

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita

Dissertação de Mestrado

Jaqueline Cavalheiro Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Co-Orientador: Prof. Dra. Tania Maria Haas Costa

Porto Alegre, junho de 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JAQUELINE CAVALHEIRO RODRIGUES

Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Celso Camilo Moro
Orientador

Prof. Dra. Tania Maria Haas Costa
Co-Orientadora

Porto Alegre, junho de 2007.

DECLARAÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no Instituto de Química da UFRGS entre junho de 2005 e maio de 2007, inteiramente por mim, Jaqueline Cavalheiro Rodrigues, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob orientação do professor Doutor Celso Camilo Moro e co-orientação da professora Doutora Tania Maria Haas Costa. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Altair Sósia Pereira

Prof. Dra. Sibeles Castelã Pergher

Prof. Dra. Maria Augusta de Lucca

Prof. Dr. Celso Camilo Moro
Orientador

Prof. Dra. Tania Maria Haas Costa
Co-orientadora

Jaqueline Cavalheiro Rodrigues

Dedico este trabalho a minha mãe Lia, que me ensinou que qualquer caminho é possível quando se tem na bagagem amor, amizade, gratidão, respeito, humildade e determinação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Celso Camilo Moro, meu eterno agradecimento. Obrigada por ter sido meu orientador em todo o sentido da palavra, pela dedicação, compreensão e orientação segura.

À professora Dr^a Tania Maria Haas Costa, co-orientadora, pelos ensinamentos e pela orientação.

À professora Dr^a Márcia Russman Gallas por seu apoio e pelas inúmeras discussões acerca deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Elisa Machado, Guilherme Ramminger, Liziane Lavarda e especialmente Natália Klafke pela dedicação demonstrada.

Ao professor Edílson V. Benvenutti e a todos os colegas e amigos do Laboratório de Sólidos e Superfícies que desde o primeiro momento fizeram com que eu me sentisse parte desse ambiente. Em especial Camila Passos, Marina Laranjo e, particularmente, Andrea Hoffmann. da Rocha, minha amiga de todas as horas e para toda a vida, agradeço por ter estado sempre comigo nesta trajetória. À Débora F. Gay, pelo incentivo e o sorriso que me confortavam em muitos momentos e à Leliz, pessoa de bondade extrema, agradeço por sua amizade, por suas colaborações e por toda a ajuda a mim dispensada.

Ao técnico do setor de raios X do Instituto de Física, Otelo Machado.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade.

A minha mãe, meu exemplo de generosidade infinita, que não mediu esforços para que eu tivesse uma boa educação, sempre me apoiando e incentivando.

A minha família que sempre esteve ao meu lado. Em especial a tia Ane, tio Uiraçu, tia Júlia e tio Toni pela ajuda nos momentos mais urgentes, pelo carinho e pelo chimarrão que renovavam minhas energias.

Aos funcionários do Laboratório de Química da Unisinos, em especial a meu chefe Prof. Dr. Pe. Guido E. Wenzel por tornar possível a conclusão deste trabalho graças à flexibilidade dos meus horários. Aos colegas e amigos Ângela, Cristiane, Hedi, Joel e Teresinha pelo apoio e compreensão.

Às minhas amigas Márcia e Vivi que fizeram com que esse período tivesse ritmo e trilha sonora.

Agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram e incentivaram durante esse momento tão importante na minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
LISTA DE TRABALHOS GERADOS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Argilas Aniônicas.....	4
2.2. Características dos cátions metálicos	7
2.3. Características dos ânions	9
2.4. Métodos de síntese de HDLs.....	9
2.4.1. Método de coprecipitação a pH variável.....	10
2.4.2. Método de coprecipitação a pH constante.....	10
2.4.3. Método sal-óxido.....	10
2.4.4. Síntese hidrotérmica.....	11
2.4.5. Substituição do ânion interlamelar.....	11
2.5. Parâmetros de síntese	12
2.5.1. Fatores relacionados aos cátions	13
2.5.2. Velocidade de adição	13
2.5.3. Aspectos relacionados à cristalização	14
2.6. Propriedades das argilas aniônicas.....	14
2.6.1. Estabilidade térmica	14
2.6.2. Porosidade e área superficial específica.....	15
2.6.3. Efeito de memória	16
2.7. Aplicações.....	17
2.7.1. Aplicações de HDLs na área ambiental	18
2.7.2. Aplicações de HDLs na área de catálise	19
2.7.3. Aplicações de HDLs na síntese de novos materiais.....	19
2.7.4. Aplicações de HDLs na área de produtos farmacêuticos.....	20
2.8. Processamento em alta pressão	21
2.9. Estudos de adsorção	21

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1. Sínteses.....	25
3.1.1 Síntese da argila aniônica do tipo hidrotalcita	25
3.1.2 Síntese de argilas aniônicas com diferentes ânions interlamelares	25
3.1.2.1 Método de substituição do ânion interlamelar	25
3.1.2.2 Método de coprecipitação a pH variável.....	26
3.1.3 Síntese de argilas aniônicas com outros cátions.....	27
3.1.3.1 Argila aniônica com Zn-Al-CO ₃	27
3.1.3.2 Argila aniônica com Mg-Fe-CO ₃	27
3.2 Estudo do efeito de memória da hidrotalcita através de análise por espectroscopia FTIR	27
3.3. Estudo da estabilidade térmica da hidrotalcita por espectroscopia na região do infravermelho	28
3. 4 Processamento em altas pressões	30
3.4.1 Estudo da evolução estrutural	33
3.4.1.1 Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita processada em diferentes pressões.....	33
3.4.1.2 Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida a alta pressão utilizando diferentes meios transmissores	33
3.4.1.3 Estudo da evolução estrutural de materiais processados em 4,0 GPa	33
3.4.1.4 Estudo da relação do processamento a altas pressões com o efeito de memória.....	34
3.5 Estudos de adsorção	34
3.5.1 Adsorção de íons	36
3.5.1.1 Adsorção de cromato.....	36
3.5.1.2 Adsorção de permanganato	36
3.5.2 Adsorção de corantes	36
3.5.3 Clarificação de efluente de uma indústria têxtil.....	37
3.6 Técnicas de caracterização	38
3.6.1 Área superficial específica BET.....	38
3.6.2 Difratomia de raios X	41
3.6.3 Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Argila aniônica do tipo hidrotalcita.....	44
4.1.1 Análise de difração de raios X	44
4.1.2 Área superficial específica e volume de poros.....	45

4.1.3	Análise termogravimétrica	45
4.2	Argilas aniônicas com diferentes ânions interlamelares	46
4.2.1	Análise de difração de raios X e área superficial específica	48
4.2.2	Análise termogravimétrica	51
4.2.3	Análise por espectroscopia na região do infravermelho	54
4.3	Argilas aniônicas com outros cátions	56
4.3.1	Análise de difração de raios X	56
4.3.2	Análise termogravimétrica	57
4.4	Estudo do efeito de memória da hidrotalcita através de análise por espectroscopia FTIR	58
4.5	Estudo da estabilidade térmica da hidrotalcita por espectroscopia na região do infravermelho	61
4.6	Processamento a altas pressões	61
4.6.1	Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita processada em diferentes pressões	61
4.6.2	Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida à alta pressão utilizando diferentes meios transmissores	66
4.6.3	Estudo da evolução estrutural de materiais processados em 4,0 GPa	70
4.6.4	Estudo da relação do processamento a altas pressões com o efeito de memória	71
4.7	Aplicações	73
4.7.1	Estudos de adsorção de íons	73
4.7.1.1	Adsorção de cromato	74
4.7.1.2	Adsorção de permanganato	75
4.7.2	Estudos de adsorção de corantes	76
4.7.2.1	Adsorção de azul de metileno	77
4.7.2.2	Adsorção de vermelho congo	78
4.7.3	Clarificação de efluente de uma indústria têxtil	79
5.	CONCLUSÕES	83
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas da brucita e da hidrotalcita	5
Figura 2: Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.	6
Figura 3: Célula unitária da hidrotalcita.....	7
Figura 4: Esquema representando a propriedade do efeito de memória.....	17
Figura 5: Fotografia da cela de IV utilizada no tratamento térmico da amostra.....	28
Figura 6: Fotografia da linha de vácuo e da cela utilizada no tratamento térmico das amostras.....	29
Figura 7: Fotografia das câmaras toroidais e do sistema gaxeta-amostra.....	30
Figura 8: Fotografia da gaxeta e do contêiner de chumbo.....	31
Figura 9: Fotografia da prensa de 1000 tonf do LAPMA IF/UFRGS	31
Figura 10: Curva de calibração de pressão com itérbio e bismuto como calibrante.....	32
Figura 11 : Fluxograma do processo de tratamento de efluentes realizado na indústria	37
Figura 12: Equipamento volumétrico utilizado para determinação de área superficial específica.	40
Figura 13: Difratoograma de raios X referente a hidrotalcita sintetizada.....	44
Figura 14: Curva de adsorção/dessorção da hidrotalcita sintetizada	45
Figura 15: Termograma da hidrotalcita sintetizada	46
Figura 16: Termogramas de hidrotalcita (HT) e materiais calcinados (HTC): a) HT, b) HTC a 450 °C, c) HTC a 650 °C, d) HTC a 850 °C e e) HTC a 450 °C e exposto ao ar.....	47
Figura 17: Difratoogramas de raios X: a) HT, b) HTC a 700°C, c) HDL com permanganato, d) HDL com cromato sintetizado pelo método direto e e) HDL com cromato sintetizado pelo método indireto	49
Figura 18: Difratoograma de raios X: a) HT, b) HTC a 700°C, c) HDL com ftalato, d) HDL com glutamato e e) HDL com nitrocobaltato	49
Figura 19 a) Biftalato de potássio.....	50
Figura 19 b) Glutamato de sódio	51
Figura 19 c) Hexanitrocobaltato(II) de sódio.....	51
Figura 20: Termogramas dos HDLs sintetizados: a) Hidrotalcita, b) HDL com permanganato, c) HDL com cromato método indireto e d) HDL com cromato método direto	52

