⁽²¹⁾

Miyata e colaboradores estudaram o efeito do tratamento hidrotérmico em $\text{MgAlCO}_3\text{-HDLs}$, os resultados indicaram um aumento no tamanho dos cristais com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento.⁽²²⁾

O método do sal-óxido consiste na adição de uma solução do cloreto do cátion trivalente e o ânion a ser intercalado sobre uma suspensão do óxido do cátion divalente, mantendo o sistema sob agitação durante várias horas. Para propiciar a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente, o pH deve ser mantido levemente ácido^(5,6) e o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente e ser estável em meio ácido.

Este método apresenta algumas limitações:

- i) o óxido do cátion bivalente deve sofrer hidrólise lenta.
- ii) o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente.
- iii) o ânion a ser intercalado deve ser estável em meio ácido.

O método por síntese hidrotérmica é realizado fazendo-se uma suspensão dos óxidos de ambos os cátions, divalente e trivalente. Sobre esta suspensão adiciona-se uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. Submetendo esta suspensão a um vigoroso tratamento térmico, em alta pressão, o HDL é formado apresentando uma grande vantagem sobre os demais métodos de síntese, pois por este método se evita a presença de sais.⁽²³⁾ Em alguns casos no lugar da solução do ácido se utiliza o anidrido do mesmo (CO_2 , NO_2).

O método de hidrólise induzida, apresentado por Taylor em 1984, consiste na precipitação de um hidróxido de cátion metálico, normalmente o cátion trivalente, em um pH mais baixo (normalmente de 0,2 a 0,5 unidades de pH) que o pH de precipitação do hidróxido do outro cátion metálico (normalmente o cátion bivalente).⁽¹⁷⁾ A suspensão aquosa do cátion metálico trivalente é então adicionada à solução aquosa do cátion bivalente, mantendo o pH em um valor fixo pela adição simultânea de uma solução aquosa de NaOH $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

O método sol-gel também tem sido utilizado na síntese de HDLs com a grande vantagem de produzir materiais mais puros. Neste método, faz-se a reação de uma

solução alcoólica de etóxido de magnésio dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido 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.^(18,24)

A síntese eletroquímica é um método que foi utilizado principalmente para sintetizar Ni-MIII-NO₃-HDLs, onde MIII pode ser Cr, Al ou Fe.⁽¹⁹⁾ Neste método um eletrodo de níquel metálico é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e o nitrato do metal trivalente. Reduz-se o nitrato a nitrito com formação de hidroxila, segundo a reação,

que provoca a precipitação do hidróxido duplo lamelar na superfície deste eletrodo. Os resultados mostraram que não se obteve HDLs com alta cristalinidade. Contudo, este método tem grande importância devido à aplicação posterior do eletrodo formado. Certas características do eletrodo obtido, como uma excelente homogeneidade e aderência do HDL na superfície, tornam este método bastante relevante. Utilizando este mesmo método, mas empregando eletrodos de platina,⁽²⁵⁾ foram sintetizados Mg-Al-, Mg-Cr-, Ni-Al- e Ni-Mn-HDLs, produzindo resultados inferiores aos obtidos por outros métodos (principalmente quanto a cristalinidade) para os respectivos sistemas, exceto para o Ni-Mn-HDL. A síntese de um HDL deste último sistema é complicada, devido às reações redox que o Mn(III) pode sofrer, e a síntese eletroquímica parece ser um bom caminho para se contornar este problema.

I.1.2.2 - MÉTODOS DE SÍNTESE INDIRETA

Um dos métodos indiretos para se preparar hidróxidos duplos lamelares é através da substituição por troca aniônica direta em solução em um HDL precursor (preparado previamente por método de síntese direta) contendo como espécie interlamelar ânions que apresentam fraca interação com as lamelas, como cloreto ou nitrato. Este precursor é então colocado em contato com uma solução concentrada do

ânion a ser intercalado, para que haja a substituição do cloreto ou nitrato pelo ânion de interesse.⁽¹³⁾

Um outro método de síntese indireta, desenvolvido por Bish,⁽²⁶⁾ consiste em preparar uma suspensão de HDL contendo um ânion interlamelar suscetível a ataque ácido (como o carbonato ou carboxilatos) e adicionar sobre esta suspensão uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. Em alguns casos, como não se dispõe diretamente da forma ácida do ânion que se deseja intercalar, o pH do meio é ajustado pela adição de um ácido cuja base conjugada tem pouca tendência a ser intercalada, como o ácido nítrico.⁽²⁷⁾ No entanto, é necessário um controle de pH, não muito ácido, uma vez que pode haver destruição das lamelas do HDL em valores de pH muito baixos.

A síntese indireta também pode ser realizada baseado em uma propriedade interessante dos HDLs, chamada “efeito memória”. Neste método, o HDL precursor contendo o ânion carbonato é calcinado para a eliminação do ânion carbonato. Após a calcinação obtém-se um óxi-hidróxido duplo que colocado em contato com a solução aquosa contendo o ânion de interesse dá origem a um novo HDL.⁽¹³⁾ Este método porém, está limitado a HDLs que apresentam o “efeito memória”. Os HDLs de Mg / Al e os de Zn/Cr⁽²⁸⁾ são os únicos sistemas para os quais já foi demonstrada a possibilidade de regeneração da estrutura. Contudo, alguns pesquisadores encontraram dificuldades em reproduzir os resultados reportados para o Zn-Cr-HDL.⁽²⁹⁾

Em nosso laboratório foi desenvolvido um novo método para preparação de HDLs por via indireta, através da substituição por troca iônica em fase dupla. Neste método, utiliza-se um HDL precursor contendo o ânion dodecilsulfato (DS) intercalado.⁽¹¹⁾ A troca aniônica é realizada através da adição de um tensoativo catiônico (CTAB, brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil-amônio) numa suspensão que contenha o precursor, o ânion a ser trocado em contato com uma fase orgânica (clorofórmio) onde o sal formado entre os tensoativos aniônico e catiônico seja solúvel. Assim o ânion do tensoativo no precursor pode ser deslocado para a fase orgânica permitindo a intercalação do ânion de interesse. Os resultados obtidos indicaram a formação de HDLs com alta cristalinidade e pureza de fase.^(11,12)

I.1.3 - PROPRIEDADES DOS HDLs

Os HDLs apresentam propriedades como estabilidade térmica, capacidade de troca aniônica, porosidade e área superficial elevadas, e interessantes propriedades eletroquímicas.

A estabilidade térmica dos HDLs é determinada através de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD).^(25,30) A decomposição dos HDLs geralmente se inicia com a perda de água adsorvida que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 370 K, e em seguida ocorre a perda de água de hidratação em uma faixa de temperatura que vai de 370 K até 470 K; a decomposição dos grupos hidroxilas (desidroxilação) por condensação e formação de água ocorre entre 570 K e 770 K; os grupos hidroxilas residuais são decompostos entre 870 K e 970 K.^(23,31-33) A decomposição dos ânions intercalados deve ser analisada para cada caso. Em HDLs de Mg-Al-CO₃, a decomposição dos ânions carbonatos ocorre na faixa de 570 K a 770 K.

Quando ânions orgânicos são intercalados, a decomposição se torna mais complexa. Besse e colaboradores reportaram a decomposição de succinato e tartarato em HDLs de Mg e Al, observando que os materiais apresentaram contração da distância interlamelar a partir de 423 K.⁽³⁴⁾

A capacidade de troca iônica dos HDLs é uma de suas propriedades mais importantes, uma vez que possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar.^(11,12) Esta propriedade depende da razão entre os cátions metálicos M²⁺ e M³⁺. A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M²⁺/M³⁺) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de 0,5 > x > 0,14. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica; uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta a cinética do processo de troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material.⁽²⁾

Além disso, a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar deve ser considerada para a propriedade de troca iônica. Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte sequência de interação com as lamelas e, por consequência, facilidade de intercalação:

A propriedade de troca iônica é uma das características mais importantes dos HDLs. É possível a troca de um grande número de ânions interlamelares por uma grande variedade de outros.

Nota-se pela ordem de estabilização das lamelas, que HDLs contendo o ânion carbonato intercalado, não são eficientes para a troca iônica uma vez que estes ânions tornam as lamelas bastante estáveis. Geralmente são utilizados como trocadores iônicos os HDLs intercalados com cloretos ou nitratos.⁽³⁵⁾

A eficiência na utilização de HDLs do sistema Mg-Al-NO₃ já foi demonstrada para a remoção de ânions inorgânicos, em solução aquosa, como Cr(VI) (na forma de cromato e dicromato).⁽³⁶⁾ A capacidade total de troca foi de 2 e 1,2 mmol g⁻¹, respectivamente para o cromato e o dicromato, ambos em concentração de 300 ppm. Para a remoção de ânions orgânicos foram utilizados HDLs de Zn-Cr-NO₃. Os primeiros resultados foram reportados por Miyata e Kumara⁽³⁷⁾ que utilizaram este tipo de HDL para a intercalação de alquilsulfatos com cadeias longas e curtas.

Diferentemente das argilas catiônicas, os HDLs não apresentam propriedades de expansão para intercalar moléculas neutras e grandes quantidades de água. Esta diferença é atribuída à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares. Entretanto, a inserção de moléculas polares é possível, especialmente quando as lamelas já estão separadas (intercaladas) por ânions volumosos, por exemplo, o [Zn₂Cr(OH)₆]C₁₂H₂₅SO₄.2H₂O, com espaçamento basal de $d = 26,15 \text{ \AA}$ que exibe uma expansão intracristalina para $d = 44,9 \text{ \AA}$ na presença de n-C₁₆H₃₃OH.⁽²⁾

A porosidade e a área superficial dos HDLs estão intimamente ligadas com a sua capacidade de adsorção. A porosidade já foi estudada por alguns pesquisadores,⁽³²⁾ que observaram a existência de poros com diâmetros entre 75 e 300

À para HDLs do sistema Mg-Al-CO₃. A área superficial dos HDLs normalmente variam em uma faixa de 50 a 100 m² g⁻¹, sendo que a área interna não está disponível devido à alta densidade de carga das lamelas provocar o preenchimento do domínio interlamelar por ânions e moléculas de água. Esses valores de área superficial estão intimamente relacionados com as condições sob as quais estes materiais são preparados. Valores de área superficial maiores foram reportados na literatura atingindo um valor de 200 m² g⁻¹, no entanto, esses valores foram obtidos apenas esporadicamente.^(18,23,24) Quando ânions orgânicos estão envolvidos, este valor tende a diminuir, o que pode ser explicado pela adsorção destes ânions na superfície dos poros.

Os HDLs também podem apresentar propriedades eletroquímicas apresentando condutividade elétrica que está relacionada à mobilidade dos ânions interlamelares. Esta mobilidade, por sua vez, depende da densidade de carga do HDL e do próprio ânion (relação carga/raio), e da geometria dos mesmos. Um estudo realizado por Lal e Howe mostra a condutividade de alguns ânions em ZnCrA-HDLs⁽³⁸⁾ onde A é F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, ou OH⁻. A ordem de condutividade encontrada, apresentada na tabela abaixo, foi completamente diferente da ordem de afinidade dos ânions pelas lamelas.

Tabela II. Condutividade de Zn-Cr-HDLs em pastilhas (prensadas a partir do pó) de acordo com o ânion interlamelar.

Ânion	Condutividade/S cm ⁻¹
OH ⁻	6 × 10 ⁻⁴
Cl ⁻	3 × 10 ⁻⁴
Br ⁻	1 × 10 ⁻⁴
I ⁻	8 × 10 ⁻⁵
CO ₃ ²⁻	5 × 10 ⁻⁵
F ⁻	7 × 10 ⁻⁶
NO ₃ ⁻	3 × 10 ⁻⁶

Com exceção do ânion hidroxila, que apresenta uma alta condutividade, devido principalmente ao transporte de prótons, os demais conduzem devido à sua

própria mobilidade. A baixa condutividade quando carbonato e o fluoreto estão presentes é facilmente explicada com base em sua forte interação com as lamelas. Já a alta condutividade do cloreto (maior que a do brometo e iodeto) só pode ser explicada levando-se em conta também o tamanho dos ânions, pois um ânion maior terá menor coeficiente de difusão. Já a baixa mobilidade do nitrato foi atribuída a sua geometria e disposição no domínio interlamelar. Como este ânion não é esférico e apresenta baixa densidade de carga, o domínio interlamelar se torna muito ocupado, dificultando a mobilidade. As diferenças observadas entre as séries de condutividade e afinidade dos ânions pelas lamelas podem ser atribuídas ao fato de que a condutividade está relacionada a fatores cinéticos e a série de afinidade pelas lamelas (determinada pela constante de equilíbrio na troca aniônica) a fatores termodinâmicos. Assim, as medidas de condutividade podem ser muito úteis para se entender a cinética na troca aniônica em HDLs.

Eletrodos modificados contendo HDLs em sua superfície têm sido preparados e caracterizados. Dois tipos principais de materiais têm sido utilizados: HDLs contendo cátions eletroativos em suas lamelas e/ou contendo espécies aniônicas eletroativas intercaladas.^(39,40,41-45) Vários destes estudos mostraram que a transferência de carga é otimizada com a modificação da superfície do eletrodo com HDLs, em comparação com eletrodos não modificados ou ainda modificados com outros materiais, como hidróxidos simples. Por sua vez, a eficiente transferência de carga observada para eletrodos modificados com HDLs permite que uma maior quantidade de espécies em solução participem da reação eletroquímica. Foi ainda constatado em vários destes estudos que metais de transição, como Ni e Mn, apresentam reações redox mais facilmente reversíveis quando na estrutura do HDL que quando em outros materiais, também como uma consequência da otimização na transferência de cargas.

I.1.4 - APLICAÇÕES

Uma grande diversidade de HDLs pode ser obtida devido a possibilidade de variação do tipo dos cátions, da proporção entre eles e da substituição do ânion intercalado. Deste modo, estes materiais podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Alguns campos de aplicação para HDLs e seus produtos de decomposição térmica são mostrados na Figura 4.⁽²⁾

Figura 4. Representação esquemática das aplicações dos HDLs.

Devido à alta eficiência e especificidade dos HDLs como catalisadores básicos, as reações de condensação aldólica (reações baseadas no ataque de um carbânion a uma carbonila) utilizando HDLs são exaustivamente estudadas.⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾ Os produtos obtidos desta reação são muito utilizados como intermediários para produtos de química fina. Como exemplo de reação de condensação aldólica pode-se citar a autocondensação da acetona.⁽²⁾

Os catalisadores redox, preparados a partir dos HDLs calcinados, contêm grande quantidade de metais de transição (66-77%), maior estabilidade e tempo de vida útil que catalisadores preparados por outras técnicas convencionais e em muitos

casos maior atividade. O número de processos e sistemas envolvendo catálise redox e HDLs é muito grande. Os principais tipos de reações redox que podem utilizar HDLs como catalisadores são: reforma catalítica, síntese de metanol, síntese de álcoois de cadeia longa, alquilação e redução do nitrobenzeno.⁽⁴⁶⁻⁵¹⁾ Vários tipos de HDLs têm sido patenteados como precursores ou suporte de catalisadores para a polimerização de olefinas. Reações utilizando HDLs como suporte para catalisadores exibem mais alta atividade que aqueles preparados a partir de $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Além disso, o HDL quando utilizado como suporte, propicia uma fácil remoção do catalisador do meio reacional.

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. Além disso, tem sido investigada a influência do tipo e da proporção dos cátions metálicos MII e MIII neste tipo de material. Therias e colaboradores intercalaram ferroceno sulfonatos em ZnCrA-HDLs e ZnAlA-HDLs com diferentes razões entre os cátions e através de estudos de voltametria cíclica testaram seus comportamentos eletroquímicos.^(44,45,52)

A maior parte das aplicações dos HDLs na área medicinal é feita com MgAlCO_3 -HDL como antiácido estomacal e no tratamento de úlcera gástrica. Estudos realizados “in vitro” e “in vivo” confirmam a eficácia do HDL como antiácido.⁽⁵³⁻⁵⁹⁾ Um método efetivo para o tratamento de úlceras gástricas é inibir a ação do HCl no suco gástrico.^(60,61) A empresa Bayer AG iniciou a produção de MgAlCO_3 -HDL como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid®. Atualmente outras indústrias farmacêuticas produzem este tipo de material.