Figura 21: Termogramas dos HDLs sintetizados. a) HDL com glutamato, b) Hidrotalcita, c) HDL com ftalato e d) HDL com nitrocobaltato	53
Figuras 22: Espectros FTIR da hidrotalcita e do material calcinado	54
Figuras 23: Espectros FTIR dos HDLs com diferentes ânions interlamelares	55
Figura 24: Difratomogramas de raios X : a) hidrotalcita, b) HDL com Zn-Al e c) HDL com Mg-Fe	56
Figura 25: Termograma do material obtido: a) HT, b) Zn-Al, c) Mg-Fe	57
Figura 26: Espectros FTIR da amostra de hidrotalcita calcinada a 450 °C, obtidos a cada semana	58
Figura 27 : Espectros FTIR da amostra de hidrotalcita calcinada a 700 °C, obtidos a cada semana.....	59
Figura 28: Difratomogramas de raios X a) hidrotalcita, b) HTC a 700 °C e c) HTC exposto ao ar.....	60
Figura 29: Espectros FTIR da amostra de hidrotalcita submetida a seqüência de aquecimentos.....	61
Figura 30: Difratomogramas de amostras de hidrotalcita em pressões a) atmosférica, b) 2,5 GPa, c) 4,0 GPa, d) 6,0 GPa e e) 7,7 GPa.....	62
Figura 31: Termogramas da hidrotalcita original antes do processamento (a), e após processamento em diferentes pressões de 2,5 GPa (b), 4,0 GPa (c) e 7,7 GPa (d).....	65
Figura 32: Difrátograma de raios X da hidrotalcita a pressão atmosférica.....	66
Figura 33: Difratomogramas de raios X da hidrotalcita compactada em 7,7 GPa: a) em contêiner de chumbo e b) em contêiner de grafite	68
Figura 34: Difrátograma de raios X da hidrotalcita pressionada em 7,7 GPa em contêiner de chumbo: a) hidrotalcita, b) amostra triturada e c) amostra compacta	69
Figura 35: Difrátograma de raios X da hidrotalcita pressionada em 7,7 GPa em contêiner de grafite:a) hidrotalcita, b) amostra triturada e c) amostra compacta	69
Figura 36: Difratomogramas de raios X: a) hidrotalcita, b) material calcinado a 450°C, c) material calcinado e adicionado água, d) material calcinado exposto ao ar e pressionado em 6,0 GPa e e) material calcinado a 450°C, pressionado em 7,7 GPa e imerso em água.....	72

Figura 37: Difractogramas: a) hidrotalcita, b) hidrotalcita pressionada em 2,5 GPa, c) material calcinado a 700 °C e pressionado em 2,5 GPa e d) material calcinado a 700 °C, pressionado em 2,5 GPa, triturado e exposto ao ar e e) material calcinado a 700 °C, pressionado em 2,5 GPa, triturado, exposto ao ar e com adição de água.....	72
Figura 38: Difractogramas: a) hidrotalcita, b) hidrotalcita pressionada em 7,7 GPa, c) material calcinado a 700 °C e pressionado em 7,7 GPa, d) material calcinado a 700 °C, pressionado em 7,7 GPa, triturado e exposto ao ar e e) material calcinado a 700 °C, pressionado em 7,7 GPa, triturado, exposto ao ar e com adição de água.....	73
Figura 39: Isoterma de adsorção de cromo VI em material calcinado	74
Figura 40: Isoterma de adsorção de permanganato em material calcinado	75
Figura 41: Adequação da curva de adsorção ao modelo de Langmuir	75
Figura 42: Adequação da curva de adsorção ao modelo de Freundlich	76
Figura 43: Estrutura do corante azul de metileno.....	76
Figura 44: Estrutura do corante vermelho congo.....	77
Figura 45: Isoterma de adsorção do azul de metileno em hidrotalcita.....	78
Figura 46: Isoterma de adsorção do vermelho congo em hidrotalcita.....	78
Figura 47: Isoterma de adsorção do vermelho congo em material calcinado.....	79
Figura 48: Representação da descoloração do efluente E1 em hidrotalcita e no material calcinado.....	80
Figura 49: Representação da descoloração do efluente E2 em hidrotalcita e no material calcinado.....	80
Figura 50: Representação da descoloração do efluente E3 em hidrotalcita e no material calcinado.....	81
Figura 51: Efluente E1 antes e pós 24 horas em contato com hidrotalcita.....	81
Figura 52: Efluente E2 antes e após 24 horas em contato com hidrotalcita	81
Figura 53: Efluente E3 antes e após 24 horas de contato com hidrotalcita	82

LISTA DE TABELAS

Tabela I: HDLs com diferentes simetrias	6
Tabela II: Valores do ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o difratograma da figura 13 e valores de referência entre parênteses.....	44
Tabela III: Análise termogravimétrica para hidrotalcita calcinada em diferentes temperaturas	47
Tabela IV: Resultados experimentais de espaçamento basal e área superficial específica dos HDLs contendo diferentes ânions intercalados	48
Tabela V: Análise termogravimétrica para HDLs com diferentes ânions interlamelares em atmosfera de argônio. Taxas de aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	53
Tabela VI: Análise termogravimétrica para HDLs sintetizados com diferentes cátions.....	58
Tabela VII: Medidas das razões entre a banda de carbonato e a banda de sílica após cada semana.....	59
Tabela VIII: Relação das Intensidades dos picos dos difratogramas das amostras submetidas a diferentes pressões.....	63
Tabela IX: Análise termogravimétrica para hidrotalcita processada em diferentes pressões.....	65
Tabela X: Relação das intensidades dos picos dos difratogramas das amostras, na forma compacta, em diferentes meios transmissores de pressão.....	67
Tabela XI: Relação das intensidades dos picos dos difratogramas das amostras, na forma triturada, após serem processadas em diferentes meios transmissores de pressão.....	69
Tabela XII: Medidas de área superficial específica pelo método BET	70

Tabela XIII: Parâmetros das isotermas de adsorção para o cromo (VI).....	74
Tabela XIV: Parâmetros das isotermas de adsorção para o permanganato	76
Tabela XV: Parâmetros das isotermas de adsorção para o vermelho congo.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

Å- Angström

θ- teta

BET- Brunauer, Emmett e Teller

BJH- Barret, Joyner e Halenda

d- espaçamento basal

DRX- difração de raios X

FTIR- infravermelho com transformada de Fourier

HDL- hidróxido duplo lamelar

HT- hidrotalcita

HTC- hidrotalcita calcinada

GPa- gigaPascal

IV- infravermelho

T- temperatura

TA- temperatura ambiente

TGA- análise termogravimétrica

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

1. RODRIGUES, Jaqueline Cavalheiro; LAVARDA, Liziane; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; GALLAS, Marcia R. *Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida a alta pressão utilizando diferentes meios transmissores*. **30^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, São Paulo, SP, 2007.

2. RODRIGUES, Jaqueline Cavalheiro; KLAFKE, Natália; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; GALLAS, Marcia R. *Síntese e caracterização de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita com diferentes ânions interlamelares*. **29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, São Paulo, SP, 2006.

3. RODRIGUES, Jaqueline Cavalheiro; KLAFKE, Natália; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; GALLAS, Marcia R. *Síntese e caracterização de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita com cromato como ânion interlamelar*. **XIII Encontro de Química da Região Sul**, Florianópolis, SC, 2005.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas argilas aniônicas do tipo hidrotalcita com diferentes cátions e ânions pelos métodos de co-precipitação a pH variável e substituição do ânion interlamelar a partir de um precursor previamente calcinado. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X, adsorção de nitrogênio para determinação de área superficial específica, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho. As argilas aniônicas sintetizadas foram: hidrotalcita, hidróxidos duplos lamelares contendo permanganato, glutamato, cromato, ftalato e hexanitrocobaltato como ânions interlamelares e argilas aniônicas contendo Zn-Al-CO₃ e Mg-Fe-CO₃.

A propriedade conhecida como efeito de memória foi investigada expondo-se ao ar amostras da hidrotalcita submetida a tratamento térmico em 450 e 700 °C. Através de espectroscopia na região do infravermelho observou-se que essas amostras absorveram a umidade e CO₂ do ar recuperando a estrutura da hidrotalcita.

O processamento a altas pressões foi utilizado no estudo da evolução estrutural da hidrotalcita, usando-se pressões de 2,5; 4,0; 6,0 e 7,7 GPa, e através das análises de difração de raios X e termogravimetria observou-se uma redução no espaçamento basal e que ocorreu fechamento dos poros nas amostras pressionadas. Foram utilizados também meios transmissores de pressão com diferentes hidrostaticidades para se verificar possível amorfização do material e que resultaram na redução no espaçamento basal e variações nas intensidades relativas quando o material estava na forma compacta. Na forma triturada os materiais reproduziram as intensidades relativas da hidrotalcita a pressão atmosférica sendo mais significativa no material em meio mais hidrostático. Não se observou amorfização do material em nenhum dos meios empregados. Estudos com a hidrotalcita e o material resultante do tratamento térmico em 450, 650 e 850 °C também foram realizados em uma única pressão (4,0 GPa) para que fosse investigada a variação na área superficial específica destes materiais. A influência da alta pressão sobre o efeito de memória também foi verificada. Amostras de hidrotalcita e do material tratado termicamente foram pressionadas em 2,5 e 7,7 GPa e, na forma compacta e triturada, ficaram expostas ao ar e em contato com água. As amostras pressionadas foram prejudicadas em seu efeito de memória.

Dentre as possíveis aplicações da hidrotalcita foi realizado o estudo de adsorção dos íons cromato e permanganato, dos corantes azul de metileno e vermelho congo e também a clarificação de um efluente real de indústria têxtil. As isotermas de adsorção foram analisadas

aplicando-se os modelos de Langmuir e Freundlich. Os estudos mostraram que corantes aniônicos são mais facilmente adsorvidos que os demais corantes e que as argilas calcinadas apresentam maior capacidade de adsorção. Tanto a argila, quanto o material calcinado obtiveram bom desempenho na redução da cor do efluente industrial.

ABSTRACT

In this work, anionic clays, also called hydrotalcite-like compounds with different cations and anions, were synthesized by two methods: coprecipitation with variable pH and substitution of interlayer anion from a sample previously calcined. The obtained materials were characterized through the techniques of X-ray diffraction, nitrogen adsorption for determination of specific surface area, thermogravimetry and infrared spectroscopy. The anionic clays synthesized were: hydrotalcite, layered double hydroxides containing permanganate, glutamate, chromate, phthalate and hexanitrocobaltate as interlayer anion and anionic clays containing Zn-Al-CO₃ and Mg-Fe-CO₃.

The property known as memory effect has been investigated exposing to air samples of the hydrotalcite submitted to thermal treatment in 450 and 700 °C. By infrared spectroscopy it was observed that these samples had absorbed humidity and CO₂ from the air, having recouped the structure of the hydrotalcite. The processing at high pressures 2.5; 4.0; 6.0 and 7.7 GPa was used for the study of the structural evolution of the hydrotalcite. The analyses by X-ray diffraction and thermogravimetry showed a reduction in the basal spacement and the closing of the pores in the pressured samples. Pressure-transmitting media with different hydrostaticity were also used to verify a possible amorphization of the material they resulted a reduction in the basal spacement and variations in the relative intensities when the material was in the compact form. In the triturated form the materials had reproduced the relative intensities of the hydrotalcite at atmospheric pressure being more significant in the medium material with more hydrostaticity. The hydrotalcite and the material produced by thermal treatment at 450, 650 and 850 °C had been also carried through at pressure of 4,0 GPa in order to investigate the variation in the specific surface area of these materials. The influence of the high pressure on the memory effect was also verified. Samples of hydrotalcite and the thermal treated material were pressed at 2.5 and 7.7 GPa. After that, the compact and the triturated form, were exposed to air and placed contact with water. The pressed samples had been partially lost its effect of memory.