A atividade antipéptica dos HDLs pode ser atribuída tanto à adsorção da pepsina (com um ponto isoelétrico a pH 2,0) na superfície do HDL, quanto à capacidade tamponante destes materiais em pH $\approx$ 4,0. A eficiência dos HDLs no combate a úlceras gástricas também pode ser atribuída à capacidade destes materiais na adsorção e sorção de ácidos biliares.⁽⁵⁸⁾

Outra aplicação no campo medicinal que tem sido pouco explorada é a utilização de HDLs como matriz na administração sustentada de fármacos. As propriedades dos HDLs (ex.: antiácido) podem ser combinadas com as propriedades

do composto intercalado. Além disso, o material intercalado terá uma liberação sustentada decorrente da dissolução do material lamelar devido ao ataque ácido.⁽²¹⁾

Grandolini e colaboradores estudaram a intercalação e liberação “in vitro” do agente antiinflamatório ibuprofeno (IBU), ácido α -metil-4-isopropil benzóico, em HDLs de magnésio e alumínio (MgAlIBU-HDL). Estes pesquisadores compararam o perfil de liberação entre a formulação comercial de Neo-Mindol®, o MgAlIBU-HDL e uma mistura física de MgAlCl-HDL e IBU. A forma comercial do Neo-Mindol® e a mistura física do MgAlCl-HDL e IBU liberaram o fármaco instantaneamente, enquanto que a matriz de MgAlIBU-HDL teve uma liberação sustentada.⁽⁶²⁾

O'Hare e colaboradores, estudaram recentemente a liberação controlada de compostos de atividade farmacêutica, como diclorofenaco e gemfibrozil, intercalados em HDLs de lítio e alumínio. Os perfis de liberação em diferentes valores de pH (meio de dissolução) foram comparados. Para o diclorofenaco, a liberação dos ânions para solução foi mais lenta em pH 7,0 do que em pH 4,0. Para o gemfibrozil o perfil de liberação foi praticamente o mesmo nos diferentes valores de pH.⁽⁶³⁾

Os HDLs têm sido utilizados como adsorventes e/ou trocadores de ânions para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais.⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾

Em diferentes estudos, Valim e colaboradores têm demonstrado a eficácia do uso de MgAlCO₃-HDLs calcinados e não calcinados, na sorção e adsorção de tensoativos, e compostos orgânicos que são encontrados como subprodutos na produção de poliéster.⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾

I.2 - TENSOATIVOS ANIÔNICOS

Os tensoativos são compostos que se distinguem por sua estrutura anfifílica. Cada molécula contém porções hidrofílicas e hidrofóbicas, que lhes conferem o fenômeno de atividade superficial. Dependendo do grupo hidrofílico da molécula os tensoativos podem ser classificados em catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfotéricos.

Esses compostos, em soluções aquosas, se apresentam na forma de unímeros (monômeros) e micelas. As micelas são agregados moleculares, razoavelmente monodispersos. Em solventes polares os grupos apolares das moléculas de tensoativo são agregados no centro de uma estrutura organizada, ficando os grupos polares voltados para o solvente (solvente polar). As micelas são formadas a partir de uma determinada concentração de tensoativos em solução, conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Assim, em concentrações mais baixas que a CMC os tensoativos estão somente na forma de unímeros na solução, enquanto em concentrações a partir da CMC, tanto unímeros quanto micelas existem em equilíbrio na solução.⁽⁷⁰⁾

As características importantes de agentes tensoativos são: 1) a concentração máxima de espécies molecularmente dispersa; 2) diminuição na tensão superficial e interfacial de soluções bastante diluídas, devido à adsorção e orientação das moléculas nas interfaces; 3) formação de micelas acima de determinada concentração (Concentração Micelar Crítica - CMC), devido à diminuição da energia livre do sistema; e 4) solubilização de substâncias insolúveis (hidrofóbicas) em água através das micelas. Além da CMC, outras duas características que são específicas para cada tensoativo são: (i) o balanço hidrofílico-lipofílico do tensoativo (HLB, hydrophilic-lipophilic balance); e (ii) a temperatura de Kraft - T_k .

Os tensoativos que diferem apenas no comprimento da cadeia carbônica apresentam HLB diferentes. Isto influencia as demais propriedades dos tensoativos. A temperatura de Kraft, ou ponto Kraft é interpretado como a transição entre a dissolução do anfifílico formando íons e a dissolução formando micelas. Em temperaturas abaixo do ponto Kraft, a CMC está a uma concentração superior à solubilidade do anfifílico, ou seja, micelas são formadas apenas em soluções supersaturadas. Em temperaturas acima do ponto Kraft, o tensoativo forma micelas em soluções não saturadas. Solutos tensoativos não funcionam bem como detergentes ou agentes emulsificantes abaixo do ponto Kraft não só devido à baixa solubilidade, mas também porque não haverá ocorrência de micelas para agirem como solubilizadores.⁽⁷¹⁾

Tensoativos aniônicos, dentre os quais se destacam os n-alquilbenzenosulfonatos, são compostos usados na produção de detergentes domésticos, como também em processos industriais. Quando estes produtos são lançados em rios e lagos, eles se tornam um grande problema ambiental. Estes tensoativos e principalmente os produtos de sua degradação (sulfofenil carboxilatos, em inglês SPC) podem ficar no meio ambiente para um longo período de tempo⁽⁷²⁾ e podem atingir até mesmo os reservatórios subterrâneos de água fresca. Estes compostos muitas vezes provocam a formação de espumas brancas conhecidas como "cisnes-de-detergentes" que reduzem a penetração de oxigênio na água afetando as formas aquáticas aeróbicas.⁽⁷²⁾ Os detergentes podem ainda, enriquecer as águas naturais com substâncias fosfatadas, favorecendo o processo de eutroficação. Os alquilbenzenosulfonatos de cadeias lineares, embora biodegradáveis, causam problemas ao meio ambiente, pois contribuem para o aumento da população microbiana resultando em um aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para a degradação destes tensoativos. Além disso, os subprodutos, SPCs não são facilmente degradados. Mosche et al demonstraram que a presença de alquilbenzenosulfonatos inibe a digestão anaeróbica de outros compostos em solução aquosa, como acetato e propionato,⁽⁷³⁾ provavelmente devido à adsorção destes tensoativos sobre a biomassa. Deste modo, para o tratamento de água, o melhor modo para eliminar o tensoativos é removê-los do meio aquoso. Com este propósito, foram realizados estudos utilizando vários sistemas adsorventes, inclusive hidróxidos duplos lamelares (HDL).^(74,75)

Os tensoativos aniônicos utilizados para os estudos de adsorção, neste trabalho, foram dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e octilbenzenosulfonato de sódio (SOBS) (figuras 5 e 6, respectivamente) que possuem cadeias carbônicas lineares que diferem entre si apenas em relação ao comprimento da cadeia hidrofóbica, portanto servem para o estudo do efeito do caráter hidrofóbico destes tensoativos no processo de adsorção. Além disso, a escolha desses tensoativos se justifica, pois estes compostos são largamente utilizados como principais componentes de diversos produtos comerciais como xampus e detergentes de limpeza e comumente são lançados ao meio ambiente sem o devido tratamento.

1.2.1 - DOCECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO

As propriedades físico-químicas do SDBS são descritas na tabela abaixo:

Tabela III. Propriedades físico-químicas do dodecilbenzenosulfonato de sódio.

Peso Molecular	Comprimento do ânion (Å)	CMC	Índice HLB	Temperatura Kraft (°C)	Referência
348,48	24,8	$2,3 \times 10^{-3}$	9,5	~ 31,5*	(76,77)

* Valor referente ao tensoativo $C_{10}H_{21}(CH_3)C_6H_4SO_4Na$, ou seja, substitui-se um $-CH_2-$ da cadeia linear do SDBS por uma ramificação $-CH_3$.

Figura 5. Representação esquemática do SDBS.

1.2.2 - OCTILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO

As propriedades físico-químicas do SOBS são descritas na tabela abaixo:

Tabela IV. Propriedades físico-químicas do octilbenzenosulfonato de sódio.

Peso Molecular	Comprimento do ânion (Å)	CMC	HLB	Temperatura Kraft (°C)	Referência
292,48	20,1	$10,3 \times 10^{-3}$	11,4	< 31,5	(76,77)

Figura 6. Representação esquemática do SOBS.

I.3 - ADSORÇÃO

A adsorção consiste no acúmulo de partículas (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente). O processo de adsorção pode ser classificado como fisisorção e quimisorção. Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals, a adsorção é denominada fisisorção. Neste caso, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos, de uns poucos quilojoules, aproximadamente -20 KJ mol^{-1} , uma quantidade de energia insuficiente para que ocorra quebra de ligações. O aumento na temperatura deve produzir uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado de quimisorção. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas (geralmente covalente), o calor de adsorção é da mesma ordem que dos calores de reação química, sendo que valores típicos são de, aproximadamente, -200 KJ mol^{-1} . As moléculas adsorvidas por este processo tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato.

I.3.1 - ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS ANIÔNICOS

A adsorção de tensoativos em interfaces sólido/líquido é um fenômeno amplamente estudado devido à sua relação direta com estabilidade de colóides.⁽⁷⁸⁾ Além disso, a adsorção de tensoativos em superfícies de óxidos minerais é um processo importante no estudo de detergência, flotação de minerais, dispersão/floculação, crescimento de partículas em suspensão, melhoria da recuperação de óleos, lubrificação, cromatografia, entre outros processos.^(79,80)

A adsorção de tensoativos aniônicos ou de misturas binárias já foi estudada para vários sistemas de adsorvatos (geralmente alquilsulfatos e/ou alquilbenzenosulfonatos) e adsorventes diferentes dentre os quais destacam-se carvão ativo,^(81,82) resinas poliméricas,⁽⁸³⁾ polímeros,⁽⁷⁸⁾ óxidos minerais como hematita,⁽⁸⁴⁾ caolinita e alumina,⁽⁸⁵⁾ e em HDLs.

Existem vários fatores que podem influenciar no processo de adsorção na interface sólido/líquido: 1) a natureza dos grupos estruturais na superfície; se a superfície contém sítios altamente carregados ou se são grupos altamente apolares, e de que átomos esses sítios ou grupos são constituídos. 2) A estrutura molecular do tensoativo, adsorvato; se o mesmo é iônico ou não, se a região hidrofóbica é longa ou curta, linear ou ramificada, alifática ou aromática. Um aumento na cadeia do tensoativo aumenta a eficiência na adsorção, aumentando o decréscimo de energia livre relacionada à tendência de escape que a molécula do tensoativo apresenta em meio aquoso. 3) As características da fase aquosa, como o valor de pH, a presença de eletrólitos, a presença de algum aditivo como solutos polares de cadeia curta (por exemplo, álcoois e uréia) e a temperatura. Variações no pH da fase aquosa acarretam mudanças significativas na quantidade adsorvida de tensoativos em adsorventes carregados. Um abaixamento de pH torna a superfície do substrato mais positiva, pela adsorção de prótons e, em consequência disso, mais suscetível à interação do tensoativo aniônico com a superfície do adsorvente. Quando o pH é aumentado o resultado se inverte, uma vez que a superfície do adsorvente se torna menos positiva acarretando uma diminuição na quantidade adsorvida. Os íons H^+ e OH^- são portanto, determinantes no processo de adsorção. Um aumento na força iônica, devido a adição de uma sal neutro, como NaCl, também causa aumento na quantidade adsorvida provavelmente devido à diminuição da repulsão entre as partes polares dos tensoativos adsorvidos na superfície do adsorvente. O aumento de temperatura durante o processo de adsorção geralmente acarreta uma diminuição na adsorção de tensoativos quando a adsorção ocorre por fisisorção.

São vários os mecanismos pelos quais os tensoativos em soluções aquosas podem ser adsorvidos em substratos sólidos:

Troca iônica: Envolve a troca de contra-íons da solução adsorvidos no substrato pelos íons do tensoativo igualmente carregados.

Pareamento iônico: Adsorção de íons do tensoativo na solução sobre sítios com cargas opostas na superfície do adsorvente

Ligação de hidrogênio: Adsorção por formação de ligação de hidrogênio entre adsorvente e adsorvato.

Adsorção por polarização de elétrons π : Ocorre quando o adsorvato contém núcleos aromáticos ricos em elétrons e o substrato sólido tem sítios fortemente positivos.

Adsorção por forças dispersivas: A adsorção ocorre via forças dispersivas London-van der Waals agindo entre o adsorvente e moléculas de adsorvato.

Interação hidrofóbica: Ocorre quando a mútua atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas do adsorvato (quando este as possui) e sua tendência em “escapar” do ambiente polar (aquoso) se torna grande o suficiente para permitir que se adsorvam no substrato através da agregação de suas cadeias.

A maioria dos pesquisadores considera que para sistemas típicos as isotermas de adsorção são caracterizadas por três ou quatro regiões,⁽⁸⁵⁾ conforme indicado na figura 7, cujo formato foi primeiramente descrito por Somasundaran e Fuerstenau.⁽⁸⁶⁾ Na região I, em baixas concentrações de tensoativos, os íons do tensoativo são absorvidos individualmente devido a forças eletrostáticas entre as cargas opostas do tensoativo e da superfície do sólido. Estas interações ocorreriam por meio dos mecanismos de troca iônica, pareamento iônico e polarização dos elétrons π . Nessa região a adsorção obedece à lei de Henry. A região II é caracterizada pelo rápido aumento na adsorção onde, além desses mecanismos, observa-se a adsorção por forças dispersivas, que se caracteriza pelo rápido aumento na adsorção, resultado da atração eletrostática entre os íons do tensoativo e a superfície do sólido carregada e da associação da cadeia hidrofóbica dos tensoativos em hemimicelas. A partir do final da região II e início da região III, a adsorção prossegue somente pela associação entre as cadeias hidrofóbicas dos tensoativos devido à escassez de sítios de adsorção. A diminuição do coeficiente angular nesta etapa da isoterma se deve à repulsão eletrostática que ocorre pela aproximação entre as cabeças polares do tensoativo. A partir da transição da região III/ região IV e na região IV ocorre a saturação da bicamada que se caracteriza por um platô de adsorção.

Figura 7. Representação esquemática da isoterma de adsorção de tensoativos.

Alguns autores apresentam interpretações ligeiramente diferentes das expostas acima e admitem a idéia do recobrimento em etapas distintas. Segundo esses autores,^(79,85,87,88) a região I da isoterma será ocupada por íons de tensoativo escassamente espalhados sobre a superfície do adsorvente. Na região II, uma monocamada do tensoativo seria formada e saturada até o início da região III onde, começaria a formação de uma bicamada. Essa hipótese foi justificada pelos autores, através de medidas do potencial eletrocinético das partículas em suspensão e pelo comportamento hidrofílico/hidrofóbico/hidrofílico que essas partículas apresentam no decorrer das etapas.

Com o advento de novas técnicas como a microscopia de tunelamento, um novo mecanismo foi proposto e atualmente é o mais bem aceito. De acordo com este, a região I apresenta os tensoativos espalhados sobre a superfície do adsorvente, entretanto, não pode ser desconsiderada a possibilidade de formação de agregados, visto que o fator de associação entre as porções hidrofóbicas dos tensoativos também deve ser levado em conta. Do mesmo modo, as demais regiões da isoterma irão apresentar ilhas de adsorção até que o platô seja atingido. Essas ilhas seriam formadas primeiramente nos sítios de maior energia para adsorção. Assim, uma distinção clara entre monocamada e bicamada seria incoerente. Contudo, macroscopicamente, as partículas do adsorvente apresentariam uma densidade

média de recobrimento em cada região da isoterma, que conferiria as características de hidrofobicidade e hidrofiliçidade descritas acima.

I.3.2 - ADSORÇÃO EM HDLS

Os HDLs foram usados com grande sucesso na extração de vários ânions pelos processos de sorção ou por simples adsorção. No primeiro caso, o processo de sorção é possível devido ao fato que o HDL, pode ser regenerado quando seu produto de calcinação é colocado em contato com compostos aniônicos em solução aquosa, devido ao “efeito memória”.⁽⁸⁹⁾ Por este processo, foi investigada a extração de vários compostos como dodecilbenzenosulfonato,⁽⁹⁰⁾ corante têxtil,⁽⁹¹⁾ cromato,⁽⁹²⁾ tereftalato,⁽⁶⁹⁾ benzoato,⁽⁶⁷⁾ dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico).⁽⁹³⁾ No segundo caso, o HDLs são utilizados como adsorvente para a remoção de compostos aniônicos, de meios aquosos, pela interação da superfície do adsorvente com ânions opostamente carregados como fosfato,^(94,95) tensoativos aniônicos^(74,75,96,97) entre outros compostos.⁽⁹⁸⁾ Para aumentar a possibilidade de uso de HDL para a extração de compostos apolares de solução aquosa, é possível tornar a superfície hidrofóbica, pela intercalação ou adsorção de compostos orgânicos, em um processo chamado adsolubilização. Dessa forma, HDLs tem sido utilizados para a adsorção de compostos orgânicos que normalmente não adsorveriam na superfície do HDL por interação eletrostática.^(99,100)

Especificamente em relação à adsorção de tensoativos aniônicos os trabalhos publicados na literatura são poucos, e recentes. Os primeiros trabalhos neste sentido foram reportados por Hermosín e colaboradores, que apresentaram a adsorção e sorção de SDBS em um HDL de Mg-Al-CO₃ e em seu produto de calcinação.⁽⁹⁰⁾ O adsorvente calcinado mostrou-se bem mais eficiente devido a capacidade de regeneração deste tipo de HDL, confirmado por dados de raio-X no pó dos produtos.

Utilizando um HDL do sistema Ca-Al-NO₃ hidrofobilizado através da adsorção de tensoativos como SDS e SDBS, Dakany et al estudaram a adsorção de misturas líquidas (benzeno/n-heptano e n-propanol/tolueno). Os resultados apresentados mostraram a adsorção seletiva de certos solventes, relacionadas com o

tensoativo utilizado na hidrofobilização do HDL adsorvente. Esse trabalho, no entanto, não focalizava na adsorção dos tensoativos, especificamente.⁽¹⁰¹⁾

Em um trabalho mais recente,⁽⁹⁷⁾ Ulibarri e colaboradores investigaram o efeito de dois diferentes fatores sobre a capacidade de adsorção de HDLs calcinados e não calcinados: a temperatura do tratamento hidrotérmico dado ao HDL precursor e natureza do ânion interlamelar. Os resultados mostraram que os HDLs utilizados (Mg-Al-CO₃ e Mg-Al-Cl) e seus produtos de calcinação exibem interessantes propriedades de adsorção de TNP (2,4,6-trinitrofenol) e SDBS em solução aquosa. O HDL de Mg-Al-Cl mostrou-se mais efetivo do que Mg-Al-CO₃ na adsorção de ambos os adsorvatos uma vez que, além da adsorção na superfície do adsorvente, ocorre a troca iônica do cloro pelos adsorventes na solução. Entretanto, o HDL de Mg-Al-CO₃ calcinado foi mais efetivo na remoção dos adsorvatos pela reconstrução da estrutura lamelar. Um aumento na cristalinidade do HDL precursor melhora o “efeito memória” aumentando a capacidade de adsorção, sendo este efeito mais pronunciado no HDL calcinado cujo precursor continha o ânion carbonato intercalado.

Pavan e colaboradores apresentaram resultados da adsorção de dodecilsulfato de sódio num HDL do sistema Mg-Al-CO₃.⁽⁷⁴⁾ As isotermas foram obtidas a várias alternativas. As isotermas mostraram uma pequena tendência na quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura, que foi explicada em termos do calor envolvido no processo. Em outro trabalho, Pavan e colaboradores⁽⁷⁵⁾ apresentaram os resultados da adsorção de dodecilsulfato de sódio, utilizando o mesmo adsorvente, em relação à variação de temperatura, pH e força iônica do meio. Eles observaram uma diminuição na quantidade de tensoativo adsorvida a temperatura mais alta, principalmente acima da CMC. O aumento da força iônica causou um aumento na quantidade adsorvida, que foi observado ao longo de toda a isoterma. Em relação ao efeito do pH, foi observada uma diminuição na quantidade de tensoativo adsorvida.

Este último resultado mostra que as condições do meio aquoso, temperatura, pH e força iônica podem aumentar ou diminuir a eficiência na adsorção de tensoativos. Por esta razão, e devido à escassez de trabalhos sobre adsorção de

tensoativos em HDLs, principalmente para os tensoativos sulfonados, neste trabalho investigamos os efeitos da temperatura, do pH e da força iônica do meio na adsorção de SDBS e SOBS, dois tensoativos semelhantes, exceto pelo comprimento da cadeia hidrocarbônica.

II - OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto são:

(I) Objetivo geral:

- Estudar o processo de adsorção de tensoativos aniônicos, dodecilbenzenosulfonato e octilbenzenosulfonato, sobre o HDL sintetizado.

(II) Objetivos específicos:

- Avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção dos tensoativos estudados;
- Avaliar o efeito da força iônica do meio aquoso no processo de adsorção dos tensoativos estudados;
- Avaliar o efeito do pH no processo de adsorção.
- Investigar o efeito do comprimento da cadeia apolar de cada tensoativo para cada tensoativo;
- Correlacionar os resultados obtidos com os modelos existentes na literatura.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - MATERIAIS

Os reagentes utilizados neste trabalho (ver apêndice B) possuem grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação prévia (exceto o SDBS). Reagentes higroscópicos utilizados na síntese do HDL, como os nitratos dos cátions magnésio e alumínio, foram secos previamente à vácuo na presença de sílica gel ativada. A água utilizada neste trabalho foi deionizada através do sistema Millipore MilliQ®.

III.2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.2.1 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO SISTEMA [Mg-Al-CO₃]

O HDL foi preparado pelo método de coprecipitação a pH variável (decrecente) como proposto por Reichle.⁽²³⁾ Com a finalidade de que todos os resultados pudessem ser correlacionados, o material adsorvente foi preparado em uma única batelada, sintetizando uma quantidade de HDL equivalente a 2,5 receitas. Cada receita resulta em aproximadamente 120 gramas de HDL.

Utilizou-se, portanto, uma solução 1 preparada dissolvendo-se 2,5 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,25 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 1,75 dm³ de água destilada e uma solução 2 dissolvendo-se em 2,50 dm³ de água destilada 8,75 mol de NaOH (17% de excesso) e 4,175 mol de Na_2CO_3 (500% de excesso). A solução 1 foi adicionada lentamente à solução 2 (tempo de adição ~ 6 horas), com agitação constante e com a temperatura mantida sempre abaixo de 308 K.

O sólido precipitado nesse processo apresenta baixa cristalinidade. Então, a suspensão obtida foi submetida a um tratamento hidrotérmico por 24 horas a 343 K, sob vigorosa agitação. Após o tratamento, essa suspensão foi resfriada à temperatura

ambiente e o sólido foi lavado, através de vários ciclos de filtração e lavagem por ressuspensão em água destilada, até que o pH da solução sobrenadante ficasse próximo de 7,0 (o pH obtido após a precipitação é de aproximadamente 12,0). O sólido finalmente obtido foi seco a vácuo, na presença de sílica gel ativada, até que a massa ficasse constante. O material foi macerado, para a diminuição do tamanho das partículas, e acondicionado em ambiente apropriadamente seco. Antes de cada experimento, o HDL utilizado foi novamente seco sob vácuo com a finalidade de minimizar erros na pesagem do material devido à adsorção de água do ambiente.

III.2.1.1 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NO PÓ

Os difratogramas de raios-X no pó (DRXP) foram obtidos em um difratômetro de raios-X Siemens D-5005, utilizando uma fonte de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K\alpha_1$ do cobre que corresponde a um comprimento de onda de 1,5406 Å. A diferença de potencial da fonte foi de 20 kV e a corrente de 20 mA. Os padrões foram obtidos com velocidade de passo de igual a 0,02° s⁻¹, na faixa de valores de 2 a 70° (2θ).

Análises de DRXP também foram utilizadas para a determinação do tamanho de partículas através do método de Scherrer.⁽⁶⁾ O tamanho de partícula pode ser determinado fazendo-se a análise de DRXP em uma mistura sólida, na forma de pó, que contém HDL e KCl (padrão interno) na razão de 4:1 em massa. O cálculo é realizado utilizando-se a fórmula:

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

onde t é a espessura da partícula, λ é o comprimento de onda do raio-X (1,5406 Å referente ao tubo de cobre), θ o ângulo de Bragg e B, obtido através da equação de Warrem ($B^2 = B^2_{amostra} - B^2_{padrão}$), é a diferença entre a largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão. O valor de $B_{padrão}$ utilizado foi 1,6297. 10⁻³ rad.

III.2.1.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para a análise de decomposição térmica dos sólidos, foi utilizada uma microbalança SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, acoplado a um microcomputador Thermal Analyst 2100, ambos da TA Instruments. A velocidade de aquecimento foi de 10 K min⁻¹, desde a temperatura ambiente (~ 298 K) até 1273 K, em atmosfera de ar sintético superseco (White Martins - 80% N₂ e 20% O₂) com um fluxo de 100 cm³ min⁻¹. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

III.2.1.3 - QUANTIFICAÇÃO DOS CÁTIOS MAGNÉSIO E ALUMÍNIO NO HDL PREPARADO

Para a determinação da quantidade de magnésio no HDL, uma pequena quantidade do sólido, 800 mg de HDL, foi dissolvida com ácido nítrico 30% e diluída em água deionizada até completar 100 cm³. Essa amostra foi cuidadosamente diluída para uma concentração adequada, dentro limite de detecção do aparelho, para a obtenção do valor de absorbância determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AA) utilizando-se um espectrofotômetro Varian-AA-175. O valor de absorbância obtido foi então determinada utilizando os valores de uma curva padrão de óxido de magnésio. A curva padrão, figura 8, foi construída determinando-se os valores de absorbância de amostras de MgO com concentrações conhecidas na faixa de 0,2 a 5,0 ppm.

Figura 8. Curva padrão para dosagem de magnésio.

Para a quantificação de alumínio no HDL preparado, o sólido foi dissolvido com ácido nítrico 30% e diluído com água deionizada (da mesma forma que o descrito para a quantificação de magnésio).

Adicionou-se 0,1 cm³ de uma solução contendo hidrato de morina⁽¹⁰²⁾ (dissolvido em álcool acidificado com H₂SO₄) em 0,1 cm³ da solução contendo o HDL dissolvido. A solução resultante foi então diluída para um volume de 25 cm³ e a absorbância da solução resultante foi medida em comprimento de onda de 418nm em um espectrofotômetro UV/VIS, modelo 8453 Hewlett Packard, acoplado ao microcomputador Vectra XM série 45/120 Hewlett Packard. A quantidade de alumínio pode ser determinada utilizando-se a curva padrão, mostrada na figura 9.

Figura 9. Curva padrão para dosagem de alumínio.

III.2.1.4 - ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A área superficial específica dos sólidos foi determinada através de isotermas de BET,⁽¹⁰³⁾ para a adsorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento Quantachrome NOVA 1200. Para isto, as amostras sólidas foram previamente secas a vácuo na presença de sílica-gel ativada e desgaseificadas a uma temperatura de 343K, por um período mínimo de 1 hora, ou até que não houvesse variação de pressão. A quantidade de amostra (HDL) utilizada foi de aproximadamente 200 mg.

III.2.1.5 - MEDIDA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DO HDL EM SUSPENSÃO

O tamanho das partículas da argila em suspensão pode ser determinado através da técnica de espalhamento de luz, utilizando um Zetasizer 3000 HSA da Malvern Instruments acoplado a um microcomputador. A intensidade de luz espalhada é variável de acordo com o tamanho de uma partícula em suspensão, como foi demonstrado por Rayleigh na seguinte equação:

$$I = I_0 \frac{16\pi^4 R^6 [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]}{(r^2 \lambda^4)}$$

onde: λ é o comprimento de onda da luz utilizada, de intensidade I_0 , que se propaga em um meio com índice de refração n_0 no qual se encontra uma partícula de raio R e índice de refração n_1 , sendo o índice de refração relativo (n) igual n_1/n_0 . O detector a uma distância r da partícula espalhadora, no plano de espalhamento, vai receber uma intensidade I .

As análises foram realizadas nos erlenmeyers de controle de cada processo de adsorção, que continha o HDL em solução aquosa nas mesmas condições experimentais sem a presença do tensoativo. Desta forma, pôde ser investigado o efeito de cada parâmetro (temperatura, pH e força iônica) no tamanho das partículas do HDL.

Os resultados obtidos desta análise foram comparados com aqueles obtidos por DRXP. (Método descrito em III.2.1.1).

III.2.1.6 - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DO HDL UTILIZADO COMO ADSORVENTE

O ponto de carga zero para o HDL utilizado foi determinado por meio de medidas de potencial eletrocinético, potencial zeta (ξ), em suspensões de HDL em água deionizada variando-se o pH das suspensões. O pH de cada suspensão foi

ajustado pela adição de NaOH ou HCl e medido na condição de equilíbrio. O equipamento utilizado para as medidas de potencial eletrocinético foi um Zetasizer 3000 HSa da Malvern Instruments.

III.2.1.7 - OBTENÇÃO DE IMAGENS TOPOGRÁFICAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens topográficas dos materiais sólidos, coletados antes e após os experimentos de adsorção, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta análise, preparou-se um porta amostras com uma cobertura de verniz, e por dispersão se depositou sobre este o HDL em pó. Esta amostra foi submetida a um jateamento (sputtering) de ouro, utilizando-se o equipamento Bal-Tec MED 020 - Coating System, com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica da amostra, uma vez que os HDLs não apresentam condutividade suficiente para gerar boas imagens.

III.2.1.8 - MICROANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDX)

A espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDX) foi realizada concomitante à análise por MEV utilizando-se o mesmo equipamento, um microscópio eletrônico Zeiss DSM 960 - Digital Scanning Microscope. Esta análise é baseada na medida da intensidade de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X características são específicas de cada elemento da amostra e os seus comprimentos de onda (ou energia) podem identificar o elemento que está emitindo a radiação. Da relação entre as intensidades dos picos de emissão de energia dos elementos obtém-se a razão dos elementos na amostra. Os resultados apresentados foram determinados fazendo-se a média dos dados obtidos em seis pontos distintos na amostra.

III.2.1.9 - ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

As análises através de espectroscopia na região do infravermelho (IVTF) foram realizadas em pastilhas de KBr (soluções sólidas contendo 2,5% de amostra em KBr) utilizando o equipamento Nicolet FTIR 5ZDX, com 20 varreduras por espectro, em uma faixa de número de onda, de 400 a 4000 cm^{-1} .

III.2.2 - PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS UTILIZADOS - ADSORVATOS

O tensoativo SOBS, $\text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_3\text{Na}$, foi utilizado sem purificação prévia uma vez que este tensoativo apresenta 97% de pureza.

O SDBS comercial é composto por uma mistura de isômeros com cadeias ramificadas, e por esta razão este tensoativo foi submetido a um processo de purificação pelo método de recristalização e extração por “soxlet”, com a finalidade de se obter, com o maior grau de pureza possível, o composto $\text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_3\text{Na}$. Para a recristalização, o tensoativo foi dissolvido em água deionizada com agitação mecânica a uma temperatura de 353 K. A solução foi filtrada, ainda quente, para eliminar impurezas insolúveis. Depois, a solução foi resfriada lentamente e colocada em um banho de gelo para recristalizar. O sólido foi filtrado e seco sob vácuo. Então, o tensoativo sólido resultante da recristalização foi colocado em um funil, ou copo feito de papel filtro, dentro de um sistema de vidro, apropriado para extração por “soxlet”, contendo um sistema de sifão, acoplado a um sistema de refluxo. Um solvente, o cicloexano, foi conduzido por evaporação e condensação para o compartimento que continha o tensoativo sólido, extraíndo as impurezas orgânicas, principalmente álcoois. Neste processo, quando o solvente atinge o nível em que estiver colocado o sifão, o mesmo é escoado de volta para o balão de refluxo, de forma que o processo possa se repetir por várias vezes.

III.2.2.1 - DETERMINAÇÃO DA CMC DOS TENSOATIVOS

Os valores de CMC dos tensoativos utilizados foram determinados através de medidas de tensão superficial em soluções dos tensoativos em uma ampla faixa de concentração. As soluções de tensoativos foram preparadas nas mesmas condições utilizadas para a adsorção, ou seja, nas mesmas condições de pH e de força iônica. As medidas foram realizadas a 298 K em um Tensiômetro Sigma 70 KSV-Finlândia

III.2.2.2 - QUANTIFICAÇÃO DOS ALQUILBENZENOSULFONATOS EM SOLUÇÃO

A quantificação dos alquilbenzenosulfonatos (SDBS e SOBS) foi realizada através de análise espectrofotométrica. Estes tensoativos apresentam uma banda de absorção na região do UV com comprimento de onda de 223nm, devido a presença do anel aromático na estrutura da molécula do tensoativo. Desta forma, medindo-se a absorbância, foi possível determinar as quantidades do tensoativo em uma faixa de concentração utilizando-se a curva padrão (figuras 10 e 11) para o SDBS e SOBS respectivamente. As medidas de absorbância das amostras foram realizadas num espectrofotômetro UV/VIS modelo 8453 Hewlett Packard, acoplado ao microcomputador Vectra XM serie 45/120 Hewlett Packard.