Among the possible applications of the hydrotalcite it was investigated the adsorption of ions chromate and permanganate, and the adsorption of methylene blue and congo red dyes. The clarification of an effluent of textile industry was also performed. The adsorption isotherms were analyzed using the models of Langmuir and Freundlich. The studies showed that anionics dyes were more easily adsorved than the others dyes and that calcined clays showed greater adsorption capacity.

1. INTRODUÇÃO

No início da década de 90, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma. Dentro da problemática industrial vigente, um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos. A emissão de contaminantes pode ser minimizada através de diversos caminhos, tais como o emprego de reagentes alternativos apropriados, o aumento da seletividade para maximizar o uso de materiais de partida, a utilização de catalisadores para facilitar a separação do produto final da mistura, bem como a reciclagem dos reagentes e catalisadores empregados no processo. Dentre as áreas de pesquisa enfocadas para estas finalidades, têm-se destacado a preparação de catalisadores sólidos com o objetivo da maximização das reações e redução da formação de subprodutos indesejáveis durante o processo reacional, bem como com o propósito da remoção de contaminantes dispersos em efluentes¹⁻³.

Além disso, é evidente a necessidade de novas tecnologias para a produção de materiais ambientalmente adequados. Como resposta a tal necessidade, o conceito de ecomaterial passou a ser disseminado. Ecomateriais são materiais que substituem outros materiais de impacto ambiental negativo ou com aplicações voltadas para a despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos através de incorporação em fases sólidas. Um exemplo são materiais produzidos dentro de uma estratégia programada para o fim de seu ciclo, que possam ser reciclados ou reaproveitados, de forma harmônica com a natureza e com a vida. Dentre os tipos de ecomateriais estão os materiais funcionais para a proteção ambiental, que removem poluentes já liberados no ambiente, destacando-se principalmente os diversos tipos de materiais porosos, como os vidros e cerâmicas, carvões ativados e argilas aniônicas⁴.

As argilas aniônicas são muito menos frequentes na natureza que as catiônicas. Enquanto por um longo tempo seu interesse foi apenas mineralógico, em anos recentes a possibilidade de aplicações tecnológicas desses materiais, tais como precursores para outros materiais ativos, têm se tornado evidente. A presença de ânions altamente móveis e a basicidade de Brønsted das camadas superficiais têm grande importância para catálise direta ou suportes para catalisadores. Outros usos incluem troca iônica, adsorção aniônica, e estabilização molecular. O fácil controle na composição das argilas aniônicas e a possibilidade de aumentar a área superficial ativa e o volume interlamelar com a escolha apropriada de ânions intercalados, permitem um ótimo ajuste

de suas propriedades, possibilitando sintetizar um material de acordo com a finalidade que se deseja⁵.

Neste trabalho, a argila aniônica do tipo hidrotalcita, um hidróxido duplo de magnésio e alumínio intercalado por ânions carbonato, foi sintetizada. Suas características e propriedades foram investigadas, como elevada área superficial específica, capacidade de troca iônica e de adsorção, tanto do material original como de amostras do material tratado termicamente. A potencialidade de uso do material como adsorvente de efluente industrial, corantes e ânions orgânicos de interesse ambiental foi avaliada. Outra etapa do trabalho foi estudar a capacidade do óxido duplo, formado após tratamento térmico, reincorporar o ânion carbonato por exposição ao CO₂ e umidade do ar, avaliando a propriedade conhecida como efeito de memória. Esta propriedade também foi investigada para amostras de material submetidas a altas pressões. Ainda como parte desse trabalho, foram sintetizadas novas argilas aniônicas com diferentes cátions e ânions.

O efeito do processamento em altas pressões tem sido estudado em materiais híbridos organo-inorgânicos a base de sílica. A compactação em condições extremas (≈ 76000 atm) pode ser uma alternativa para o controle de algumas características morfológicas de materiais que são muito sensíveis a qualquer variação nos parâmetros de síntese, tornando difícil sua reprodução exata. Estudar procedimentos que possam controlar ou modificar propriedades dos materiais, como por exemplo, a porosidade, é uma alternativa bastante interessante. A compactação em altas pressões pode ser também uma opção à tradicional etapa de sinterização térmica, utilizada na densificação de materiais. A densificação dos materiais em altas pressões, sem aquecimento, ocorre por meio de um processo chamado sinterização a frio^{6,7}.

Estudos desta natureza aplicados às argilas aniônicas, são raros. Parthasarathy e colaboradores⁸ estudaram o efeito da alta pressão em uma amostra de hidrotalcita sugerindo que ocorre amorfização do material.

Este trabalho teve como objetivos, então: sintetizar a hidrotalcita; sintetizar novos hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita contendo outros cátions e ânions; processar a hidrotalcita a altas temperaturas (calcinação); processar a hidrotalcita a altas pressões e estudar aplicações dos materiais obtidos como adsorventes de íons e corantes.

A caracterização dos materiais obtidos foi determinada através de técnicas analíticas, como análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, difração de raios X e isotermas de adsorção de N₂.

A seqüência deste trabalho está apresentada da seguinte forma:

O capítulo 2 contém uma revisão bibliográfica sobre argilas aniônicas, incluindo conceitos, estrutura, métodos de síntese, propriedades e algumas aplicações destes materiais.

O capítulo 3 descreve o procedimento experimental adotado bem como as técnicas analíticas empregadas.

O capítulo 4 relata os diversos resultados experimentais obtidos, bem como sua interpretação e discussão.

O capítulo 5 apresenta as conclusões dessa dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas aniônicas

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar⁹. Esta designação é devida a um paralelo com o termo “argilas catiônicas”, usado para os materiais que são constituídos de camadas de aluminossilicatos carregadas negativamente, com cátions no espaço interlamelar para compensar estas cargas. O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Minerais da família das argilas aniônicas são reportados desde o séc. XIX, sendo a hidrotalcita, uma argila aniônica natural, que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, a mais conhecida. A natureza dos cátions e ânions pode mudar e quando isto ocorre, os compostos são conhecidos como “compostos do tipo hidrotalcita”. As hidrotalcitas foram reportadas pela primeira vez em 1842, por Norway, com a seguinte fórmula: $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$. Já a síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início em 1933, com Feitknecht, que sintetizou estes materiais pela reação de precipitação controlada de sais metálicos em solução aquosa com base. Em 1942, um artigo de Feitknecht fazia referências às argilas aniônicas como “estruturas de lâmina dupla”. Porém, foi a partir de 1960 que o estudo destas estruturas foi aprofundado.

A estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita pode ser comparada à da brucita, $Mg(OH)_2$, onde as lamelas são neutras com o cátion de magnésio localizado no centro do octaedro e tendo nos vértices ânions hidroxila (Figura 1). Os octaedros são unidos pelas arestas, de modo a formar lamelas infinitas. Estas lamelas são neutras e mantidas coesas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio¹⁰.

Nos hidróxidos duplos lamelares, quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtêm-se, então, a lamela carregada positivamente, mas ainda com estrutura octaédrica. Para que as lamelas se estabilizem, é necessária a presença de ânions interlamelares. O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Os ânions e moléculas de água apresentam-se de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com

as lamelas. A espécie aniônica mais comumente encontrada no domínio interlamelar é o carbonato. Porém, um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar esse domínio¹¹.

As características físicas dos HDLs, como mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas, confirmam este estado desordenado na região interlamelar. Tais propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado “quase-líquido”¹².

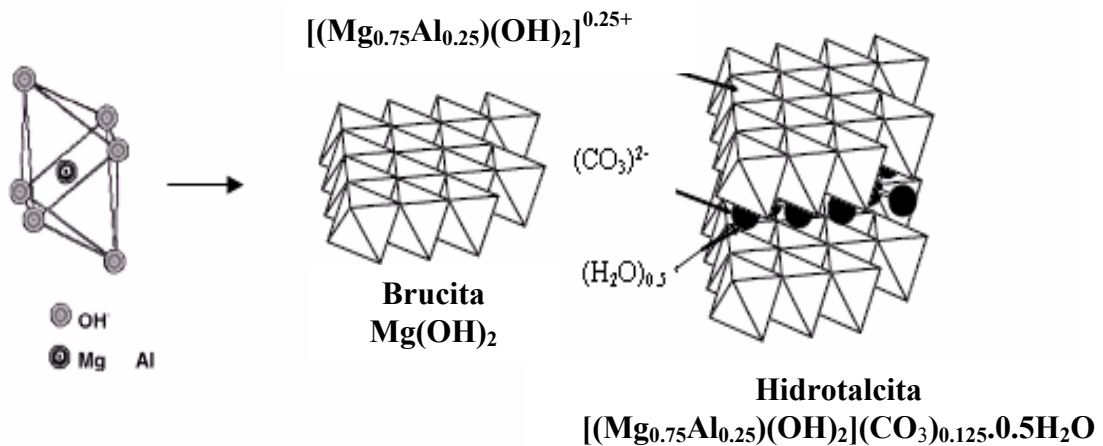
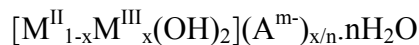


Figura 1: Estruturas da brucita e da hidrotalcita¹³.

Em geral, os HDLs apresentam a seguinte fórmula geral^{14,15}:



Onde: M(II)- cátion metálico divalente de: Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca.

M(III)- cátion metálico trivalente de: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga.

A^{m-} - ânion interlamelar de número de oxidação m: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, etc.

x - razão molar de $\text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$ e pode ter valores de 0,1 a 0,5

n- estado de hidratação do HDL

Encontram-se na literatura HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na seqüência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo 3R, como a hidrotalcita, e um sistema hexagonal com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo espacial 2H. Uma terceira seqüência de empilhamento foi descrita na

literatura pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados⁹. A Figura 2, abaixo ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

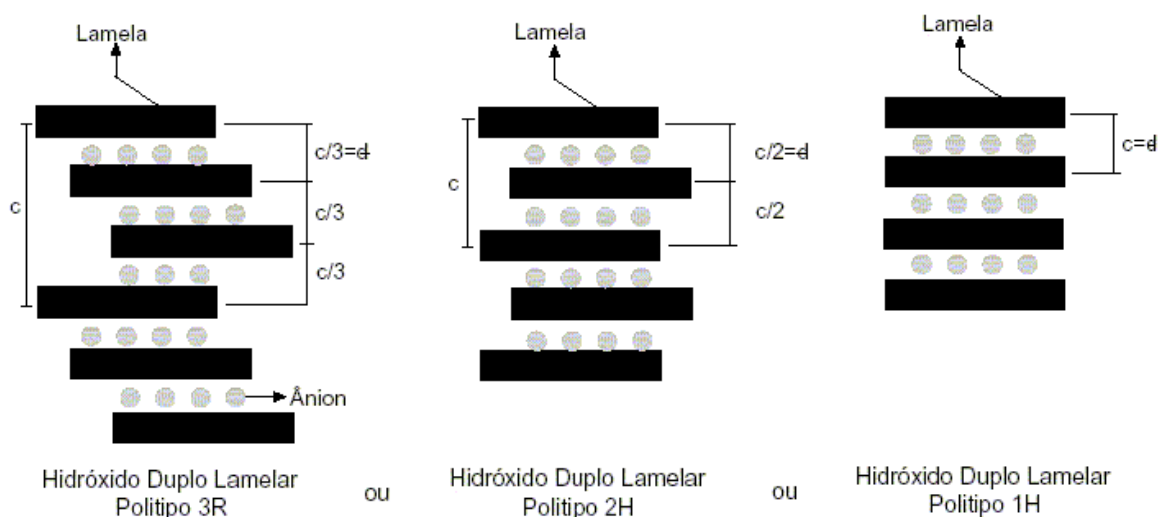


Figura 2: Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplo lamelares⁹.