Figura 10. Curva padrão para a quantificação espectrofotométrica de SDBS.

Figura 11. Curva padrão para a quantificação espectrofotométrica de SOBS.

III.2.3 - ADSORÇÃO

III.2.3.1 - OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS

Os experimentos de adsorção para ambos os tensoativos utilizados (SDBS e SOBS) foram realizados utilizando-se o método de batelada. Assim, em diferentes erlenmeyers com tampa, colocou-se uma mesma massa especificada de HDL em pó, previamente seco sob vácuo. Em cada erlenmeyer adicionou-se um volume constante de solução do tensoativo, nas concentrações e condições desejadas (temperatura, pH e força iônica). Em cada experimento foi incluído um erlenmeyer contendo todos os componentes nas mesmas condições, menos o tensoativo, que serviu para controle. Para a adsorção de SDBS a massa de HDL utilizado em cada erlenmeyer foi de 200 mg. No caso da adsorção de SOBS foi necessário diminuir a quantidade de HDL para 100 mg a fim de que o patamar de adsorção fosse atingido, utilizando-se se concentrações do tensoativo possíveis de serem obtidas em solução, já que em altas concentrações ocorre a precipitação desse tensoativo, o que impossibilitaria o estudo de adsorção. Para garantir o estado de equilíbrio entre as fases, os erlenmeyers foram colocados em um banho termostaticado, tipo Dubnoff, com agitação orbital controlada, por um período de 72 horas. Após este tempo, cada amostra em suspensão foi dividida em duas partes. Uma parte da suspensão ($\sim 25 \text{ cm}^3$) foi utilizada para medida de potencial eletrocinético (potencial zeta). A outra parte foi

centrifugada (~9000 G) por um período de 30 minutos para separar o sólido do sobrenadante. O sobrenadante foi então separado e diluído para uma faixa de concentração adequada para determinar, através de espectrofotometria, a quantidade de tensoativo. O material sólido coletado na centrifugação foi utilizado para análises de DRXP e IV-TF.

Para minimizar o efeito da dissolução do HDL e as variações de pH nos experimentos, utilizou-se como solvente o sobrenadante, filtrado de uma suspensão do HDL original em contato por 72 horas com água deionizada, na mesma proporção daquela utilizada nos experimentos de adsorção. O pH das soluções foi ajustado pela adição de NaOH ou de HCl e a força iônica foi ajustada pela adição de NaCl.

Através da determinação da concentração do tensoativo em solução, antes e após a adsorção, foi possível determinar a quantidade adsorvida e construir as isotermas de adsorção. Essas isotermas puderam ser comparadas com as respectivas curvas de potencial eletrocinético.

A influência da temperatura foi estudada através da adsorção de tensoativo a 273 e 313 K, controladas em banho termostaticado com variação de $\pm 0,2$ K, mantendo-se constante a força iônica e o valor do pH.

As condições de força iônica e do valor de pH foram ajustadas através da adição de NaCl e NaOH/HCl, respectivamente. Este ajuste foi realizado no solvente utilizado para todas as diluições e suspensões.

Para estudar o efeito da força iônica, os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se soluções de tensoativo com força iônica resultante da adição de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos nos experimentos de adsorção, realizados sem adição de NaCl.

A influência do valor do pH foi estudada comparando-se os resultados da adsorção realizadas em pH 7,0 e 9,0, mantendo-se constante a temperatura e a força iônica do meio.

III.2.3.2 - MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROCINÉTICO

As medidas de potencial eletrocinético (ξ) foram determinadas em cada suspensão, inclusive no erlenmeyer de controle, após a adsorção ter atingido o equilíbrio, em um Zetasizer 3000 HSA da Malvern Instruments acoplado a um microcomputador da mesma maneira que foi realizado para a obtenção do potencial de carga zero na suspensão de HDL.

III.2.4 - FORMA DE TRATAMENTO DOS DADOS

Através dos difratogramas obtidos foi possível identificar a propriedade lamelar dos sólidos preparados, devido à repetição harmônica dos picos basais. Através da análise da intensidade desses picos, os sólidos foram caracterizados quanto a sua cristalinidade. Por meio da equação de Bragg e dos valores de 2θ dos picos basais ($00l$),⁽¹⁰⁴⁾ foi possível a determinação do espaçamento basal nos HDLs, utilizando a média ponderada dos valores de d_{00l} que é dado por $1/3(d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009})$.

Figura 12. Padrão de difração de raios-X no pó para o Zn,Cu-Al-CO₃-HDL utilizado como composto modelo.

A figura 12 mostra um difratograma com as indexações dos picos para o $\text{Zn,Cu-Al-CO}_3\text{-HDL}$. A indexação dos picos foi realizada em comparação com este composto e com mais uma série de materiais descritos na literatura, com estrutura determinada tanto por difração de raios-X em monocristal como no pó.^(2,20,105) No caso de ânions diferentes do carbonato a indexação inequívoca é mais difícil, pois determinações da estrutura por DRX em monocristal nunca foram realizadas para a grande maioria dos materiais. As exceções são os ânions de tamanho similar ao carbonato, para os quais geralmente é possível a indexação por analogia. Para todos os demais ânions a estrutura é conhecida apenas por DRXP. Assim, a indexação foi realizada pela comparação com dados da literatura, como será descrito em cada caso. O espaçamento basal pode ser obtido independentemente da indexação dos picos, já que é necessário apenas distinguir os picos basais, o que é relativamente simples. Já a relação entre o espaçamento basal e o parâmetro c da célula unitária pode ser calculada apenas se for conhecida a sequência de empilhamento das lamelas.

Através das análises termogravimétricas foram obtidos gráficos de decréscimo de massa (%) em função da temperatura (K). Essa análise foi utilizada para a determinação da quantidade de água de hidratação presente no material, baseando-se na informação da literatura sobre a faixa de temperatura relacionada com a perda de água.^(23,32)

Através da análise por absorção atômica utilizada para quantificar Mg^{2+} e da análise por espectrofotometria UV/VIS utilizada para quantificar Al^{3+} , foi possível calcular a razão entre os cátions presentes no material sólido preparado.

Uma vez quantificados os cátions e a água de hidratação por ATG foi possível determinar a fórmula mínima aproximada, de acordo com a fórmula geral apresentada na introdução. Assim, apresentando a razão entre os cátions, em forma de fração em mol, teremos a relação de um mol de cátions para 2 mols de hidroxilas e dessa forma, restará um excedente de carga positiva, proveniente do cátion trivalente, que será neutralizado pelo ânion na intercalação. Portanto, a quantidade de ânions hidroxilas fica fixada em 2 e a quantidade do cátion trivalente determina a quantidade do ânion interlamelar.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificar espécies orgânicas no material uma vez que os grupos sulfonatos e carbonatos apresentam fortes bandas de absorção^(30,106) em 1200 e 1365 cm^{-1} , respectivamente.

A análise em si foi realizada pela comparação das bandas obtidas com dados constantes tanto de referências gerais sobre esta técnica como de trabalhos específicos sobre HDLs. Pela posição das bandas foi possível identificar as espécies presentes, assim como transformações ocorridas nas mesmas pela adsorção. A análise quantitativa por esta técnica não foi realizada. Entretanto, a comparação da intensidade relativa das bandas pode dar uma idéia da quantidade de certas espécies, principalmente quando foram comparados espectros para se tentar avaliar o aumento ou redução de quantidade relativa de certas espécies. Contudo, esta análise só teve sentido quando a variação da intensidade relativa das bandas foi grande.

O tamanho de partícula é obtido, como demonstrado em III.2.1.6, determinando-se as populações de partículas de vários tamanhos. Com a finalidade de mostrar os efeitos das condições do meio aquoso, foram apresentados os valores médios do tamanho de partículas referentes às populações de partículas e a partir destes, calculou-se o valor médio de tamanho de partícula levando-se em conta o desvio padrão referente a cada grupo de partículas de tamanhos diferentes. Os valores obtidos de tensão superficial em função da variação da concentração de tensoativo foram utilizados para construir gráficos de tensão superficial em função da concentração de tensoativo, dando origem a duas curvas com coeficientes angulares distintos. A intersecção de ambas as curvas corresponde ao ponto em que a tensão superficial deixa de variar em função do início da formação de micelas na solução. Portanto, este ponto corresponde a CMC do tensoativo.

As isotermas de adsorção foram construídas determinando-se a concentração do tensoativo em solução, antes e após a adsorção. A diferença na concentração é transformada em quantidade de matéria adsorvida e este resultado é dividido pela massa do HDL utilizado (mmol g^{-1}). Esses dados são utilizados para construir gráficos de quantidade adsorvida de tensoativo em função da concentração de equilíbrio. Os valores de potencial eletrocinético, medidos para cada suspensão, são lançados nos mesmos gráficos em função das respectivas concentrações de equilíbrio.

A eficiência na adsorção foi determinada em função da quantidade em massa de tensoativo adsorvido em uma determinada massa do adsorvente. Especificamos aqui, como já apresentado em trabalhos na literatura,⁽¹⁰⁷⁾ a adsorção de um grama de tensoativo por um grama de adsorvente como 100% de eficiência. A partir deste parâmetro, a eficiência em qualquer ponto da isoterma pode ser calculada pela relação direta da massa de tensoativo adsorvida por grama de HDL. No entanto, para efeito de comparação com a eficiência de outros adsorventes, deve ser levado em conta que pode ocorrer variações na quantidade adsorvida em função da relação massa/volume de adsorvente e solução utilizada no experimento de adsorção.

O potencial eletrocinético de uma partícula carregada é medido em função da mobilidade destas partículas diante de um campo elétrico aplicado. O HDL utilizado apresenta em meio aquoso, em um pH abaixo do potencial de carga zero, carga residual positiva. Como a carga da superfície do HDL varia com a quantidade de tensoativo adsorvida, este é um dado importante para a compreensão do processo de adsorção.

As imagens obtidas por MEV foram comparadas com imagens apresentadas na literatura^(74,75) na tentativa de se buscar um padrão de comportamento das imagens, tanto para o material original (HDL) quanto para o material recolhido após os experimentos de adsorção em função da variação da quantidade adsorvida. No entanto, as informações obtidas nesta análise só terão significado qualitativo.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

O HDL contendo carbonato foi preparado de acordo com o método descrito na seção IV.2.1, obtendo-se uma suspensão com pH final de aproximadamente 12,0. O sólido obtido foi lavado até que o filtrado atingisse um pH próximo de 7,0. A quantidade de material obtido na síntese foi de aproximadamente 300 gramas.

A difração de raios-X no pó do HDL preparado, apresentado no difratograma da figura 13, mostra os picos basais que caracterizam este material como sendo lamelar. Através do difratograma foi possível determinar o valor do espaçamento basal, de acordo com o procedimento descrito na seção III.2.4.

Figura 13. Padrão de difração de raios-X no pó do HDL de Mg-Al-CO₃.

O espaçamento basal obtido foi de $7,6 \pm 0,02$ Å, calculado através da média entre os picos basais (no difratograma, picos: 003 e 006 de $n = 1$ e 2, respectivamente). Este valor é correspondente ao espaçamento basal determinado para o ânion carbonato intercalado, de acordo com o valor reportado na literatura.⁽⁷⁵⁾ Através da

intensidade e largura dos picos é possível observar que o material apresenta uma boa cristalinidade e é bastante organizado quanto ao empilhamento das lamelas.

A quantificação dos íons magnésio e alumínio no HDL preparado, determinado conforme descrito na seção III.2.1.3, indicou uma razão molar dos cátions ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) igual a 2,6. Embora a quantidade relativa de cátions utilizada durante a síntese tenha sido 2:1, a quantidade de HDL sintetizado (2,5 receitas) pode conter uma parcela de hidróxido de magnésio.

Para confirmar os resultados da análise da proporção entre os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} , no HDL preparado, foram realizadas análises pela técnica de EDX. A razão entre os cátions $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ no HDL, determinado por esta técnica, foi de aproximadamente 2,2. Comparando esta razão com a de 2,6, podemos considerar que houve uma boa concordância, já que se trata de técnicas diferentes. Entretanto, deve ser considerado que a técnica de EDX é menos precisa porque pode haver segregação de fases, ou seja, formação de hidróxidos simples de um dos cátions Mg^{2+} ou Al^{3+} . Além disso, esses cátions apresentam picos de emissão muito próximos, e podem por isso, interferir no resultado da análise.

A área superficial específica do HDL preparado foi determinada através da técnica de adsorção de nitrogênio, BET, descrita em III.2.1.4. O valor encontrado, através da isoterma apresentada na figura 14, foi de $56,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A área superficial é de grande importância, pois está diretamente relacionada com o processo de adsorção e pode ser um parâmetro útil para avaliar a eficiência deste material na remoção de tensoativos aniônicos do meio aquoso. Através da análise do gráfico podemos concluir ainda, que a curva apresentada é característica de materiais mesoporosos.⁽¹⁰³⁾

Figura 14. Isotermas BET para o HDL de MgAlCO_3 para a determinação de área superficial.

Analisando as curvas obtidas para o HDL na análise termogravimétrica (ATG), mostrado na figura 15, foi possível distinguir três faixas de decomposição. De acordo com a literatura. A primeira faixa envolve a eliminação de água presente no material, que corresponde à perda de água interlamelar e de moléculas de água que possivelmente se encontram adsorvidos na superfície do material. Essa faixa inicia-se na temperatura ambiente e vai até 500 K, correspondendo a uma decomposição de 17,7% do material. A segunda faixa que vai de 500 K até cerca de 700 K está relacionada à decomposição de parte das hidroxilas e a terceira faixa de 700 K até 870 K se deve à decomposição do restante das hidroxilas e do carbonato intercalado. A somatória da decomposição destas duas últimas etapas representa uma perda de massa de 26,4%.

Figura 15. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL de Mg-Al-CO₃ contendo carbonato.

A partir da fórmula geral representada na seção I, dos resultados obtidos na quantificação dos cátions e da análise termogravimétrica, foi possível determinar a fórmula mínima aproximada para o HDL como sendo:

O tamanho médio das partículas de HDL em suspensão (sonicadas na ausência de tensoativos) foi determinado para todos os experimentos de adsorção realizados, através do método de espalhamento de luz. O tamanho médio das partículas determinado por este método foi da ordem de 0,3 µm quando analisado sem a adição de NaCl. Comparando este valor com o tamanho médio de partículas determinado por DRXP, que foi de aproximadamente 0,04 µm, verifica-se que em meio aquoso ocorre uma agregação de partículas resultando em agregados de tamanho médio de aproximadamente 8 vezes maior que o medido no estado sólido. Com a adição de NaCl no meio aquoso, observou-se um aumento do tamanho das partículas, proporcionalmente à adição do sal em uma faixa de concentração que variou de 0 a 0,1 mol dm⁻³, como mostrado na tabela V. Este resultado mostra que o aumento da força iônica facilita a formação de agregados de partículas, o que pode influenciar diretamente no processo de adsorção uma vez que a área superficial

disponível para a adsorção é diminuída com o aumento do tamanho das partículas do adsorvente.

Tabela V. Medidas do tamanho de partículas em suspensões de HDL: efeito da adição de NaCl.

Amostras	[NaCl]/mol dm ⁻³	1º pico (nm)	2º pico (nm)	Média (nm)
1	0,00	149,6	1194	297,8
2	0,01	216,0	1521	392,9
3	0,03	323,3	1281	827,3
4	0,05	234,6	1383	1048,7
5	0,10	183,9	1472	1389,4

Figura 16. Variação do tamanho médio de partículas em suspensão com a adição de NaCl.

A determinação do potencial eletrocinético em função do pH, para a suspensão de HDL em água, é apresentada na figura 17. A partir deste gráfico foi possível determinar o ponto de carga zero (PZC, do inglês: “Point of Zero Charge”) equivalente a pH 12,2. Esse valor está de acordo com o encontrado na literatura.(108)

O ponto de carga zero de um sólido particulado em suspensão pode ser interpretado como o pH no qual as partículas apresentam uma densidade de carga na superfície igual a zero. Isto significa que na média as partículas apresentam mobilidade nula, quando submetidas a um campo elétrico. Como a capacidade de adsorção está relacionada ao potencial de carga da superfície do adsorvente e este

varia com o valor de pH do meio, este dado será importante na discussão do efeito do pH no processo de adsorção.

Figura 17. Variação do Potencial Eletrocinético em função do pH de suspensões de HDL em água deionizada.

IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS UTILIZADOS - DETERMINAÇÃO DA CMC

Os valores de CMC foram determinados para o SDBS e o SOBS em soluções aquosas, nas condições utilizadas nos experimentos de adsorção. Nas figuras 18 a 21, são apresentadas as curvas de tensão superficial em função da concentração dos tensoativos, a partir das quais é possível determinar os valores da CMC. Os respectivos valores obtidos são apresentados na tabela VI. Observou-se que a força iônica do meio é a variável que altera efetivamente, o valor da CMC de ambos os tensoativos estudados.

Figura 18. Curva de tensão superficial em função da concentração de SDBS em solução aquosa sem adição de NaCl.

Figura 19. Curva de tensão superficial em função da concentração de SDBS em solução aquosa com 0,1 mol dm⁻³ de NaCl.

Figura 20. Curva de tensão superficial em função da concentração de SOBS em solução aquosa sem adição de NaCl.

Figura 21. Curva de tensão superficial em função da concentração de SOBS em solução aquosa com 0,1 mol dm⁻³ de NaCl.

Tabela VI. Valores de CMC dos tensoativos em solução aquosa, determinados em diferentes valores de força iônica.

	SDBS		SOBS	
NaCl (mol dm ⁻³)	0,0	0,1	0,0	0,1
CMC (mol dm ⁻³)	23,0×10 ⁻⁴	4,0×10 ⁻⁴	10,3 ×10 ⁻³	2,35×10 ⁻³

Podemos observar que para ambos os tensoativos o aumento na força iônica desloca o valor da respectiva CMC para valores mais baixos. A diminuição da CMC se deve à redução da espessura da dupla camada elétrica que rodeia as micelas, o que produz uma diminuição das forças de repulsão entre os grupos hidrofílicos e

como consequência permite a agregação em concentração de tensoativo mais baixa. A diminuição da repulsão da cabeça polar dos tensoativos, pelo efeito da força iônica mais alta, resulta em uma mudança da forma das micelas como consequência do aumento do número de agregação dos íons de tensoativo na micela. Deste modo, a forma das micelas pode variar de uma morfologia globular para uma morfologia cilíndrica.⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾ Além disso, o aumento da força iônica resulta em um aumento da polaridade do sistema desestabilizando os íons do tensoativo na solução pela interferência dos íons sódio na solvatação dos íons do tensoativo.

Bano e colaboradores reportaram que a CMC do dodecilsulfato de sódio e do tetra-decilsulfato de sódio, ambos tensoativos aniônicos, diminui com o aumento da força iônica. Essa diminuição ocorre para os íons utilizados na ordem $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$, e as explicações foram as já apresentadas acima.⁽¹⁰⁹⁾

Embora a temperatura não tenha proporcionado uma alteração mensurável ao valor da CMC, o número de agregação das micelas formadas pode ser alterado por esta variável. Por um lado, um aumento na temperatura produz uma redução na hidratação do grupo hidrofílico e tende a produzir micelas em menor concentração. Por outro lado, um aumento na temperatura produz uma desorganização nas moléculas de água que se encontram cercando o grupo apolar, como consequência a compatibilidade aumenta, o que desfavorece a formação de micelas (CMC aumenta). O efeito da temperatura depende, portanto, do balanço hidrofílico/lipofílico (HLB) de cada tensoativo.

Em estudos realizados sobre o efeito da temperatura nas micelas de dodecilsulfato de sódio e tetra-decilsulfato de sódio, foi mostrado que um aumento na temperatura diminui o número de agregação de tensoativos nas micelas.⁽¹⁰⁹⁾ Em outro trabalho, Pivnenko e colaboradores mostraram uma significativa diminuição do número de agregação das micelas de 1-bromo-4-tetradecilpiridina em solução aquosa, com o aumento da temperatura e atribuíram esse resultado a um aumento das forças repulsivas entre os grupos polares na micela.⁽¹¹²⁾

Em relação ao pH, também não observamos diferença na medidas da CMC de ambos os tensoativos estudados, variando o pH de 7,0 para 9,0. No entanto, para se fazer uma correlação da CMC obtida e os dados da literatura com os resultados

obtidos na adsorção dos tensoativos aniônicos utilizando HDLs de Mg-Al-CO₃, devemos levar em conta que este adsorvente pode sofrer uma pequena dissolução liberando íons Mg²⁺ e Al³⁺, sendo que este último é bastante efetivo para o fortalecimento da dupla camada elétrica em torno das micelas dos tensoativos aniônicos, tendo em vista sua relação carga/raio.^(110,111) Um aumento de pH no meio reacional poderia dificultar a dissolução do sólido e, conseqüente, retardaria a início da micelização. As quantidades destes íons foram determinadas na solução do sobrenadante da suspensão de HDL em solução aquosa sem a presença de tensoativos, em ambos os valores de pH. Os resultados indicaram que para o maior pH há uma diminuição de 20% na concentração de íons Mg²⁺ e uma diminuição de 16% na concentração de íons Al³⁺.

IV.3 - ADSORÇÃO

IV.3.1 - ADSORÇÃO DE SDBS

Os experimentos de adsorção de SDBS foram realizados pelo método de batelada conforme descrito em III.2.3.1. A faixa de concentração de tensoativo utilizada foi a mesma em todos os experimentos ($2,5 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³). Para cada suspensão, utilizada para determinar as isotermas, foram feitas medidas de potencial eletrocinético. Com os resultados obtidos foram construídas curvas de potencial eletrocinético em função da concentração do tensoativo no equilíbrio, que serão mostradas juntamente com as isotermas, nas respectivas figuras.

De um modo geral, as isotermas de adsorção apresentaram perfis ligeiramente diferentes da isoterma do modelo teórico apresentado anteriormente e deverá ser discutido para cada caso.

As isotermas de adsorção de SDBS no HDL podem ser identificadas, de acordo com a classificação de Giles,⁽¹¹³⁾ como pertencente ao grupo S que se caracteriza pela adsorção multicomponente, ou seja, uma adsorção cooperativa que é resultado da influência de atrações do tipo van der Waals entre as cadeias hidrofóbicas do tensoativo, além da interação eletrostática. Isotermas desse grupo

também se caracterizam pela não existência de microporos no adsorvente. Para outros adsorventes, como os óxidos minerais, as isotermas são geralmente classificadas como do grupo S, apresentando na maioria dos casos a adsorção em quatro regiões distintas, como discutido no modelo teórico em I.3.1. Em nosso caso, para a adsorção de SDBS, a distinção dessas regiões não foi claramente observada. Esse resultado pode ser explicado devido à adsorção cooperativa deste tensoativo, mesmo em baixas concentrações. Além disso, o platô de adsorção formado pode estar abaixo do ponto de saturação do adsorvente, devido ao fato de se ter uma competição entre a formação de micelas e a adsorção, que ocorre em concentrações a partir da CMC. Pela analogia com adsorção de gás, este platô de adsorção pode ser mal interpretado, conduzindo a uma conclusão equivocada de que os sítios de adsorção estão saturados.⁽⁸⁵⁾

IV.3.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA

Para avaliar o efeito da temperatura foram realizados experimentos de adsorção em duas temperaturas diferentes (298 e 313 K), na mesma condição de pH (7,0) e sem adição de NaCl. Na figura 22 são apresentados os resultados das isotermas nestas duas temperaturas e as respectivas curvas de potencial eletrocinético em função da concentração de tensoativo no equilíbrio.

Figura 22. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SDBS em HDL de Mg-Al-CO₃: efeito da temperatura.

Comparando as duas isotermas, podemos observar uma diminuição na quantidade de tensoativo adsorvido com o aumento da temperatura em concentrações de equilíbrio abaixo da CMC. A adsorção de tensoativos é devida à interação do tensoativo com a superfície do HDL através de interações eletrostáticas e ainda às interações hidrofóbicas entre as moléculas de tensoativo em solução com as moléculas de tensoativo adsorvido. Estes fatores proporcionam uma diminuição na energia livre, que é governada pelo fator entálpico, sendo que o processo de adsorção ocorre acompanhado de uma liberação de calor. O aumento de temperatura, portanto, resulta em uma diminuição da importância do fator entálpico no valor negativo da energia livre, e conseqüentemente, reduz a quantidade de tensoativo adsorvido. Deste modo, quando aumentamos a temperatura do sistema, o equilíbrio que se estabelece entre tensoativos adsorvidos e tensoativos em solução é deslocado em favor da solubilização dos íons de tensoativos.^(87,75)

Em concentrações de equilíbrio acima da CMC, ambas as isotermas convergem e nenhuma diferença significativa é observada entre elas.

Os perfis das curvas de potencial eletrocinético, correspondente a cada isoterma estudada, mostraram que as curvas começam com um valor de potencial eletrocinético positivo, que se deve às cargas positivas da superfície do HDL. Uma diminuição no potencial eletrocinético é observada quando a adsorção prossegue, atingindo o ponto de carga zero em concentrações de equilíbrio muito mais baixas que os valores de CMC. O ponto de carga zero não significa, no entanto, que a carga da superfície do HDL seja nula. Este valor de carga zero pode ser interpretado como o ponto onde coexistem ilhas de cargas negativas, formadas pela adsorção do tensoativo, e ilhas de cargas positivas, que se neutralizam dando um valor nulo ao potencial eletrocinético. Este resultado indicaria que mesmo em baixas concentrações as interações hidrofóbicas aconteceriam juntamente com interações eletrostáticas, apesar da predominância destas últimas. Quando a concentração de tensoativo é aumentada, a partir do ponto de carga zero, a carga da superfície fica mais negativa devido à predominância da formação de agregados de tensoativo na superfície do HDL.⁽⁸⁷⁾ Acima da CMC, ocorre uma inversão das curvas de potencial que não está de acordo com as isotermas, sendo mais negativo para o caso da temperatura mais alta. Se considerarmos que o valor mais negativo do potencial zeta é uma indicação da estabilidade da suspensão e que o método de amostragem, toma só as partículas que estão em suspensão, e ainda que a coexistência de micelas na suspensão estabiliza as partículas suspensas, podemos inferir que a formação de um maior número de micelas contribui para a maior negatização do potencial eletrocinético no caso da temperatura mais alta, em concentrações de equilíbrio acima da CMC.

Com os dados de adsorção obtidos foi calculada a taxa de extração, que é a razão percentual entre a quantidade adsorvida e a concentração inicial do tensoativo (ambas em mol dm⁻³). A tabela VII apresenta variação da taxa de extração em relação à concentração inicial do tensoativo. Embora não tenha sido utilizada a mesma concentração inicial para as duas temperaturas, podemos observar que a quantidade de tensoativo adsorvida a 313 K é relativamente menor que a 298 K. Pode se considerar ainda que a taxa de extração é bastante significativa, em ambos os casos, sendo superior a 80% para menores concentrações de tensoativo.

Tabela VII. Taxa de extração de SDBS em cada condição de temperatura.

Temperatura = 298 K			Temperatura = 313 K		
Concentração Inicial (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Quantidade Extraída (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Concentração Inicial (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Quantidade Extraída (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0,253	0,222	87,7	0,236	0,172	72,9
0,548	0,479	87,5	0,746	0,637	85,3
0,773	0,670	86,6	1,02	0,840	82,0
0,944	0,795	84,2	1,43	1,04	72,8
1,14	0,934	81,9	2,02	1,33	65,8
1,30	1,05	80,7	2,55	1,55	60,7
1,79	1,35	74,9	3,05	1,70	55,8
2,54	1,60	62,9	3,53	1,82	51,5
3,53	1,86	52,7	3,98	1,90	47,7
4,00	1,89	47,3	4,43	1,89	42,6
4,50	1,99	44,2	5,12	2,15	42,0
5,00	2,14	42,8	5,49	2,12	38,6
5,57	2,16	38,8	5,89	2,20	37,4
6,50	2,25	34,6	6,98	2,28	32,7
8,00	2,24	28,0	8,02	2,18	27,2

IV.3.1.2 - EFEITO DA FORÇA IÔNICA

Para avaliar o efeito da força iônica os experimentos de adsorção foram realizados em dois valores diferentes de força iônica (sem adição de NaCl e com a adição de 0,10 mol dm⁻³ de NaCl), ambos em pH 7,0 e temperatura de 298 K. As isotermas de adsorção, nestas condições, e as respectivas curvas de potencial eletrocinético são apresentadas na figura 23.

Figura 23. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SDBS em HDL de Mg-Al-CO₃: efeito da força iônica.

Em concentrações de equilíbrio abaixo da CMC, as isotermas de adsorção indicaram um aumento na quantidade de SDBS adsorvido em condição de maior força iônica. Conforme a adsorção procede, formam-se ilhas de adsorção de tensoativos na superfície do HDL e por esta razão, haverá uma tendência de o coeficiente de adsorção diminuir em função da repulsão entre as cabeças polares de tensoativo adsorvidos.⁽⁸⁷⁾ Com o aumento da força iônica, essa repulsão é minimizada favorecendo a adsorção na superfície do sólido, em relação à adsorção em meio com menor força iônica.

Por outro lado em concentrações de equilíbrio acima da CMC, observa-se uma inversão deste efeito, ou seja, a adsorção é menor para maior valor da força iônica. Considerando que há uma competição entre a adsorção e a formação de micelas e que a CMC é alcançada em menor concentração de equilíbrio quando a força iônica é mais alta, é de se esperar que haja uma diminuição na adsorção em meio de força iônica maior.⁽¹¹⁰⁾ Assim, um pseudoplatô é alcançado com uma menor quantidade de tensoativo adsorvido, em concentração de equilíbrio mais baixa. A quantidade de

tensoativo adsorvido no pseudoplatô foi de $0,42 \text{ mmol g}^{-1}$, um valor muito mais baixo do que a quantidade adsorvida no platô obtido em força iônica mais baixa, o que também indica que este pseudoplatô não reflete a saturação dos sítios de adsorção.

Se compararmos as curvas de potencial eletrocinético em concentrações de equilíbrio abaixo dos respectivos valores de CMC, os resultados estão de acordo com as isotermas de adsorção. Acima da CMC temos que considerar que a estabilização da suspensão pela existência de micelas leva a um potencial eletrocinético mais negativo. Assim para o caso do meio em maior força iônica, em que a CMC foi atingida em menor concentração de equilíbrio, observa-se uma maior negatização do valor do potencial zeta. Esta possibilidade foi verificada experimentalmente, através de medidas de variação do potencial eletrocinético de soluções aquosas em função da concentração do tensoativo, e medidas da variação de potencial eletrocinético de suspensões de HDL em função da concentração de NaCl. No gráfico da figura 24 e na tabela VIII, são mostrados, respectivamente, o efeito da presença de micelas nas medidas de potencial eletrocinético e os valores de potencial eletrocinético de suspensões de HDL em concentrações crescentes de NaCl. Os resultados mostram que a concentração de tensoativos pode interferir na medida de potencial eletrocinético diminuindo os valores, principalmente a partir da CMC do tensoativo. No entanto, em relação à adição de NaCl, não há nenhum efeito sobre o potencial eletrocinético de suspensões de HDL na ausência de tensoativo.

Figura 24. Variação do potencial eletrocinético em função da concentração de tensoativo. Efeito da presença de micelas.

Tabela VIII. Medidas de potencial eletrocinético de suspensões de HDL em função da adição de NaCl.

Amostras	[NaCl]/mol dm ⁻³	Pot. Elect. (mV)
1	0,00	26,1
2	0,01	24,2
3	0,03	28,8
4	0,05	22,0
5	0,10	25,7

A tabela IX apresenta a variação da taxa de extração em relação a concentração inicial para ambos os valores de força iônica. Os resultados mostram que a taxa de adsorção, em força iônica mais elevada, foi ligeiramente maior em concentrações de equilíbrio mais baixas que a CMC nesta condição. Porém, em concentrações mais elevadas, a taxa de adsorção é maior para a força iônica menor, chegando a atingir uma diferença de 35%, para concentrações iniciais aproximadamente iguais.

Tabela IX. Taxa de extração de SDBS em cada condição de força iônica.