Na Tabela I abaixo, estão listadas algumas argilas naturais com as respectivas fórmulas ideais, o nome dado ao mineral e o tipo de simetria encontrada¹⁶.

Tabela I: HDLs com diferentes simetrias

Nome	Fórmula ideal	Romboédrico/hexagonal
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	H
Estictita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Barbetonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	H
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	R
Esjogrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	H

As hidrotalcitas sintetizadas possuem geralmente uma simetria romboédrica, pertencendo ao grupo espacial 3R e os parâmetros da célula unitária, mostrados na figura 3, são: a correspondendo a distância entre dois cátions metálicos e o parâmetro c variando de acordo com o tamanho do ânion interlamelar e o grau de hidratação, correspondendo a três vezes a distância simples de uma camada metálica à outra, $c = 3d$ (distância interlamelar, d)¹⁷.

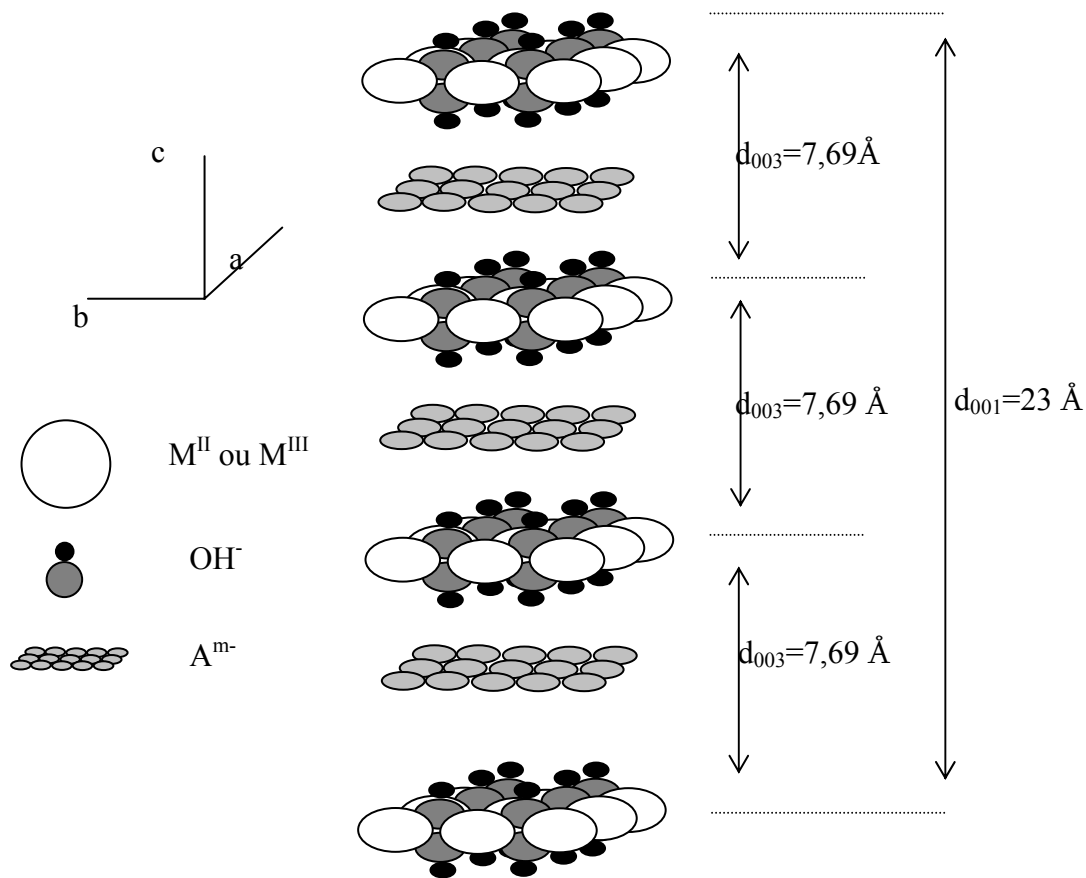


Figura 3: Célula unitária da hidrotalcita¹⁰.

Observando uma camada do tipo brucita, na Figura 1, os cátions e átomos de oxigênio estão distribuídos hexagonalmente, ocupando os sítios respectivamente indicados como A (cátion), B (oxigênio sobre a camada central horizontal), e C (oxigênio abaixo desta), enquanto que as ligações O-H dos grupos hidroxila estão verticalmente orientadas e alinhadas com os grupos OH de outras camadas. Os HDLs consistindo de três camadas com grupos OH estão alinhados na seqüência -BC-CA-AB-BC-⁵...

2.2 Características dos cátions metálicos

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes mais comuns são os de: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni¹⁷.

Conforme a combinação desses cátions di e trivalentes na síntese de HDLs, obtêm-se resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados. Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte da composição desta estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 Å, ou seja, valores próximos ao do cátion Mg^{+2} (0,65 Å), para serem acomodados nas camadas do tipo brucita⁹.

Outros cátions, além dos citados, podem fazer parte da combinação de um HDL. Encontra-se na literatura estudos envolvendo a síntese de HDLs contendo lítio(I) combinado com alumínio(III) e sínteses de HDLs contendo silício(IV) e titânio(IV) combinados com cobalto(II)¹⁸.

Para um composto ser um HDL não é condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Muitas argilas aniônicas naturais contêm misturas de cátions tanto di como trivalentes em suas estruturas, como por exemplo, HDLs contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes e alumínio como cátion trivalente, geralmente com um deles em quantidade predominante e os outros em pequena proporção ou como traços¹⁹.

A densidade de carga positiva nas lamelas dependerá da razão M^{II}/M^{III} , sendo que a mesma determina a quantidade de ânions presentes na região interlamelar, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. Esta razão entre os cátions di e trivalentes no HDLs – $M(II)/M(III)$ - pode variar em uma faixa de 1 a 8, porém, se obtém HDLs puros somente quando a razão M^{II}/M^{III} está entre 2-4. Para valores fora deste intervalo, são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos. Em alguns casos, a utilização de Al^{+3} em excesso pode levar à formação de HDLs puros, mas a possibilidade da presença de $Al(OH)_3$ amorfo, não detectável por difratometria de raios X, deve ser considerada¹¹. Segundo Brindley et al.²⁰, que estudaram hidrotalcitas contendo Mg e Al e Ni e Al, para valores da razão M^{II}/M^{III} igual ou menor do que dois, os octaedros de Al não são vizinhos uns dos outros. Para valores menores do que dois, ocorre um aumento do número de octaedros de Al vizinhos levando à formação de $Al(OH)_3$. Por outro lado, valores altos da razão levam a uma alta densidade de octaedros de M^{II} na camada do tipo brucita que atua como núcleo para a formação do hidróxido do M^{II} individual. De forma geral, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material e o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica. Uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca.

2.3 Características dos ânions

Na literatura ⁹ encontra-se a intercalação de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas:

- haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ,...)
- ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$,...)
- polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$,...)
- ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas,...)

Não foram relatados exemplos de HDLs contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar.

Na preparação de HDLs, um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL se formará. Isto depende, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas do tipo brucita e o ânion interlamelar. Uma observação importante é que a constante de equilíbrio aumenta com a diminuição do raio iônico da espécie intercalada. Através de cálculos de constante de equilíbrio, Miyata ²¹ forneceu uma ordem comparativa da seletividade para ânions monovalentes: $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ e ânions divalentes $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$, onde foi constatado também que ânions que possuem duas cargas negativas, estabilizam muito mais que ânions monovalentes, sendo o carbonato o mais estável dos ânions divalentes.

2.4 Métodos de síntese de HDLs

Há diferentes meios de se preparar estes materiais, sendo que cada método apresenta vantagens e desvantagens. Os métodos de síntese de HDLs conhecidos são: coprecipitação ou método sal-base (podendo ser realizado a pH variável ou constante), método sal-óxido, síntese hidrotérmica e substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor previamente preparado)⁹. Atualmente outros métodos de síntese são encontrados na literatura, tais como síntese eletroquímica, síntese sol-gel^{22,23} e síntese com o uso de microondas^{24,25}.

2.4.1 Método de coprecipitação a pH variável

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Condições como concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre outra, pH final da suspensão formada, grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura em torno de 60°C devem ser controladas. O controle da temperatura e pH faz-se necessário para prevenir a formação de outras fases como, por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. A precipitação é seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material.

2.4.2 Método de coprecipitação a pH constante

No método de coprecipitação a pH constante adiciona-se a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina simultaneamente. Este método necessita de um potenciômetro para controle do pH e de dois tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas ao mesmo tempo. Destacam-se como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle de condições, embora possua um custo mais elevado em relação aos outros métodos devido a aparelhagem utilizada¹⁹.

2.4.3 Método sal-óxido

Consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente, controlando o tempo de adição entre uma alíquota e outra, até que o pH fique constante.

As limitações deste método devem-se a dois fatos principais:

1. Deve ser possível obter o óxido do metal divalente, e este reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com a água.
2. O metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.

2.4.4 Síntese hidrotérmica

Nesta síntese utilizam-se os dois cátions na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução de ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos, no lugar da solução do ácido utiliza-se o anidrido do mesmo (CO_2 , NO_2). A reação é realizada a altas pressões e temperaturas²⁶.

Apesar de eficiente, esta síntese é pouco utilizada, pois existem métodos mais simples e que apresentam resultados semelhantes.

2.4.5 Substituição do ânion interlamelar

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivas, aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática, torna altamente favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é amplamente utilizada na preparação de novos HDLs, por troca aniônica do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado.

Para qualquer método de substituição lamelar é de extrema importância conhecer a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar, devendo-se considerar a ordem de classificação de ânions quanto a capacidade de estabilização realizada por Miyata²¹.

Deve-se observar o fato desta série ser efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Para a cinética de substituição, é necessário uma análise individual para cada caso. Em termos de cinética, a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado.

A preparação de novos HDLs por troca iônica do ânion interlamelar a partir de um precursor previamente preparado, pode ocorrer através de três métodos:

- 1) Troca iônica do ânion interlamelar utilizando-se uma solução concentrada (da ordem de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) do ânion a ser intercalado. O intermediário mais utilizado é o HDL contendo cloreto.
- 2) Troca iônica em meio ácido empregando-se precursores contendo carbonato ou tereftalato, que são ânions protonáveis em valores de pH elevados o suficiente para não destruir a lamela hidroxilada.

Quando o carbonato for o ânion a ser substituído, ele será eliminado do meio reacional na forma de dióxido de carbono, podendo-se utilizar soluções diluídas do ânion a ser intercalado ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido.