Sem Alteração de Força Iônica			Força Iônica em solução com 0,1 mol dm ⁻³ de NaCl		
Concentração Inicial (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Quantidade Extraída (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Concentração Inicial (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Quantidade Extraída (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0,253	0,222	87,7	0,262	0,243	92,8
0,548	0,479	87,5	0,601	0,536	89,1
0,773	0,670	86,6	0,835	0,721	86,3
0,944	0,795	84,2	0,973	0,827	84,9
1,14	0,934	81,9	1,06	0,889	83,5
1,30	1,05	80,7	1,25	1,04	83,1
1,79	1,35	74,9	1,48	1,21	81,4
2,54	1,60	62,9	1,69	1,36	80,4
3,53	1,86	52,7	2,01	1,57	78,0
4,00	1,89	47,3	2,43	1,69	69,5
4,50	1,99	44,2	2,82	1,48	52,5
5,00	2,14	42,8	3,47	1,63	46,9
5,57	2,16	38,8	3,85	1,62	42,0
6,50	2,25	34,6	4,31	1,42	33,0
8,00	2,24	28,0	4,89	1,49	30,4
			5,30	1,35	25,5
			5,81	1,42	24,5
			6,34	1,47	23,2
			6,72	1,45	21,6
			7,70	1,44	18,7

IV.3.1.3 - EFEITO DO pH

Para este estudo foram obtidas isotermas em duas condições diferentes de pH (7,0 e 9,0), à mesma força iônica (adição de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl) e mesma temperatura (298 K). As isotermas e as curvas de potencial eletrocinético são apresentadas na figura 25.

Figura 25. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SDBS em HDL de Mg-Al-CO₃: efeito do pH.

Para a adsorção em pH 9,0 observa-se uma ligeira diminuição na adsorção em concentrações de equilíbrio abaixo da CMC. Como foi demonstrado na figura 17, o potencial eletrocinético do HDL utilizado como adsorvente sofre uma variação, em função do pH, chegando a uma inversão do potencial em um pH $\sim 12,0$. A diferença desse potencial observada com o aumento do pH de 7,0 para 9,0 é de aproximadamente 12 mV, o que corresponde a uma diminuição de 32%. Esperar-se-ia que adsorção fosse diminuída nesta mesma ordem, se considerássemos apenas o efeito de interação eletrostática. No entanto como o efeito hidrofóbico é importante, mesmo para baixas concentrações do tensoativo, a variação na adsorção não é diretamente proporcional à variação do potencial eletrocinético com o valor de pH.

Em concentrações acima da CMC a quantidade de SDBS adsorvido é comparativamente mais alta em pH 9,0. Para o pH mais baixo, há uma maior

dissolução de cátions, que estabilizam as micelas e a CMC é alcançada em concentrações de equilíbrio mais baixas, deslocando o equilíbrio entre micelas/unímeros em solução/tensotivo no sentido da formação de micelas, resultando assim em um pseudoplatô de adsorção com uma quantidade mais baixa de SDBS adsorvido. No caso do pH mais alto, a diminuição na dissolução do sólido leva a um aumento da CMC e a adsorção continua até alcançar um platô de adsorção com uma quantidade maior de tensoativo adsorvido.

As curvas de potencial eletrocinético, para ambos os valores de pH, mostraram perfis semelhantes em concentrações abaixo da CMC, conforme as curvas de adsorção. Acima da CMC, os valores potencial eletrocinético são mais negativos para pH mais alto, devido a uma quantidade maior de tensoativo adsorvida.

Na tabela X, estão apresentadas os valores de taxa de taxa de extração em relação à concentração inicial do tensoativo. Pode ser observado que a adsorção de tensoativo é ligeiramente menor em condição de maior pH até uma concentração inicial de tensoativo de aproximadamente $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Tabela X. Taxa de extração de SDBS em cada condição de pH.

Solução com pH 7			Solução com pH 9		
Concentração Inicial ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Quantidade extraída ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Taxa de Extração (%)	Concentração Inicial ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Quantidade extraída ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Taxa de Extração (%)
0,262	0,243	92,8	0,257	0,234	90,9
0,601	0,536	89,1	0,515	0,456	88,6
0,835	0,721	86,3	0,764	0,650	85,1
0,973	0,827	84,9	0,908	0,756	83,3
1,06	0,889	83,5	1,01	0,827	81,4
1,25	1,04	83,1	1,20	0,977	81,5
1,48	1,21	81,4	1,44	1,15	79,9
1,69	1,36	80,4	1,69	1,34	79,3
2,01	1,57	78,0	1,8	1,41	78,3
2,43	1,69	69,5	2,43	1,76	72,4
2,82	1,48	52,5	2,87	1,79	62,4
3,47	1,63	46,9	3,50	1,91	54,4
3,85	1,62	42,0	3,94	1,78	45,2
4,31	1,42	33,0	4,30	1,86	43,1
4,89	1,49	30,4	4,851	2,05	42,3
5,30	1,35	25,5	5,40	1,89	35,0
5,81	1,42	24,5	5,612	2,03	36,2
6,34	1,47	23,2	6,46	2,04	31,6
6,72	1,45	21,6	6,76	1,75	25,9
7,70	1,44	18,7	7,59	1,85	24,3

IV.3.1.4 - ANÁLISE DO ADSORVENTE ANTES E APÓS ADSORÇÃO DE SDBS

As análises de IV-TF e DRXP dos sólidos foram realizadas para o HDL antes da adsorção (HDL original) e depois de cada adsorção. Os sólidos adsorvidos foram analisados em amostras coletadas na região que corresponde ao platô de adsorção de cada isoterma. Os resultados das análises, assim obtidos, foram muito similares para todos os experimentos realizados. Perfis típicos são mostrados nas figura 26 e 27, respectivamente.

Figura 26. Espectro na região do Infravermelho para o HDL de Mg-Al-CO₃: (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SDBS.

Os espectros de IV-TF para o HDL de Mg-Al-CO₃ são mostrados na figura 26. Antes da adsorção, na figura 26(a), o espectro de IV-TF é caracterizado por: uma faixa larga a 3400 cm⁻¹ atribuída ao modo $\nu(\text{OH})$ que pode ser devido às moléculas de água nos espaços interlamelar ou adsorvidas e aos grupos hidroxilas das camadas; um ombro a 3100 cm⁻¹ devido ao estiramento da ligação OH; um pico fraco a 1630 cm⁻¹ atribuído ao $\delta(\text{H}_2\text{O})$ da água interlamelar; um pico forte a 1364 cm⁻¹ que pode ser atribuído ao modo ν_3 da espécie carbonato; e uma faixa na região de 700-500 cm⁻¹ atribuída ao alongamento do oxigênio-metal-oxigênio.

No espectro do sólido com o tensoativo adsorvido, figura 26(b), a maioria das bandas é semelhante ao espectro obtido na análise do HDL puro. Entretanto, neste

caso aparece uma nova banda em 1200 cm^{-1} que é devido ao grupo sulfonato confirmando a presença de SDBS no HDL. Uma comparação desta banda com a banda atribuída ao grupo sulfonato no espectro do tensoativo puro, mostra que não houve deslocamento da mesma, o que indica que a interação entre o tensoativo e a superfície do HDL não é suficientemente forte para alterar significativamente a frequência de vibração da ligação. É observado também que houve uma diminuição na intensidade relativa da banda em 3400 cm^{-1} . Este resultado evidencia uma diminuição da quantidade de água, indicando que houve um aumento da hidrofobicidade na superfície do HDL, devido à adsorção do tensoativo.

Figura 27. Difração de raios-X no pó para o HDL de Mg-Al-CO₃: (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SDBS.

O padrão de DRXP do HDL original é mostrado na figura 27 no difratograma (a) e é correspondente àquele já discutido no item IV.1. No difratograma (b) da mesma figura é apresentado o padrão de PDRX dos HDLs coletados após os experimentos de absorção. Este difratograma apresenta, em relação ao difratograma original, um perfil absolutamente idêntico. Assim, pode se concluir que o SDBS deve estar apenas adsorvido na superfície do HDL, não havendo, portanto, a formação de uma outra fase sólida pela intercalação do ânion do tensoativo, através de troca iônica.

IV.3.1.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA NA ADSORÇÃO DE SDBS

A comparação direta da eficiência da adsorção de tensoativos em HDLs com a adsorção em outros sistemas adsorventes, como óxidos minerais, é muito difícil em virtude das características destes adsorventes como: área superficial específica, afinidade entre adsorvente e adsorvato, carga superficial, além das variáveis envolvidas no processo, como força iônica, pH e relacionado a este o valor do potencial de carga zero. Pela mesma razão, a comparação da eficiência na adsorção se torna difícil mesmo com HDLs do mesmo tipo, pois há sempre muita variação nas propriedades estruturais e texturais do material preparado em lotes diferentes.

Sastry e colaboradores estudaram a adsorção de SDBS sobre caulinita (área superficial específica $16,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em uma faixa de pH que variou 6,5 a 7,0, com força iônica de $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl e uma relação (massa adsorvente)/(volume de suspensão) de 1:1000, obtendo uma adsorção máxima da ordem de $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ que representa uma adsorção de 0,6%.⁽¹¹⁴⁾

Scamehorn e colaboradores estudaram a adsorção de SDBS em caulinita, cuja área superficial específica foi de $15,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A temperatura durante o experimento foi controlada a 303 K; a força iônica $0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl, pH de 4,3 e relação massa volume de 1:10. A quantidade máxima adsorvida calculada foi de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, equivalente a 1,4%.⁽⁸⁵⁾ Na maioria dos trabalhos, entretanto, a quantidade máxima adsorvida sobre caulinita resultou em uma eficiência sempre inferior a 1,0%.⁽¹¹⁵⁾

Scamehorn e colaboradores estudaram ainda a adsorção de SDBS em alumina com área superficial específica de $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, temperatura controlada a 303 K, força iônica de $0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl, pH 7,7 e relação massa volume de 1:100. A quantidade máxima adsorvida foi calculada em aproximadamente $7,2 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, correspondendo a 25,0% de eficiência.⁽⁸⁵⁾

Vanjara e Dixit também utilizaram a alumina, para a adsorção de SDBS, em pH variando de 4,0 a 6,0, força iônica de $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl, temperatura de 303 K, e razão massa/volume de 1:100 obtendo uma eficiência máxima na ordem de 17,0%.⁽⁷⁹⁾ Neste caso a área superficial específica do adsorvente não foi indicada.

Bhagat estudou a adsorção deste tensoativo utilizando hematita como adsorvente. Os experimentos foram realizados variando-se o valor de pH 4,0 a 10, em uma temperatura de 293 K, relação massa/volume de 1:100 e área superficial de 9,06 m² g⁻¹. O resultado da eficiência de adsorção foi de aproximadamente 2% obtido em pH 7,1, chegando a quase 3% quando o experimento de adsorção foi realizado em pH 4,0, correspondendo a aproximadamente 7,7 x 10⁻⁵ mol g⁻¹.⁽⁸⁴⁾

Pavlovic e colaboradores estudaram a adsorção de SDBS em um HDL do sistema Mg-Al-CO₃ e em seu produto de calcinação. Os experimentos de adsorção foram realizados a 295 K em função da variação do pH e da variação da relação massa/volume. Os autores revelaram, entretanto, a impossibilidade de se determinar adsorção de SDBS no HDL não calcinado devido à baixa quantidade de tensoativo adsorvida.⁽⁹⁰⁾

Em estudos realizados por Pavan e colaboradores, utilizando HDLs do sistema Mg-Al-CO₃ como adsorvente, a eficiência máxima para a adsorção do SDBS foi de 25%, o que corresponde a uma adsorção de 7,3 x 10⁻⁴ mol g⁻¹.⁽⁷⁵⁾ O HDL utilizado apresentava uma área superficial específica de 86,7 m² g⁻¹ e razão de cátions Mg²⁺/Al³⁺ na lamela do HDL, da qual depende a densidade de carga na superfície do HDL, foi de 1,92. Os experimentos foram realizados a uma temperatura de 298 K, pH 7,0, sem a adição de NaCl.

Pode ser observado nas isotermas apresentadas neste trabalho, que a adsorção máxima obtida foi da ordem de 5,7 x 10⁻⁴ mol g⁻¹, o que corresponde a uma eficiência de 18,6%. Podemos salientar, entretanto que a área superficial específica para o HDL utilizado é de 56,7 m² g⁻¹, e a razão de cátions Mg²⁺/Al³⁺ igual a 2,6.

IV.3.1.6 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS (MEV) DO HDL COM SDBS ADSORVIDO.

Com o objetivo de se obter informações a respeito da formação de agregados de tensoativos na superfície do HDL, foram coletadas imagens por microscopia eletrônica de varredura do adsorvente sem a presença do tensoativo e com diferentes quantidades de tensoativo adsorvido.

Na figura 28, é apresentada a imagem da micrografia do HDL puro, proveniente do sólido coletado por centrifugação da suspensão utilizada como branco (sem tensoativo), seco a vácuo e pulverizados no porta amostra. Podemos observar na imagem que o HDL é caracterizado por uma irregularidade na superfície constituída de um grande número de poros.

Figura 28. Micrografia do HDL de Mg-Al-CO₃ preparado. Magnificação: 5000 X.

A figura 29 apresenta as imagens da superfície do HDL obtidas por MEV com tensoativo adsorvido proveniente de dois pontos distintos da isoterma de adsorção realizada a temperatura de 298 K, pH 7,0, sem a adição de NaCl.

Figura 29. Micrografias do HDL Mg-Al-CO₃ com SDBS adsorvido a 298 K, pH 7,0, e sem adição de NaCl: (a) concentração de tensoativo abaixo da CMC (2×10^{-3} mol dm⁻³) e (b) concentração de tensoativo acima da CMC (5×10^{-3} mol dm⁻³). Magnificação: 5000 X.

As diferenças dos aspectos apresentados nessas imagens, não são tão significativas. Mas, sugerem a ocorrência de um aumento na quantidade de agregado de tensoativo na superfície do HDL, quando aumenta a quantidade adsorvida.

IV.3.2 - ADSORÇÃO DE SOBS

Para os experimentos de adsorção de SOBS algumas modificações foram necessárias em relação àquela estabelecida para o estudo da adsorção do SDBS. Para atingir o patamar de adsorção foi necessário alterar a faixa de concentração deste tensoativo e diminuir a razão (massa adsorvente)/(volume de suspensão). A faixa de concentração utilizada neste caso foi de $2,5 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³, ou seja, foi necessária uma quantidade de tensoativo cuja concentração final era 3 vezes maior que a concentração final do SDBS. A massa de HDL utilizada foi de 100 mg dando uma razão massa/volume de 1:500. Para o SDBS a razão massa/volume utilizada foi de 1:250.

A alteração da força iônica com adição de 0,10 mol dm⁻³ de NaCl provocou a precipitação de SOBS em concentrações de tensoativo acima de $3,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, tornando-se impossível distinguir o tensoativo adsorvido do tensoativo precipitado a partir desta concentração. Em função disso, a faixa de concentração foi alterada para valores mais baixos nos estudos realizados com força iônica mais alta.

Os perfis das isothermas apresentadas, assim como no caso das isothermas de adsorção do SDBS, foram diferentes do modelo teórico apresentado em I.3.1. As isothermas de adsorção do SOBS também não apresentaram distinção clara em relação às regiões características de isothermas de adsorção em óxidos minerais. As explicações para este comportamento são as mesmas atribuídas para o caso das isothermas de adsorção de SDBS.

IV.3.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA

Para avaliação do efeito da temperatura, foram obtidas isothermas em duas temperaturas (298 e 313 K), na mesma condição de pH (7,0) e mesma força iônica

(sem adição de NaCl). As isotermas de adsorção e as respectivas curvas de potencial electrocinético são apresentadas na figura 30.

Figura 30. Isotermas de adsorção e curvas de potencial electrocinético para a adsorção de SOBS em HDL de Mg-Al-CO₃: efeito da temperatura.

Como pode ser observado, houve uma diminuição significativa na quantidade de tensoativo adsorvida quando a adsorção foi realizada à temperatura mais alta, resultando em uma redução de aproximadamente 50% nos pontos de maior adsorção respectiva a cada isoterma. A explicação para este resultado é mesma utilizada para a adsorção de SDBS, ou seja, um aumento de temperatura resulta em uma diminuição da importância do fator entálpico no valor negativo da energia livre que, conseqüentemente, reduz a quantidade de tensoativo adsorvido. Podemos verificar ainda, que para o SOBS este efeito é muito mais pronunciado, principalmente a partir do ponto de carga zero onde as interações hidrofóbicas são mais importantes. Em relação às curvas de potencial electrocinético há uma absoluta concordância com as respectivas isotermas de adsorção.

A tabela XI apresenta a taxa de extração de SOBS relacionado à concentração inicial do tensoativo. Pode ser observado que a taxa de extração é sempre menor em

condição de maior temperatura. Essa diferença aumenta quase linearmente com a concentração de tensoativo.

Tabela XI. Taxa de extração de SOBS em cada condição de temperatura.