3) Intercalação pela regeneração do precursor calcinado em presença do ânion a ser intercalado. Este método depende da preparação do precursor contendo carbonato e da temperatura de calcinação do mesmo. O carbonato é utilizado pelo fato de se decompor a uma temperatura inferior à outros ânions, como cloreto ou nitrato; além disto, o gás resultante da sua decomposição, não é oxidante, como o Cl_2 ou o NO_2 . A temperatura da calcinação deve ser suficiente para decompor o ânion interlamelar, mas deve decompor apenas parcialmente os hidroxilas da lamela, formando um óxido-hidróxido duplo, que pode regenerar a estrutura lamelar em solução aquosa. O melhor meio para determinar esta temperatura é a análise termogravimétrica, embora nem sempre seja possível distinguir claramente as faixas de decomposição destas espécies.

Neste método há a necessidade de se evitar o contato da mistura reacional com o ar, o que levaria à regeneração da argila contendo carbonato devido a presença de CO_2 .

Utilizando este método, Ulibarri e colaboradores²⁷ mostraram a intercalação de 2,4,6-trinitrofenol e dodecylbenzenosulfonato. Crespo e colaboradores²⁸ prepararam um HDL do sistema $[\text{Zn-Al-A}^{\text{m-}}]$ contendo ânions complexos como o hexacionoferrato(II). Crepaldi e colaboradores²⁹ sintetizaram um HDL contendo tereftalato a partir de uma hidrotalcita.

Dentre os métodos apresentados, o método de coprecipitação a pH variável e o de substituição do ânion interlamelar, também conhecidos como método de síntese direta e indireta, respectivamente, são os mais empregados devido à simplicidade e à similaridade dos resultados.

2.5 Parâmetros de síntese

Apesar da síntese de HDLs ser relativamente simples, muitos fatores podem influenciar no resultado do material obtido. Sendo assim, alguns parâmetros devem ser controlados para que os materiais apresentem boa qualidade quanto a cristalinidade e pureza de fase⁹.

2.5.1 Fatores relacionados aos cátions

A preparação de uma argila aniônica tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em um certo estado de oxidação, por um outro (ou pelo mesmo) em um estado de oxidação diferente. Assim, as regras do isomorfismo são válidas. Desta forma, alguns aspectos são importantes para prever se um dado par de cátions pode formar um HDL. Dentre eles: (1) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (2) número de coordenação; (3) tamanho da esfera de coordenação; (4) energia do retículo.

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples. Para formar o hidróxido duplo o número de coordenação dos cátions deve ser o mesmo. Além disso, é importante que os tamanhos dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Ainda, as energias reticulares dos cátions devem ser próximas.

A maioria dos HDLs conhecidos possuem cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74 Å. Para cátions “grandes” (raios iônicos Ca^{2+} - 0,99 Å, Pb^{2+} - 1,21 Å, La^{3+} - 1,05 Å), o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar, com o cátion deslocado em relação ao plano central da camada.

Ainda devem-se considerar as possíveis reações entre os cátions. Existe a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução de cátions) quanto em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base).

2.5.2 Velocidade de adição

Tanto no método de síntese do sal-óxido como por precipitação, a velocidade de adição é um fator que deve ser controlado para se obter HDLs com alta cristalinidade. Apesar de não haver estudos específicos sobre este fator, observa-se que são obtidos melhores resultados quando se faz esta adição lentamente, acompanhada de forte agitação.

2.5.3 Aspectos relacionados à cristalização

O tratamento hidrotérmico após a precipitação produz materiais mais cristalinos. Reichle¹⁹ mostrou, em um estudo sobre o efeito do tratamento hidrotérmico na cristalinidade de um HDL, que há um aumento na cristalinidade desse material a medida que a temperatura do tratamento aumenta, até 200 °C, sendo que acima desta temperatura obteve-se sub-produtos em grande proporção. O tratamento hidrotérmico também é amplamente empregado para se obter uma maior eficiência na substituição do ânion interlamelar pela regeneração de um precursor calcinado. Este tratamento facilita a expansão do espaçamento basal.

Além destes parâmetros, a preparação de compostos com ânions diferentes do carbonato deve ser realizada em atmosfera livre de CO₂, para evitar a contaminação, já que na ausência da adição artificial as espécies CO₃²⁻ podem ser derivadas do CO₂ atmosférico, que se dissolve em água e se dissocia em HCO₃⁻ e CO₃²⁻.³⁰

2.6 Propriedades das argilas aniônicas

2.6.1 Estabilidade térmica

A HT e seus similares sintéticos (sistemas [Mg-Al-CO₃]), são os HDLs mais estudados quanto à sua estabilidade térmica.

Observa-se, tanto para um mineral natural quanto para materiais sintéticos, que existem faixas de temperatura onde certas espécies são decompostas. Estas faixas de temperatura variam pouco de um material para outro. Em atmosfera inerte, tem-se a perda da água de hidratação em uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C. De 200 °C até cerca de 450 °C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um óxido-hidróxido duplo. De 450 °C até cerca de 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas, formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar. Esta seqüência pode sofrer variações conforme a razão entre os cátions⁹.



A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela (tipo de cátions). Entretanto, a densidade de carga da mesma lamela pode

influenciar esta decomposição devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion.

Segundo Vaccari ¹⁶, a temperatura de eliminação do ânion interlamelar pode variar desde a temperatura de 200 °C para o bromato, até 1200 – 1240 °C para o sulfato.

Os óxidos mistos derivados da decomposição de HDLs apresentam potencial para aplicação na área de catálise devido às suas propriedades básicas ^{31,32}.

2.6.2 Porosidade e área superficial específica

A porosidade e a área superficial específica estão intimamente ligadas e são de grande importância para a aplicabilidade dos HDLs como adsorventes e catalisadores.

Os valores de área superficial específica para HDLs normalmente estão em uma faixa de 50 a 80 m²g⁻¹. Entretanto, já foi registrado uma área superficial específica de 200 m²g⁻¹ para uma amostra de HDL tratada hidrotérmicamente a 65 °C¹⁹.

O tratamento hidrotérmico afeta a área superficial específica dos HDLs, assim como o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação e no método sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto⁹.

Os HDLs apresentam diâmetro de poros entre 7,5 e 30,0 nm. Quando calcinados a 450 °C, apresentam um aumento na sua área superficial. Com o aquecimento, forma-se um grande número de poros pequenos de raio entre 2,0 a 4,0 nm, correspondendo a cerca de 60 % da área superficial do material³³.

Todo sólido, a rigor, apresenta algum grau de porosidade, detectável ou não, resultante da existência de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade de um material exerce influência sobre algumas de suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Como consequência, o controle da estrutura porosa é de grande importância, por exemplo, no “design” de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas.

A IUPAC recomenda uma classificação de poros para as faixas de tamanho, considerando o diâmetro. Assim, têm-se: microporos (<2 nm); mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm)³⁴.

A porosidade pode ser também uma característica inerente da estrutura cristalina, como no caso das zeólitas e dos materiais lamelares. O desenvolvimento de materiais porosos com alta capacidade de adsorção e que possam ser reutilizados ou reciclados vem se tornando um grande desafio, principalmente quando os conceitos envolvidos na Tecnologia Limpa são considerados. Assim, haverá economia de matérias-primas e energia e, ainda, redução da quantidade de resíduos gerados⁴.

2.6.3 Efeito de memória

Os métodos de adsorção apesar de serem eficientes no tratamento de efluentes, apresentam a desvantagem de causar uma poluição secundária devido à transferência do poluente para o sólido, sendo necessária a eliminação da substância adsorvida e a regeneração do material adsorvente. Em muitos casos, estes processos tornam-se inviáveis, pois são difíceis de serem realizados e podem elevar os custos do tratamento do efluente.

No caso de materiais como os HDLs, a regeneração do adsorvente pode ser realizada devido a uma propriedade chamada “Efeito de Memória”^{16, 29, 35}, que refere-se à capacidade de regeneração da estrutura original destes materiais após decomposição térmica, pela simples adição de água ao produto final. Quando a hidrotalcita é calcinada acima de 450 °C, temperatura em que ocorre a desidroxilação e decomposição do ânion carbonato, a ausência dos picos de difração correspondentes aos planos (003), (006) e (012) característicos deste tipo de material, revelam que a sua estrutura lamelar foi destruída. A análise de difração de raios X revela então o surgimento de dois novos picos correspondentes aos planos (200) e (220) que correspondem a formação de uma fase de óxido misto com estrutura do tipo MgO, chamado periclásio. O óxido formado tem a capacidade de recuperar a estrutura da hidrotalcita até mesmo se exposto ao ar, através da regeneração de carbonato e água. No entanto, este efeito somente é observado quando o HDL é tratado até determinadas temperaturas, após as quais a decomposição térmica se torna irreversível devido à formação de fases estáveis como o espinélio $M^{II}M_2^{III}O_4$ e $M^{II}O$. No caso da hidrotalcita a fase espinélio forma-se próxima a 1000 °C¹⁷. As temperaturas dependerão dos metais M^{II} e M^{III} e dos ânions presentes na estrutura do HDL¹¹. Outra forma de anular o efeito de memória, é o processamento do material a altas pressões que será discutido neste trabalho.

O efeito de memória acontece quando um Mg-Al-HDL, usualmente contendo carbonato interlamelar, calcinado em uma temperatura suficiente para eliminar a maior parte do ânion interlamelar, é posto em água (ou solução de um dado ânion). O óxido misto obtido por calcinação é reidratado, recuperando a estrutura original, e uma quantidade de ânions deve ser intercalada para manter a eletroneutralidade (Figura 4). Este processo é acompanhado por um aumento no valor de pH da solução. Deste modo, a reconstrução em água pura permite a intercalação de ânions hidroxila, no entanto, a intercalação de outros ânions pode ocorrer se eles estiverem presentes na solução. Trabalhos a respeito da adsorção de surfactantes de soluções aquosas³⁶, triclorofenol³⁷, trinitrofenol³⁸, cromato, arsenato e vanadato³⁹ e muitos outros ânions têm sido relatados^{28, 40}.

As argilas aniônicas constituem uma das principais classes de trocadores de ânions devido a seu efeito de memória, que permite remover a camada intermediária e trocá-la por outro ânion, resultando em novos materiais.

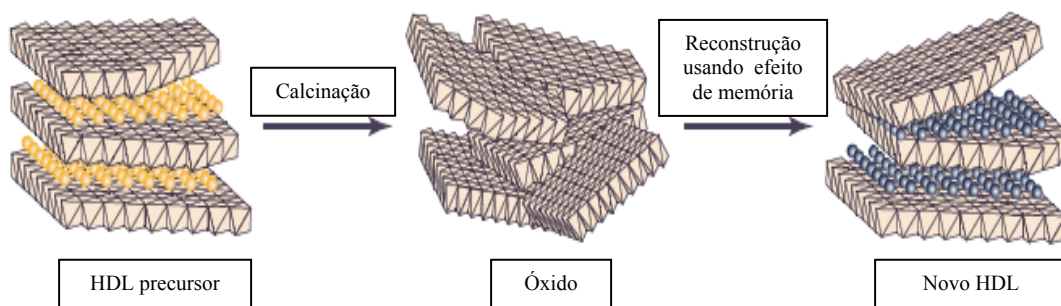


Figura 4: Esquema representando a propriedade do efeito de memória⁴¹.

2.7 Aplicações

Devido à facilidade em sintetizar HDLs a um custo relativamente baixo, um grande número de HDLs contendo uma ampla variedade de cátions tem sido sintetizado e aplicado como adsorventes, trocadores aniônicos, catalisadores e carreadores de fármacos conforme serão apresentados exemplos a seguir⁴²⁻⁴⁵:

2.7.1 Aplicações de HDLs na área ambiental

Segundo Inácio et al ⁴⁶, os HDLs podem ser aplicados como adsorventes recicláveis no tratamento de águas contaminadas por pesticidas como o MCPA (ácido 4-cloro-2-etilfenoxiacético) que possui sais e ácidos livres solúveis em água que podem se acumular nos organismos terrestres e aquáticos.

Pavlovic e colaboradores ⁴⁷ estudaram a adsorção de pesticidas ácidos em hidrotalcitas calcinadas. Os pesticidas ácidos persistem principalmente como espécies aniônicas em solos devido a seu caráter ionizável, capacidade de sorção lenta e alta mobilidade em muitos ambientes.

Gilman ⁴⁸ relatou a remoção de arsênio da água. Segundo o autor, na ausência de carbonato, uma HT com cloreto ou nitrato adsorverá facilmente fosfato de uma solução. A similaridade entre a estrutura dos ânions arsenito e arsenato com os ânions fosfato indicam que a HT pode ser usada para remover efetivamente arsênio da água.

Orthman et al ⁴² observaram que a hidrotalcita (HT) remove corantes orgânicos de soluções aquosas, principalmente espécies com cargas negativas devido a troca iônica. Além disso, o seu efeito de memória possibilita sua regeneração e reutilização. Muitos efluentes orgânicos derivados de indústrias de papéis, plásticos, curtumes, têxteis e alimentícias, que utilizam corantes, apresentam coloração e os métodos biológicos e químicos empregados na remoção desta não são muito eficientes pela natureza não-biodegradável da maioria destes corantes. O carvão ativo tem sido amplamente utilizado devido à sua alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas, contudo a sua regeneração envolve dificuldades e custo elevado, sendo as argilas aniônicas um método alternativo, considerado de baixo custo. Nesse estudo, os autores investigaram a capacidade de adsorção da hidrotalcita antes e depois de calcinada a 723 K por 3h na remoção de corantes orgânicos com diferentes cargas (aniônicos, catiônicos e neutros) em soluções aquosas. Os resultados indicaram taxas de remoção consideráveis. A maior remoção nas espécies orgânicas negativas deve-se ao fato de que nesta, ocorrem dois mecanismos: adsorção e troca iônica. Nestes tipos de remoção os HDLs levam vantagem sobre o carvão ativo, onde a remoção é realizada apenas por adsorção.

2.7.2 Aplicações de HDLs na área de catálise

Segundo Bastiani et al ³⁵, os óxidos mistos são usados na catálise de reações orgânicas, na produção de química fina, em perfumes e sabonetes. Substituem as bases mais comuns, de alcalinos e alcalinos terrosos, sais de amônio, entre outros, devido à facilidade de separação, possibilidade de reutilização e questão ambiental. Esses autores mostraram o efeito das diferentes condições de calcinação de amostras de HT nas propriedades básicas do óxido misto obtido e seu desempenho na condensação aldólica de citral e acetona, concluindo que a atmosfera de calcinação é o parâmetro que mais influencia no desempenho catalítico dos óxidos mistos, sendo que os materiais calcinados em ar seco apresentaram melhores resultados.

O uso das argilas aniônicas como precursores catalíticos é uma alternativa para preparar catalisadores de metais de transição. Del Arco e colaboradores ⁴⁹ reportaram que os metais de transição pertencentes aos grupos 8-10 e suas ligas, como também seus óxidos, são amplamente usados como catalisadores, tanto mássicos como suportados em outros óxidos. Estes catalisadores podem ser preparados seguindo diferentes rotas. O uso de catalisadores multi-componentes é, no entanto, limitado pela carência de homogeneidade estrutural e/ou segregação química, que geralmente conduz a menor atividade catalítica e mudanças na seletividade. Uma alternativa para resolver este problema é usar precursores diferentes, e as argilas aniônicas são bons precursores para preparar estes catalisadores.

2.7.3 Aplicações de HDLs na síntese de novos materiais

Laguna e colaboradores⁵⁰ reportaram o uso de compostos do tipo hidrotalcita na preparação de pigmentos híbridos não tóxicos. Compostos híbridos de corantes orgânicos e espécies inorgânicas têm encontrado aplicações nos campos da ótica, arte (conservação de pinturas), processamento de alimentos, entre outros. Vários fatores têm sido reportados para determinar propriedades do sistema desses compostos. Por um lado, propriedades químicas tais como polaridade e acidez do hospedeiro inorgânico e, por outro lado, o arranjo das moléculas orgânicas convidadas são parâmetros chave na estabilização de cromóforos em matrizes inorgânicas. No caso de preparação de pigmentos, a inclusão em matrizes inorgânicas oferece

vantagens importantes, como por exemplo, maior temperatura de degradação que a dos cromóforos isolados.

A indústria de pigmentos necessita de novos materiais híbridos que sejam capazes de substituir alguns pigmentos inorgânicos atuais que contêm metais de transição poluentes como chumbo e mercúrio. Além disso, a incorporação de corantes em estruturas lamelares oferece o surgimento de novos pigmentos orgânico-inorgânicos. Com este objetivo, corantes catiônicos e aniônicos são hospedados em materiais lamelares carregados negativamente e positivamente, respectivamente. Os corantes aniônicos são mais abundantes que os catiônicos, por isso a estabilização destes nos HDLs é totalmente relevante.

Considerando a vantagem do efeito de memória do HDL, os corantes são facilmente incorporados nos materiais. O alaranjado de metila é altamente estável nas camadas externas dos cristais de HDL. Devido a interações entre os carbonos aromáticos e o nitrogênio do grupo azo dos corantes azóicos com os pares Al-O das camadas tipo brucita.

Os pigmentos híbridos resultantes da incorporação de um corante azóico a um HDL apresentam luminosidade, brilho, resistência a ácido e ataques alcalinos. Estas propriedades fazem destes bons materiais como pigmentos.

2.7.4 Aplicações de HDLs na área de produtos farmacêuticos

Os HDLs podem ser usados com sucesso como matrizes para adaptar estruturas híbridas específicas de orgânicos e argila com novas aplicações potenciais na área farmacêutica ou como novos materiais biocompatíveis. Estudos anteriores também sugerem que os nanohíbridos fármacos-HDLs podem formar a base para desenvolvimento de sistemas de liberação de drogas. Além disso, a incorporação de drogas entre as camadas de metal-hidróxido da argila é capaz de isolar as moléculas do ambiente e assim melhorar a estabilidade em longo prazo e a armazenagem de drogas⁵¹.

A liberação de drogas no organismo passa por vários processos (liberação, adsorção, distribuição, metabolismo e excreção) e especialmente para as drogas chamadas classe II com baixa solubilidade e alta permeabilidade, a proporção de dissolução é o fator limitante para sua adsorção, e conseqüentemente a dissolução da droga é a etapa mais importante no processo global para determinar esta adsorção. Devido à sua biocompatibilidade, o uso de HDLs como

matrizes ou carreadores têm sido proposto recentemente para diminuir efeitos colaterais das drogas, para modificar sua solubilidade e preparar formas de liberação controlada. A maioria dos antiinflamatórios não esteroidais são compostos orgânicos aromáticos com grupos carboxilatos facilmente ionizáveis, tornando-os possíveis de serem intercalados entre as camadas de hidrotalcita⁵².

2.8 Processamento em alta pressão

O termo alta pressão é normalmente empregado para valores acima de 0,1 GPa (aproximadamente 1000 atm). O processamento em alta pressão apresenta destacada importância em Ciência dos Materiais. Em relação a materiais sólidos, causa variação nos parâmetros de rede e, conseqüentemente, dos estados de energia dos elétrons, alterando propriedades macroscópicas como cor, condutividade elétrica, opacidade e densidade. A pressão também pode atuar no equilíbrio de fases, alterando a energia livre de Gibbs, permitindo que fases, que são metaestáveis à pressão atmosférica, sejam formadas e mantidas. A pressão é uma variável importante também na compactação de pós, onde predominam os mecanismos de deformação plástica para acomodação e compactação das partículas. Uma estreita aproximação entre elas é promovida, permitindo que as forças de adesão, de curto alcance, possam atuar, ocorrendo em alguns casos uma “sinterização a frio”⁵³.

Existem diversos sistemas para gerar altas pressões tais como sistema pistão-cilindro, bigornas de Bridgmann e sistema toroidal. Nesse trabalho a alta pressão quase-hidroestática foi gerada num sistema do tipo toroidal.

2.9 Estudos de adsorção

A adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes de efluentes.

A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados⁵⁴. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido entre adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção)⁵⁵.

Adsorção física, ou adsorção de Van der Waals, é um fenômeno de adsorção reversível. A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível. Na quimissorção as forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores, quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas.

As isotermas ajudam a determinar a capacidade de adsorção do material e além disso ajudam a avaliar o desempenho do sistema de adsorção. As teorias de adsorção desenvolvidas para o sistema gás-sólido foram aplicadas para sistemas sólido-líquido, e algumas das equações das isotermas de equilíbrio para adsorção de gás, em princípio, podem ser estendidas para os sistemas de adsorção sólido-líquido, sendo as mais comumente usadas, a de Freundlich e a de Langmuir. Vários estudos usam estas equações para melhor explicar o fenômeno de adsorção. O processo de adsorção sólido-líquido é influenciado por um número de parâmetros tais como pH, solubilidade do soluto no solvente, temperatura da solução e também concentração inicial do soluto. Em geral, o desempenho de um sistema de adsorção é projetado baseado no modelo que melhor representa os dados experimentais de equilíbrio⁵⁶.

Segundo Zhu et al.⁴⁴, a adsorção é um método eficiente para remover corantes, sendo o carvão ativo o adsorvente mais utilizado devido a sua elevada área superficial específica, alta capacidade de adsorção e baixa seletividade tanto para poluentes orgânicos quanto inorgânicos. Porém, a adsorção com o carvão ativo é um método caro devido a seu alto preço e dificuldades envolvidas na regeneração para reutilizá-lo. Muitas pesquisas têm sido recentemente direcionadas para adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais. Materiais naturais de baixo custo como argila natural, resíduos de agricultura e resíduos sólidos industriais tais como *fly ash* (cinzas volantes) e carvão, têm atraído interesse dos

cientistas ambientais como adsorventes de corantes. Contudo, estes materiais geralmente apresentam baixa capacidade de adsorção e, portanto, são necessárias dosagens muito altas de adsorvente para remover uma baixa concentração de corante do efluente. Dificuldades envolvidas na regeneração destes adsorventes para reutilizá-los acabam aumentando o custo dos adsorventes usados.