Temperatura = 298 K			Temperatura = 313 K		
Concentração Inicial (10^{-3} mol dm^{-3})	Quantidade extraída (10^{-3} mol dm^{-3})	Taxa de Extração (%)	Concentração Inicial (10^{-3} mol dm^{-3})	Quantidade extraída (10^{-3} mol dm^{-3})	Taxa de Extração (%)
0,0355	0,0219	61,5	0,0385	0,0233	60,5
0,0631	0,0423	66,9	0,0515	0,0325	63,2
0,0786	0,0532	67,7	0,0779	0,0511	65,6
0,100	0,0687	68,3	0,101	0,0668	65,8
0,135	0,0915	67,8	0,131	0,0865	65,9
0,243	0,158	64,9	0,225	0,149	66,2
0,435	0,231	53,1	0,217	0,140	64,8
0,520	0,268	51,4	0,488	0,225	46,2
0,877	0,357	40,6	1,00	0,347	34,6
1,05	0,462	44,0	1,53	0,383	25,0
1,59	0,503	31,6	2,12	0,415	19,6
2,15	0,630	29,3	3,12	0,532	17,0
2,64	0,770	29,2	3,57	0,558	15,6
4,16	0,860	20,7	4,07	0,623	15,3
4,28	0,939	21,9	5,06	0,600	11,9
5,28	1,24	23,5	6,55	0,662	10,1
6,74	1,30	19,3	7,00	0,697	8,7
9,35	1,54	16,5	10,0	0,667	6,6
11,0	1,55	14,1	12,7	0,715	5,6
12,3	1,53	12,4	16,1	0,644	4,0
12,5	1,57	12,6	20,2	0,696	3,4
16,1	1,53	9,5			
19,9	1,53	7,7			
24,8	1,52	6,1			

IV.3.2.2 - EFEITO DA FORÇA IÔNICA

Para avaliar o efeito de força iônica foram realizados experimentos para obtenção de isotermas em dois valores de força iônica (sem adição de NaCl e com adição de $0,10 \text{ mol. dm}^{-3}$ de NaCl), ambos a pH 7,0 e temperatura de 298 K. As isotermas e as respectivas curvas de potencial eletrocinético são mostradas na figura 31.

Figura 31. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SOBS sobre HDL de Mg-Al-CO₃: efeito da força iônica.

Podemos ver, claramente, que o aumento na força iônica tem uma influência bastante significativa na adsorção deste tensoativo. Em baixas concentrações, a adsorção mostra-se ligeiramente menor em uma força iônica maior. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento do tamanho das partículas do HDL, com a adição do NaCl, que resultaria em uma menor disponibilidade de área superficial para a adsorção do tensoativo.

Em concentrações de tensoativo mais elevada, principalmente acima do ponto de carga zero, esta tendência é invertida e a adsorção passa ser favorecida em condição de maior força iônica, em virtude do efeito dos íons sódio na diminuição da repulsão do grupo polar do tensoativo, assim como foi discutido para o caso da adsorção do SDBS.

No caso de maior força iônica o patamar é obtido antes da CMC, o que pode indicar que a adsorção atingiu o ponto de saturação do adsorvente. Os perfis das curvas de potencial eletrocinético refletem os perfis das isotermas de adsorção em cada condição de força iônica.

Na tabela XII são apresentados os valores da taxa de extração nas duas condições de força iônica. Notamos pelos valores na tabela que a taxa de extração máxima para maior força iônica foi obtido a uma concentração inicial de aproximadamente $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, ou seja, um terço da concentração inicial necessária para a extração máxima em menor força iônica. Outro dado importante é que a taxa de extração do tensoativo em maior força iônica, é de aproximadamente 60% ao longo de toda a isoterma. Isto significa, que neste caso a taxa de extração foi praticamente independente da concentração inicial do tensoativo.

Tabela XII. Taxa de extração de SOBS em cada condição de força iônica.

Sem alteração de força iônica			Força Iônica em solução com 0,1 mol dm ⁻³ de NaCl		
Concentração Inicial (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Quantidade extraída (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)	Concentração Inicial (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Quantidade extraída (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Taxa de Extração (%)
0,0355	0,0219	61,5	0,0420	0,0225	53,6
0,0631	0,0423	66,9	0,0675	0,0423	62,6
0,0786	0,0532	67,7	0,0900	0,0579	64,3
0,100	0,0687	68,3	0,117	0,0772	66,0
0,135	0,0915	67,8	0,285	0,189	66,4
0,243	0,158	64,9	0,479	0,313	65,2
0,435	0,231	53,1	0,782	0,528	67,4
0,520	0,268	51,4	1,13	0,690	60,9
0,877	0,357	40,6	1,41	0,850	60,2
1,05	0,462	44,0	1,74	0,960	55,0
1,59	0,503	31,6	2,05	1,10	53,7
2,15	0,630	29,3	2,18	1,20	55,1
2,64	0,770	29,2	2,48	1,47	59,3
4,161	0,860	20,7	2,76	1,73	62,7
4,28	0,939	21,9	2,99	1,86	61,9
5,28	1,24	23,5	3,20	1,86	58,2
6,74	1,30	19,3	3,37	1,83	54,3
9,35	1,54	16,5			
11,0	1,55	14,1			
12,5	1,57	12,6			
12,3	1,53	12,4			
16,1	1,53	9,5			
19,9	1,53	7,7			
24,8	1,52	6,1			

IV.3.2.3 - EFEITO DO pH

O efeito do pH na adsorção foi investigado em duas condições diferentes de pH (7,0 e 9,0), à mesma força iônica (adição de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl) e mesma temperatura (298 K). As isotermas para estas duas condições de pH e as respectivas curvas de potencial eletrocinético são apresentadas na figura 32.

Figura 32. Isotermas de adsorção e curvas de potencial eletrocinético para a adsorção de SOBS sobre HDL de Mg-Al-CO₃: efeito do pH.

Os resultados mostram uma diminuição na adsorção a pH mais alto. Este resultado é possivelmente devido a uma mudança na carga superficial (potencial de superfície) do HDL pela interação dos grupos hidroxilas, uma vez que estes ânions são determinantes para o potencial de superfície do HDL.⁽¹⁰⁸⁾ Por esta razão, as interações eletrostáticas entre o tensoativo e a superfície do HDL são diminuídas e menos moléculas de tensoativos são adsorvidas. Esta diferença na quantidade adsorvida se estende por toda a isoterma chegando a 40%. Observa-se que o efeito do pH é mais acentuado para o SOBS, se comparado à adsorção de SDBS, devido ao menor peso da hidrofobicidade na adsorção de SOBS.

Na tabela XIII é apresentada a taxa de extração do tensoativo, nas duas condições de pH, em função da concentração inicial. De acordo com os esses dados, podemos observar que a taxa de extração é menor para a adsorção em pH mais alto, em toda a extensão da isoterma.

Tabela XIII. Taxa de extração de SOBS em cada condição de pH.

Solução com pH 7			Solução com pH 9		
Concentração Inicial ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Quantidade extraída ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Taxa de Extração (%)	Concentração Inicial ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Quantidade extraída ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	Taxa de Extração (%)
0,0675	0,0423	62,6	0,0616	0,0288	46,8
0,0900	0,0579	64,3	0,0811	0,0405	49,9
0,117	0,0772	66,0	0,0914	0,0482	52,7
0,285	0,189	66,4	0,238	0,134	56,8
0,479	0,313	65,2	0,419	0,223	53,2
0,782	0,528	67,4	0,469	0,248	52,9
1,13	0,690	60,9	0,654	0,298	45,7
1,41	0,850	60,2	0,692	0,305	44,0
1,74	0,960	55,0	0,836	0,353	42,3
2,05	1,10	53,7	1,16	0,438	37,6
2,18	1,20	55,1	1,17	0,488	41,8
2,48	1,47	59,3	1,29	0,517	40,1
2,76	1,73	62,7	1,45	0,628	43,2
2,99	1,86	61,9	1,69	0,716	42,4
3,20	1,86	58,2	1,73	0,760	44,0
3,37	1,83	54,3	1,80	0,801	44,5
			1,93	0,809	41,9
			2,17	0,892	41,1
			2,55	1,17	45,9
			3,10	1,30	41,9
			3,34	1,57	47,0
			3,38	1,53	45,3

IV.3.2.4 - ANÁLISE DO ADSORVENTE ANTES E APÓS ADSORÇÃO DE SOBS

As análises de IV-TF e DRXP dos sólidos foram realizadas para o HDL antes da adsorção (HDL original) e depois de cada adsorção, em amostras coletadas na região que corresponde ao platô de adsorção de cada isoterma. Os resultados das análises foram muito similares para todos os experimentos realizados. Perfis típicos são mostrados nas figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33. Espectro na região do Infravermelho para o HDL de Mg-Al-CO₃: (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SOBS.

Figura 34. Difração de raios-X no pó para o HDL de Mg-Al-CO₃: (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção de SOBS.

Os resultados obtidos através das análises foram semelhantes aos obtidos para o SDBS. Estes resultados de IV-TF indicaram que não ocorre deslocamento na banda atribuída ao sulfonato, e a diminuição na banda em 3400 cm⁻¹ devido à hidrofobicidade do adsorvente pela adsorção do tensoativo. Entretanto neste caso a

diminuição na intensidade desta banda é menor que para o caso do SDBS. Da mesma forma que para o SDBS, os resultados de DRXP mostraram que a adsorção de SOBS está ocorrendo apenas na superfície do HDL, sem a formação de fase com o tensoativo intercalado.

IV.3.2.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA NA ADSORÇÃO DO SOBS

Trabalhos realizados sobre a adsorção de SOBS são mais raros na literatura quando comparados com a quantidade de trabalhos que tratam da adsorção de outros tensoativos.

Treiner e colaboradores estudaram a adsorção de SOBS em dois óxidos minerais, γ -alumina e em partículas de óxido de ferro (γ -Fe₂O₃, magemita). A isoterma de adsorção sobre γ -alumina foi determinada a 299 K, a um pH de 6,5 e a relação de massa de adsorvente volume de solução foi 1:100. A área específica para este material determinada por BET foi de 100 m² g⁻¹. A quantidade máxima de tensoativo adsorvido foi da ordem de $3,0 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹, o que equivale a uma eficiência de 8,8%. Na isoterma de adsorção sobre partículas de óxido de ferro, que apresenta uma área superficial específica de 125 m² g⁻¹, a adsorção máxima foi determinada nas mesmas condições da adsorção sobre γ -alumina. A quantidade máxima de tensoativo adsorvido determinado, nestas condições, foi de aproximadamente $4,0 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹, eficiência de 12%.⁽¹¹⁶⁾

Trabalhos que discutem a adsorção deste tensoativo sobre HDLs também são poucos.

Pavan e colaboradores realizaram a adsorção deste tensoativo em um HDL do sistema Mg-Al-CO₃, a uma temperatura de 298 K, pH 7,0 e relação massa volume de 1:500. A área superficial deste adsorvente determinada foi de 87,1 m² g⁻¹. A adsorção máxima determinada foi de $8,5 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹, representando uma eficiência de 25%.⁽⁷⁵⁾

Dos resultados obtidos neste trabalho, calculamos o valor de adsorção máxima na isoterma obtida a temperatura de 298 K, pH 7,0, com força correspondente a 0,1 mol dm³ de NaCl. O valor calculado foi de $9,0 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹, portanto, uma eficiência de 26%.

Se compararmos este resultado com aquele obtido na adsorção de SDBS, apresentado neste trabalho, podemos verificar que a eficiência na adsorção é significativamente maior para o SOBS do que a eficiência da adsorção do SDBS, embora a cadeia hidrofóbica do SOBS seja menor. É preciso ressaltar, entretanto, que a razão massa/volume utilizada na adsorção de SOBS diferiu daquela utilizada na adsorção de SDBS, e esse é provavelmente a razão para esta diferença.

IV.3.2.6 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS (MEV) DO HDL COM SOBS ADSORVIDO.

Nas figuras 35 e 36 são apresentadas as imagens de micrografia do HDL adsorvido com SOBS, respectivamente, com baixa concentração de tensoativo (abaixo da CMC) e com alta concentração de tensoativo (acima da CMC).

Figura 35. Micrografia do HDL do Mg-Al-CO₃ com SOBS adsorvido a 298 K, pH 7,0, $\phi_i = 0$, em baixa concentração de tensoativo. Magnificação: 5000 X.

Figura 36. Micrografia do HDL Mg-Al-CO₃ com SOBS adsorvido em alta concentração de tensoativo (patamar de adsorção): (a) 313 K, pH 7,0, $f_i = 0$. Magnificação: 10000X, (b) 298 K, pH 7,0 e $f_i = 0$. Magnificação: 5000X.

Nessas imagens podemos observar um aumento na quantidade de agregado do tensoativo na superfície do HDL. Porém, diferentemente do que foi observado no caso dos sólidos adsorvidos com SDBS, as imagens da figura acima apresentam aspectos, caracterizados em outros trabalhos como agregados de tensoativos formando fitas. Esse tipo de comportamento foi descrito por Pavan para a adsorção deste tensoativo e também para casos de HDL adsorvido com SDS e com SOS, independentemente. Essas fitas estão presentes em quase todas as amostras coletadas no patamar de adsorção, inclusive daquela obtida a 313 K. Essas fitas podem ser explicadas pela formação de compósitos formados pela associação de pequenas partículas de HDL e o tensoativo. Estas partículas de HDL adsorvido podem ser orientadas ligadas pelas camadas de tensoativo adsorvido e moléculas de tensoativo em solução.⁽¹¹⁷⁾

IV.4 - EFEITO DO COMPRIMENTO DA CADEIA ALQUÍLICA DO TENSOATIVO

Na figura 37 são apresentadas isotermas de adsorção de SDBS e SOBS a 298K, pH 7,0 sem adição de NaCl.

Figura 37. Isotermas de adsorção de (●) SDBS e (○) SOBS sobre HDL de Mg-Al-CO₃. Massa de HDL, 1:500, para ambos os tensoativos.

Este resultado mostra claramente que o aumento do comprimento do grupo hidrofóbico aumenta a eficiência da adsorção, em função da diminuição da energia livre associada com a remoção da cadeia hidrofóbica do contato com a água, e a tendência para agregar ou adsorver via forças de dispersão que aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica. Por esta razão a extração de SDBS se mostra mais eficiente, mesmo em concentrações baixas. No entanto em concentrações de equilíbrio acima da CMC, verifica-se uma diminuição deste efeito, levando as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente a valores praticamente iguais para os dois tensoativos. Isto pode ser explicado se considerarmos que quando se atinge a CMC, o deslocamento do equilíbrio entre micelas/unímeros em solução/tensotivo adsorvido, na direção da formação de micelas, leva à formação de um pseudoplatô

na isoterma de adsorção, independente de haver a saturação dos sítios de adsorção na superfície do HDL. Além disso, deve ser considerado que a CMC do SDBS é menor que a CMC do SOBS, nas mesmas condições experimentais, portanto o platô é alcançado em concentrações de equilíbrio mais baixas.

Na figura 38 são apresentadas as isotermas de adsorção para o SDBS, utilizando-se duas quantidades diferentes de HDL.

Figura 38. Isotermas de adsorção de SDBS em duas massas diferentes de HDL de Mg-Al-CO₃: (o) 1:250 e (●) 1:500.

Pode-se observar que no caso da adsorção com maior massa de HDL resultou em uma menor eficiência, pois o platô da isoterma foi atingido com uma menor quantidade de tensoativo adsorvido por grama do adsorvente.

Os resultados mostram também que a relação da massa de HDL pode influenciar no perfil da curva de adsorção, como pode ser observado na figura 39, onde comparamos as isotermas de adsorção do SDBS com a do SOBS obtidas com diferentes quantidades de HDL. Em baixas concentrações de tensoativo observa-se que a quantidade de tensoativo adsorvido é maior para o SDBS. O cruzamento observado entre as curvas ocorre porque acima do valor da CMC haverá a

competição da adsorção com a formação de micelas, que ocorre em concentrações diferentes para os dois tensoativos.

Figura 39. Isotermas de adsorção, em duas massas diferentes de HDL de Mg-Al-CO₃, de (●) SDBS 1:250 e (○) SOBS 1:500.

V - CONCLUSÕES

Dentre os vários adsorventes que são encontrados na literatura, o hidróxido duplo de magnésio e alumínio, Mg-Al-CO_3 , mostrou-se bastante eficiente na adsorção de tensoativos aniônicos, apresentando uma alta capacidade de extração quando comparados a outros adsorventes.

Através dos resultados obtidos, dentro das condições experimentais utilizadas, não foi possível identificar isothermas caracterizadas por regiões distintas de adsorção, conforme são propostos na literatura.