As argilas aniônicas são adsorventes eficientes para remover várias espécies orgânicas coloridas de soluções aquosas, especialmente na remoção de espécies aniônicas. O uso de HDLs calcinados como adsorventes têm despertado interesse devido a sua alta capacidade de retenção aniônica e o procedimento simples de regeneração térmica. Resultados encontrados na literatura sobre a adsorção de corantes sintéticos indicam que a carga e o tamanho das espécies afetam a adsorção⁴².

Dois mecanismos estão envolvidos nos processos de adsorção: adsorção superficial e a troca aniônica. Primeiramente, corantes podem ser adsorvidos na superfície das argilas devido à sua elevada área superficial. A adsorção de corantes catiônicos pode ser atribuída a esse mecanismo. O segundo mecanismo envolve a troca aniônica. Corantes que exibem propriedades aniônicas podem ser incorporados à região interlamelar da hidrotalcita por troca aniônica com ânions interlamelares. Estudos cinéticos de adsorção de *acid blue 29* na HT mostraram que no tempo de equilíbrio de 1 hora foi obtido 99% de remoção do corante. A capacidade de adsorção da HT foi comparada com a do carvão ativo comercial, e a argila exibiu maior capacidade de adsorção a baixas concentrações de corante, menores que 50 mg/L. Analisando os resultados apresentados é aparente que o segundo mecanismo prevalece e causa um melhor nível de remoção. Espécies com tamanho maior têm uma maior afinidade para adsorver na superfície da argila. Inversamente, espécies menores são mais facilmente adsorvidas na região interlamelar da argila devido a limitações do tamanho de poro. Substâncias orgânicas ou biológicas carregadas negativamente são frequentemente encontradas em muitas águas residuais. Os resultados experimentais confirmam que a argila aniônica é um adsorvente particularmente superior para remover estas substâncias⁴².

O efeito de memória da HT permite sua regeneração e uso cíclico. A restauração da estrutura da HT é termodinamicamente favorecida em soluções aquosas. Portanto, a capacidade das argilas aniônicas serem restauradas simplesmente por calcinação das espécies contidas e então reutilizadas para adsorção em sistemas aquosos fazem delas um adsorvente interessante.

Estudos realizados com corante *brilliant blue R* de uma solução de 600 mg/L mostraram remoção de 93% quando tratada com 0,9 g/L de hidrotalcita enquanto que usando 1,2 g/L o corante foi completamente adsorvido. Estes resultados sugerem que a argila calcinada é um eficiente adsorvente para corantes catiônicos e particularmente adequados para remover corantes aniônicos. Comparando com dados encontrados na literatura, produtos da quitosana e argilas modificadas com surfactantes catiônicos são geralmente adsorventes altamente eficientes para corantes. A eficiência das argilas calcinadas para remover corantes aniônicos é muito maior que a de adsorventes residuais sólidos de baixo custo e é um pouco maior que a de muitos adsorventes mais caros como carvão ativo produzido de resíduos agrícolas. Infelizmente, uma comparação direta da capacidade de adsorção entre os dados do autor e os encontrados na literatura por outros autores é inadequada devido a diferentes estruturas e tamanho da molécula dos corantes estudados⁴⁴.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo está dividido em duas partes, sendo que na primeira são apresentados todos os procedimentos experimentais adotados nas técnicas de síntese, processamento e aplicações utilizadas neste estudo. Já a segunda parte descreve resumidamente os princípios e características das técnicas empregadas para a caracterização dos materiais obtidos.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico.

3.1 Sínteses

3.1.1 Síntese da argila aniônica do tipo hidrotalcita

A argila aniônica foi sintetizada pelo método de coprecipitação a pH variável. Uma solução aquosa (50 mL) contendo os sais dos cátions [0,0996 mol (25,515 g) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0332 mol (12,458 g) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para uma razão molar Mg/Al 3:1] foi adicionada gota a gota a uma solução aquosa (100 mL) contendo o ânion a ser intercalado, [0,249 mol (20,916 g) de NaHCO_3] sob agitação vigorosa a uma temperatura de 80 °C, durante 2 horas. Ao final da adição, o meio reacional foi mantido por mais 2 horas a 80 °C totalizando 4 horas de tratamento hidrotérmico. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água deionizada até que o pH do filtrado atingisse 7,0. O precipitado foi seco em estufa a 105 °C por 15 horas. O material foi triturado e parte foi submetida a tratamento térmico por 2 horas a diferentes temperaturas de 450, 650, 700 ou 850 °C para posteriores experimentos.

3.1.2 Síntese de argilas aniônicas com diferentes ânions interlamelares

3.1.2.1 Método de substituição do ânion interlamelar

Argilas aniônicas com diferentes ânions foram sintetizadas pelo método de substituição do ânion interlamelar, através da regeneração do precursor calcinado em presença do ânion a ser intercalado. O produto da calcinação da hidrotalcita a 700 °C foi utilizado como precursor nesta síntese.

A substituição foi realizada pela adição de uma solução do ânion a ser intercalado (100 mL) sobre 1 g do precursor, deixando-se em repouso por uma semana à temperatura ambiente. Os sólidos assim obtidos foram lavados com água deionizada livre de CO₂ e secos por 12 horas em estufa a 80 °C.

As soluções contendo os ânions de interesse [permanganato (0,380 molL⁻¹ de permanganato de potássio), glutamato (0,321 molL⁻¹ de glutamato de sódio), cromato (0,309 molL⁻¹ de cromato de potássio), ftalato (0,294 molL⁻¹ de biftalato de potássio) e hexanitrocobaltato(III) (0,148 molL⁻¹ de hexanitrocobaltato(III) de sódio)] foram preparadas em água deionizada livre de CO₂. Foram então sintetizados os hidróxidos duplos lamelares contendo permanganato, glutamato, cromato, ftalato e hexanitrocobaltato como ânions interlamelares.

A solução de biftalato de potássio foi ajustada a pH 8 de forma que nas condições de síntese houvesse predominância de sua forma dissociada.

3.1.2.2 Método de coprecipitação a pH variável

A argila aniônica contendo cromato como ânion interlamelar foi sintetizada também pelo método de coprecipitação a pH variável, uma solução aquosa (100 mL) contendo os sais dos cátions [0,0996 mol (25,515 g) de Mg(NO₃)₂·6H₂O e 0,0332 mol (12,458 g) de Al(NO₃)₂·9H₂O para uma razão molar Mg/Al 3:1] foi adicionada gota a gota a uma solução aquosa (200 mL) contendo o ânion a ser intercalado [0,250 mol (48,547 g) de K₂CrO₄] sob agitação vigorosa a uma temperatura de 80 °C, durante 2 horas sob refluxo e dotado de um dispositivo que impedisse a entrada de CO₂. Ao final da adição, o meio reacional foi mantido por mais 3 horas a 80 °C totalizando 5 horas de tratamento hidrotérmico com agitação e então colocado em estufa a 60°C por 48 h. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água deionizada até que o pH do filtrado atingisse 7,0. O precipitado foi seco em estufa a 105 °C por 15 horas. O material foi triturado.

Esta síntese foi realizada para fins de comparação entre os dois métodos, coprecipitação a pH variável e substituição do ânion interlamelar.

3.1.3 Síntese de argilas aniônicas com outros cátions

3.1.3.1 Argila aniônica com Zn-Al-CO₃

A argila aniônica foi sintetizada pelo método de coprecipitação a pH variável. Uma solução aquosa (50 mL) contendo os sais dos cátions [0,0614 mol (8,367 g) de ZnCl₂ e 0,0307 mol (11,52 g) de Al(NO₃)₂.9H₂O para uma razão molar Zn/Al 2:1] foi adicionada à solução aquosa (100 mL) contendo o ânion a ser intercalado [0,153 mol (12,89 g) de NaHCO₃]. O procedimento foi idêntico ao descrito em 3.1.1.

3.1.3.2 Argila aniônica com Mg-Fe-CO₃

A argila aniônica foi sintetizada pelo método de coprecipitação a pH variável. A solução aquosa (50 mL) contendo os sais dos cátions [0,909 mol (23,25 g) de Mg(NO₃)₂.6H₂O e 0,0303 mol (14,63 g) de NH₄Fe(SO₄)₂.12H₂O para uma razão molar Mg/Fe 3:1] foi adicionada à solução aquosa (100 mL) contendo o ânion a ser intercalado [0,227 mol (19,09 g) de NaHCO₃]. O procedimento foi idêntico ao descrito em 3.1.1.

3.2 Estudo do efeito de memória da hidrotalcita através de análise por espectroscopia FTIR.

A capacidade de regeneração da estrutura lamelar da hidrotalcita pela simples exposição do material calcinado ao dióxido de carbono e umidade da atmosfera com intercalação do carbonato foi caracterizada através de análise por espectroscopia de infravermelho.

O estudo foi realizado com o material calcinado a 450 e 700 °C. Para as análises usando a espectroscopia na região do infravermelho, foram pesados 10 mg de aerosil e 1 mg de amostra. O material foi moído e homogeneizado e então se prepararam pastilhas finas e transparentes. O aerosil foi utilizado como padrão para permitir o monitoramento da regeneração da hidrotalcita pela medida da razão entre a área da banda deste e a área da banda de carbonato.

Após a obtenção dos espectros, as pastilhas de material calcinado a 450 e 700°C ficaram expostas ao ar, à temperatura ambiente, por uma semana e foram novamente analisadas na região

do infravermelho para que fosse investigado o efeito de memória do material. Novas medidas foram realizadas sucessivamente após duas, três e quatro semanas de exposição ao ar.

3.3 Estudo da estabilidade térmica da hidrotalcita por espectroscopia na região do infravermelho

O estudo da estabilidade térmica da hidrotalcita, através da espectroscopia no infravermelho, foi feito utilizando-se uma cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo, construída no Laboratório de Sólidos e Superfícies, chamada cela de infravermelho (IV), apresentada na Figura 5. A cela de quartzo é composta por um forno elétrico, que possibilita que a amostra seja submetida a tratamento térmico sob vácuo sem ser submetida à atmosfera externa. A medida da temperatura é realizada por meio de um termopar. Foram pesados 10 mg de aerosil e 1 mg de hidrotalcita e compactados sob a forma de disco. Esse disco foi submetido a aquecimento progressivo nas temperaturas de 100, 200, 450 e 700°C, na cela de IV sob vácuo (10^{-2} Torr) por 1 hora em cada temperatura, por este motivo os discos com amostra foram preparados em aerosil, visto que o KBr possui ponto de fusão em torno de 730 °C. Após cada aquecimento, a cela era retirada da linha de vácuo e deslocada até o equipamento Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras. Essa análise é realizada à temperatura ambiente.