Os resultados de DRXP, antes e após a adsorção de ambos os tensoativos, mostraram que o HDL utilizado é bastante estável em solução aquosa, e em função disso não ocorre troca do ânion interlamelar. Portanto, a interação do tensoativo com o adsorvente ocorre apenas na superfície do HDL, por meio de interações eletrostáticas e interações hidrofóbicas. Os resultados mostraram também que a adsorção é influenciada por fatores como a temperatura, o pH e a força iônica do meio e em alguns casos mudam os perfis das isothermas de adsorção.

A influência destas variáveis mostrou ser dependente da concentração de tensoativo, pois em alguns casos, ocorreu uma mudança no mecanismo de adsorção em concentrações de tensoativo acima da CMC.

A temperatura mais alta a quantidade de tensoativo adsorvido é diminuída para ambos os tensoativos, devido à diminuição da importância do fator entálpico no valor negativo da energia livre. Para a adsorção de SDBS verifica-se que esse efeito é diminuído apenas acima da CMC e as isothermas convergem.

Com o aumento da força iônica houve um aumento na quantidade adsorvida, tanto, para o SDBS quanto para o SOBS. Na adsorção de SDBS acima da CMC esse comportamento foi invertido. Isto é explicado através da competição entre adsorção e a formação de micelas. Assim fatores que favorecem a formação de micelas provocam uma diminuição na quantidade adsorvida. Devido a esta competição um pseudoplatô se estabelece, mesmo sem haver a saturação dos sítios de adsorção.

Em relação ao efeito do pH, observou-se uma diminuição da quantidade adsorvida para ambos os tensoativos em pH mais alto, que é interpretada como

sendo devido à diminuição do potencial da superfície do adsorvente pela interação dos íons hidroxilas em solução com a superfície do adsorvente.

Observa-se também, que o efeito do pH é menor no caso da adsorção de SDBS devido ao maior importância das interações hidrofóbicas no caso deste tensoativo.

Das medidas de potencial eletrocinético podemos concluir que esta é uma técnica importante na análise da quantidade adsorvida. Mas para tanto, deve-se levar em conta que a estabilidade das suspensões podem produzir diferenças nas medidas. A presença de micelas é um dos fatores que aumentaram a estabilidade das suspensões, principalmente, em condição de maior temperatura e maior força iônica.

Podemos concluir ainda que as interações hidrofóbicas são bastante significativas, mesmo em baixas concentrações de tensoativo, como pode ser observado pela diferença na quantidade adsorvida para os tensoativos estudados.

VI – PERSPECTIVAS

Na elaboração desse trabalho surgiram algumas possibilidades de estudo que seriam úteis para a melhor compreensão do processo de adsorção. Uma possibilidade seria estudar a influência dos íons resultantes da pequena solubilização do adsorvente, que pode causar uma variação na força iônica do meio e na concentração micelar crítica dos tensoativos em solução, já que foi observado que há uma competição entre a formação de micelas e adsorção. Para isto se faz necessário realizar experimentos com medidas de tensão superficial das soluções em equilíbrio de adsorção e determinar o valor da CMC para cada amostra utilizada na construção da isoterma.

Além disso, este trabalho abre a possibilidade de estudar o processo de adsorção, com a finalidade de limpeza de águas residuais, diretamente de efluentes industriais, analisando o processo de adsorção em função de outras variáveis. Uma outra possibilidade de estudo seria investigar a adsorção de compostos orgânicos apolares utilizando HDLs hidrofobilizados pela adsorção destes tensoativos e investigar a adsorção de mistura de tensoativos e compostos apolares.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* **1942**, 25 131.
2. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalisys Today* **1991**, 11, 173.
3. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1991**, (202), 127-ETR.
4. Crepaldi, E. L. *Estudos das Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares Contendo Crômio (III): Intercalação, Decomposição Térmica e Atividade Catalítica*. Tese Apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, **2000**.
5. Renaudin, G.; Rapin, J. P.; Humbert, B.; Francois, M. *Cement and Concrete Research* **2000**, 30, 307-314.
6. West, A. R. *Solide State Chemistry and Its Applications*; Chichester, **1987**.
7. Ueno, S.; Yamaguchi, K.; Yoshida, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chemical Communications* **1998**, 295-296.
8. Morpurgo, S.; LoJacono, M.; Porta, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 122, 324-332.
9. Kooli, F.; Kosuge, K.; Hibino, T.; Tsunashima, A. *Journal of Materials Science* **1993**, 28, 2769-2773.
10. Morpurgo, S.; LoJacono, M.; Porta, P. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4, 197-204.
11. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Chemical Communications* **1999**, 155-156.
12. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, 1337-1343.
13. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Quimica Nova* **1998**, 21, 300-311.
14. Salinas, E. L.; Ono, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1992**, 65, 2465-2470.
15. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, 11, 64-70.
16. Reichle, W. T. *Chemtech* **1986**, 16, 58-63.
17. Taylor, R. M. *Clay Minerals* **1984**, 19, 591-603.

18. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. *Langmuir* **1996**, 12, 189-192.
19. Indira, L.; Dixit, M.; Kamata, P. V.; *Journal of Power Sources* **1994**, 52, 93-97.
20. Newman, S. P.; Jones, W.; *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, 105-115.
21. Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; De Paula, C. C.; Valim, J. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, 356 227-237.
22. Miyata, S.; *Clays and Clay Minerals* **1980**, 28, 50-56.
23. Reichle, W. T.; *Solid State Ionics* **1986**, 22, 135-141.
24. Wang, J. A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R. *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 308-313.
25. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Tronto, J.; Valim, J. B. A. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 248, 429-442.
26. Bish, D. L.; Brindley, G. W.; *American Mineralogist* **1977**, 62, 458-464.
27. Drezdson, M. A.; *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 4628-4632.
28. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; deRoy, A.; Besse, J. P.; *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45, 92-98.
29. Vaccari, A.; *Catalysis Today* **1998**, 41, 53-71.
30. Yang, W. S.; Kim, Y.; Liu, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T.; *Chemical Engineering Science* **2002**, 57, 2945-2953.
31. Reichle, W. T.; *Journal of Catalysis* **1985**, 94, 547-557.
32. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *Journal of Catalysis* **1986**, 101, 352-359.
33. Brindley, G. W.; Kikkawa, S. *Clays and Clay Minerals* **1980**, 28, 87-91.
34. Prevot, V.; Forano, C.; Besse, J. P.; *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 4293-4301.
35. Tsuji, M.; Mao, G.; Tamaura, Y.; *Clays and Clay Minerals* **1992**, 40, 742-743.
36. Houri, B.; Legrouri, A.; Barroug, A.; Forano, C.; Besse, J. P. ; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1999**, 96, 455-463.
37. Miyata, S.; Kumura, T.; *Chemistry Letters* **1973**, (8), 843-848.
38. Lal, M.; Howe, A. T.; *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 39, 377-386.
39. Indira, L.; Kamath, P. V.; *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4, 1487-1490.

40. Dixit, M.; Kamath, P. V.; *Journal of Power Sources* **1995**, 56, 97-100.
41. Therias, S.; Mousty, C.; Forano, C.; Besse, J. P.; *Langmuir* **1996**, 12, 4914-4920.
42. Mousty, C.; THERIAS, S.; Forano, C.; Besse, J. P.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 374, 63-69.
43. Sugimoto, A.; Ishida, S.; Hanawa, K.; *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 1251-1255.
44. Qiu, J. B.; Villemure, G.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 428, 165-172.
45. Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjio, L.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 355, 235-251.
46. Guida, A.; Lhouty, M. H.; Tichit, D.; Figueras, F.; Geneste, P. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 164, 251-264.
47. Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F. *Chemical Communications* **1998**, (10), 1091-1092.
48. Medina, F.; Dutartre, R.; Tichit, D.; Coq, B.; Dung, N. T.; Salagre, P.; Sueiras, J. E. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **1997**, 119, 201-212.
49. Auer, S. M.; Grunwaldt, J. D.; Koppel, R. A.; Baiker, A. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **1999**, 139, 305-313.
50. Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F. ; *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 2573-2574.
51. Chen, Y. Z.; Hwang, C. M.; Liaw, C. W.; *Applied Catalysis A-General* **1998**, 169, 207-214.
52. Ballarin, B.; Gazzano, M. Seeber, R.; Tonelli, D.; Vaccari, A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 445, 27-37.
53. Playle, A. C.; Gunning, S. R.; Llewellyn, A. F. *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1974**, 49, 298-302.
54. Mones, J.; Carrio, I.; Sainz, S.; Berna, L.; Clave, P.; Liszkay, M.; Roca, M.; Vilardell, F. *European Journal of Nuclear Medicine* **1995**, 22, 1123-1128.
55. 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, 998-1004.
56. Llewellyn, A. F.; Tomkin, G. H.; Murphy, G. M. *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1977**, 52(1-2), 1-5.
57. Kokot, Z. *Pharmazie* **1988**, 43, 249-251.

58. Tarnawski, A.; Pai, R.; Itani, R.; Wyle, F. A. *Digestion* **1999**, 60, 449-455.
59. Dreyer, M.; Marwinski, D.; Wolf, N.; Dammann, H. G. *Arzneimittel-Forschung/Drug Research* **1991**, 41-2(7), 738-741.
60. Watters, K. J.; Murphy, G. M.; Tomkin, G. H.; Ashford, J. J. *Current Medical Research and Opinion* **1979**, 6, 85-87.
61. Simoneau, G. *European Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics* **1996**, 21, 351-357.
62. Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. *International Journal of Pharmaceutics* **2001**, 220, 23-32.
63. Khan, A. I.; Lei, L. X.; Norquist, A. J.; O'Hare, D. *Chemical Communications* **2001**, (22), 2342-2343.
64. Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K. *Applied Clay Science* **1998**, 13, 21-34.
65. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Applied Clay Science* **1995**, 10, 131-145.
66. 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, 509-525.
67. Cardoso, L. P.; Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, 390, 49-56.
68. Cardoso, L. P.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, 481-485.
69. Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 211, 103-114.
70. Valchevatraykova, M. L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H. *Journal of Materials Science* **1993**, 28, 2157-2162.
71. Ross, S.; Morrison, I. D. *Colloidal Systems and Interfaces*; New York, 1988.
72. Eichhorn, P.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; Knepper, T. P. *Science of the Total Environment* **2002**, 284, 123-134.
73. Mosche, M.; Meyer, U. *Water Research* **2002**, 36, 3253-3260.
74. Pavan, P. C.; Gomes, G. D.; Valim, J. B. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21, 659-665.

75. Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Gomes, G. D.; Valim, J. B. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 154, 399-410.
76. Neugebauer, J. M. *Methods in Enzymology* **1990**, 182, 239-253.
77. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; 2^a Ed. ed.; New York, 1989.
78. Brown, W.; Zhao, J. X. *Macromolecules* **1993**, 26, 2711-2715.
79. Vanjara, A. K.; Dixit, S. G. *Langmuir* **1995**, 11, 2504-2507.
80. Wilson, D. J.; Carter, K. N. *Separation Science and Technology* **1983**, 18, 657-681.
81. Arai, H.; Yoshizak, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 35, 149-&.
82. Wu, S. H.; Pendleton, P. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 243, 306-315.
83. Garciadelgado, R. A.; Cotoruelo, L. M.; Rodriguez, J. J. *Separation Science and Technology* **1992**, 27, 1065-1076.
84. Bhagat, R. P. *Colloid and Polymer Science* **2001**, 279, 33-38.
85. Scamehorn, J. F.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, 85, 463-478.
86. Somasundaran, P.; Fuerstenau, D. W., *Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70, 90.
87. Bitting, D.; Harwell, J. H. *Langmuir* **1987**, 3, 500-511.
88. Besio, G. J.; Prudhomme, R. K.; Benziger, J. B. *Langmuir* **1988**, 4, 140-144.
89. Rajamathi, M.; Nataraja, G. D.; Ananthamurthy, S.; Kamath, P. V. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, 2754-2757.
90. Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Fresenius Environmental Bulletin* **1997**, 6, 266-271.
91. bin Hussein, M. Z.; Zainal, Z.; Yaziz, I.; Beng, T. C. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **2001**, 36, 565-573.
92. Rhee, S. W.; Kang, M. J.; Kim, H.; Moon, C. H. *Environmental Technology* **1997**, 18, 231-236.
93. You, Y. W.; Zhao, H. T.; Vance, G. F. *Applied Clay Science* **2002**, 21, 217-226.
94. Seida, Y.; Nakano, Y. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2001**, 34, 906-911.
95. Seida, Y.; Nakano, Y. *Water Research* **2002**, 36, 1306-1312.

96. dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 6, 487-492.
97. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Applied Clay Science* **2001**, 18, 17-27.
98. Toraishi, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S. *Applied Clay Science* **2002**, 22, 17-23.
99. Klumpp, E.; Contreras-Ortega, C.; Klahre, P.; Tino, F. J.; Yapar, S.; Portillo, C.; Stegen, S.; Queirolo, F.; Schwuger, M. J. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 230, 111-116.
100. You, Y. W.; Zhao, H. T.; Vance, G. F. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 205, 161-172.
101. Dekany, I.; Berger, F.; Imrik, K.; Lagaly, G. *Colloid and Polymer Science* **1997**, 275, 681-688.
102. Ahmed, M. J.; Hossan, J. *Talanta* **1995**, 42, 1135-1142.
103. Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. *Journal American chemical Society* **1938**, 60, 309.
104. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 369-&.
105. Allmann, R. *Chimia* **1970**, 24 99.
106. Xu, Z. P.; Braterman, P. S. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 268-273.
107. Esumi, K.; Yamamoto, S. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 137, 385-388.
108. Chatelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 111, 167-175.
109. Baloch, M. K.; Hameed, G.; Bano, A. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **2002**, 24, 77-86.
110. Srinivasan, V.; Blankschtein, D. *Langmuir* **2003**, 19, 9932-9945.
111. Srinivasan, V.; Blankschtein, D. *Langmuir* **2003**, 19, 9946-9961.
112. Bulavin, L. A.; Garamus, V. M.; Karmazina, T. V.; Pivnenko, E. N. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 131, 137-144.
113. Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, 47, 755-765.
114. Sastry, N. V.; Sequaris, J. M.; Schwuger, M. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, 171, 224-233.

115. Torn, L. H.; de Keizer, A.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 260, 1-8.
116. Dao, K.; Bee, A.; Treiner, C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 204, 61-65.
117. Pavan P.C.; Cardoso, L. P.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Nanoporous Material II* **2000**, 129, 443-450.

APÊNDICE A - ABREVIATURAS

AA – Absorção atômica

ASE – Área superficial específica

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

CMC – Concentração micelar crítica

CTA – Cátion *N*-cetil-*N,N,N*-trimetilamônio

CTAB – Brometo de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetilamônio

DRXP – Difração de raios-X no pó

DS – Ânion dodecilsulfato

EDX - Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X

HDL – Hidróxido duplo lamelar

HLB – Balanço Hifrofílico/Lipofílico

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 M^{III}, independente do ânion

PZC - do inglês: “Point of zero charge”

SDBS – Dodecilbenzenosulfonato de sódio

SDS – Dodecilsulfato de sódio

SOBS – Octilbenzenosulfonato de sódio

SOS – Octilsulfato de sódio

UV-VIS – Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

APÊNDICE B - REAGENTES

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Pureza (%)
Ácido Clorídrico	HCl	Carlo Erba	37
Ácido Nítrico	HNO ₃	Carlo Erba	65
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	EM Science	> 95
Álcool Etílico	CH ₃ CH ₂ OH	Mallinckrodt	> 99
Alumínio (Padrão)	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Carlo Erba	> 99
Ar Sintético	80% N ₂ + 20% O ₂	White-Martins	99,997
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Mallinckrodt	> 99
Cloreto de Sódio	NaCl	Mallinckrodt	> 99
Dodecilbenzenosulfonato de sódio	p-CH ₃ (CH ₂) ₁₁ C ₆ H ₈ SO ₃ Na	Sigma-Aldrich	*
Hidrato de Morina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ ·XH ₂ O	Acros	> 95
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt	> 98
Nitrato de Alumínio Nonohidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Riedel-de Haën	> 98
Nitrato de Magnésio Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mallinckrodt	> 99
Octilbenzenosulfonato de sódio	p-CH ₃ (CH ₂) ₇ C ₆ H ₈ SO ₃ Na	Sigma-Aldrich	> 97
Óxido de Magnésio	MgO	Fisons	> 96
Zinco Metálico	Zn	J.T. Baker	>99

* segundo nota do fabricante o Dodecilbenzenosulfonato de Sódio é comercializado como uma mistura de isômeros de cadeias ramificadas além de seus isômeros orto, meta e para.