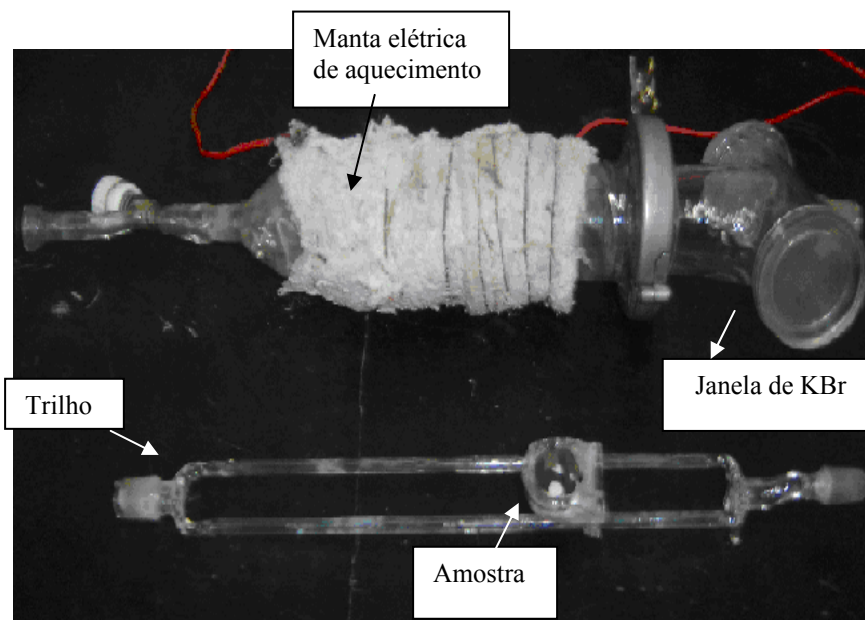


Figura 5: Fotografia da cela de IV utilizada no tratamento térmico da amostra.

A cela de quartzo é constituída de duas partes. Em uma, há um forno elétrico envolvendo a parede externa, possibilitando que a amostra seja aquecida, sem que haja exposição à atmosfera externa. Na segunda parte, existem duas janelas externas de KBr que permitem que a amostra seja submetida ao feixe de infravermelho. As duas partes são interligadas por um trilho, no qual está encaixado um suporte móvel onde a amostra, na forma de pastilha, é fixada. Esse trilho permite que a amostra, após o aquecimento, seja exposta ao feixe de infravermelho através das janelas de KBr, que estão na outra extremidade da cela, sem a necessidade de abri-la. A Figura 6 apresenta uma fotografia da cela acoplada à linha de vácuo utilizada nesse trabalho. Esse tratamento térmico tem demonstrado ser um método eficaz para estudar estabilidade térmica de híbridos organo-inorgânicos⁵⁷ a partir do monitoramento da variação de intensidade das bandas que aparecem no espectro desses materiais, após cada aquecimento.

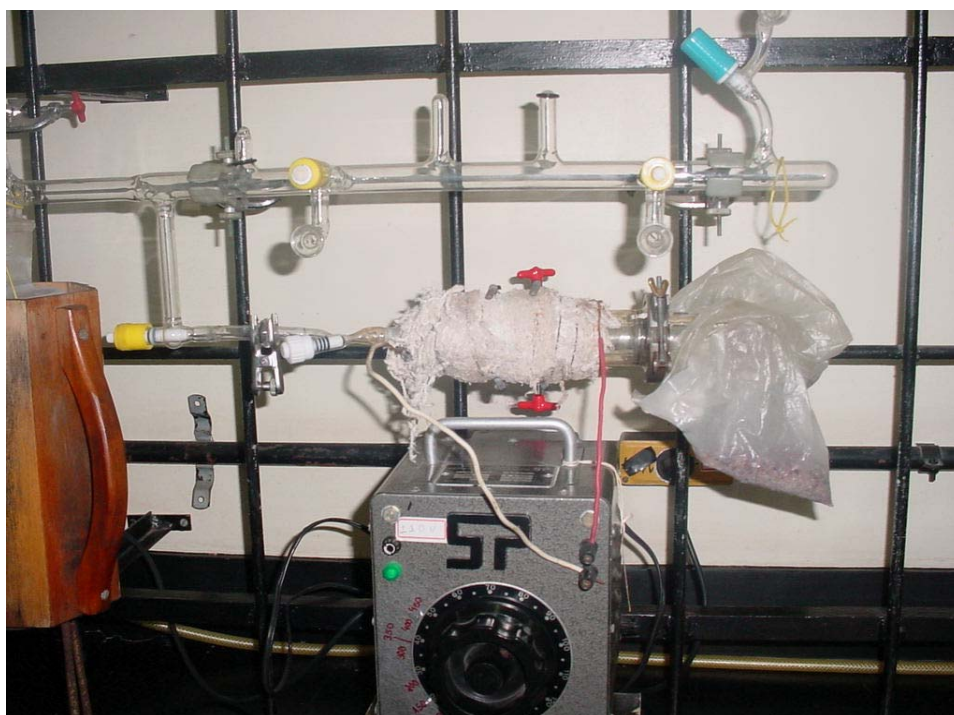


Figura 6: Fotografia da linha de vácuo e da cela utilizada no tratamento térmico das amostras.

3. 4 Processamento em altas pressões

A geração de alta pressão está limitada à resistência dos materiais disponíveis e associada à geometria do sistema. Esta é normalmente realizada pela aplicação de uma força uniaxial a um meio transmissor de pressão, no qual a amostra encontra-se confinada.

As câmaras de alta pressão toroidais utilizadas nesse trabalho são constituídas por duas metades simétricas que apresentam cavidades centrais que aumentam o volume útil. Entre as câmaras é utilizado um disco deformável, de material cerâmico compressível e com alto coeficiente de atrito interno, que mantém a amostra no centro dos pistões, chamado gaxeta (Figura 7). Esta gaxeta possui o perfil semelhante ao da câmara e propicia uma distribuição gradual da pressão sobre os pistões, sendo máxima no centro e mínima nas extremidades. Ela evita o contato direto entre as duas metades da câmara e a extrusão da amostra. Com a força de compressão aplicada sobre a câmara a gaxeta tende a fluir, levando ao escoamento do material e ao desenvolvimento de uma intensa força de atrito dentro da mesma e nas superfícies de contato com a matriz.



Figura 7: Fotografia das câmaras toroidais e do sistema gaxeta-amostra.

Nesse trabalho as amostras foram colocadas em contêiner de chumbo. O contêiner com amostra é ajustado à gaxeta e, posteriormente, colocado na câmara de alta pressão (Figura 8). O contêiner de chumbo atua como meio transmissor de pressão quase-hidrostático transformando a força uniaxial aplicada em uma pressão uniforme sobre toda a amostra, isto é, o mais hidrostática possível. O chumbo mostrou-se um meio sólido ideal por possuir baixa tensão de cisalhamento, além de ser estável sob pressão, de fácil manuseio e baixo custo. A hidrostaticidade do meio

transmissor de pressão é fundamental para a compactação dos pós, pois evita o surgimento de tensões de cisalhamento.



Figura 8: Fotografia da gaxeta e do contêiner de chumbo.

Para gerar alta pressão nas câmaras toroidais é necessária a aplicação de uma força que é obtida através de prensas hidráulicas de grande porte. Nesse trabalho foi utilizada uma prensa de 1000 tonf, apresentada na Figura 9. A pressão sobre a amostra é gerada pela compressão da gaxeta entre os pistões através da força aplicada pela prensa. A determinação da pressão efetiva sobre a amostra é fundamental, porém o cálculo direto utilizando a razão entre a força aplicada e a área efetiva, desprezando-se o atrito, não é possível, porque as câmaras toroidais apresentam um perfil complexo, além disso, deve-se considerar a deformação da gaxeta no processo.



Figura 9: Fotografia da prensa de 1000 tonf do LAPMA IF/UFRGS.

A calibração do sistema é imprescindível e, para isso, são usadas técnicas de calibração que se baseiam no fato de alguns materiais apresentarem variação na sua resistividade ao sofrerem transições de fase, causada pelo aumento de pressão. A calibração da pressão foi realizada utilizando-se os metais itérbio (4,0 GPa) e bismuto (2,5 e 7,7 GPa), que apresentam transições de fase bem definidas nessas pressões em que foram realizados os experimentos. Esses metais podem ser chamados de calibrantes de pressão e são colocados numa montagem especial, junto ao contêiner de chumbo. Ao passar uma corrente constante por esses calibrantes mede-se a tensão, que varia proporcionalmente à resistência do sistema. A determinação de alguns pontos torna possível traçar uma curva de calibração que relaciona a força aplicada pela prensa com a pressão na amostra (em GPa), determinada pela transição de fase no calibrante. É importante ressaltar que a curva de calibração é extremamente dependente da configuração utilizada no experimento, porém reproduzível (com erro estimado em $\pm 0,2$ GPa), se as condições forem mantidas. Na Figura 10, são apresentadas curvas típicas de um procedimento de calibração de pressões feitas nesse trabalho. A figura 10 a apresenta as transições de fase (quedas bruscas de tensão) para o Bi e o Yb, que ocorrem em pressões bem definidas e para uma determinada força aplicada. A figura 10 b apresenta a curva de calibração, propriamente dita, que relaciona a força aplicada com a pressão efetiva na amostra. Esta é a curva utilizada para os processamentos.

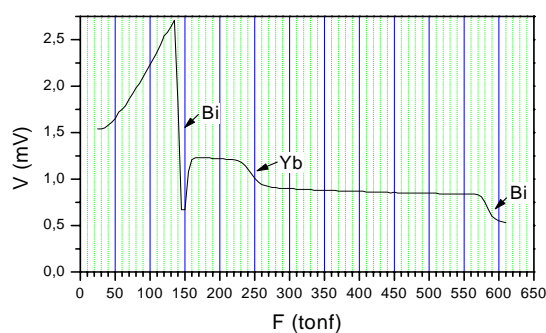


Figura 10 a

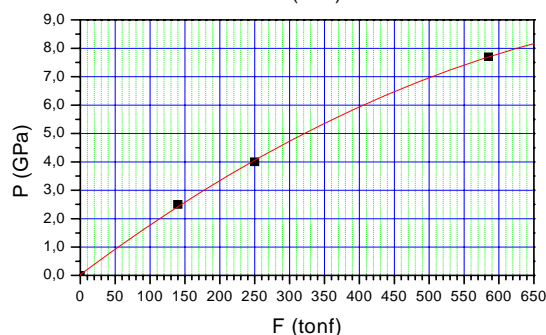


Figura 10 b

Figura 10: Curva de calibração de pressão com itérbio e bismuto como calibrantes.

Todos os processamentos a altas pressões realizados nesse trabalho foram feitos a temperatura ambiente.

3.4.1 Estudo da evolução estrutural

3.4.1.1 Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita processada em diferentes pressões

Para este estudo, uma nova amostra de hidrotalcita foi sintetizada conforme descrito no item 3.1.1.

Amostras de hidrotalcita foram submetidas às pressões de 2,5; 4,0; 6,0 ou 7,7 GPa e caracterizadas após o processamento através de análise de difração de raios X e análise termogravimétrica.

3.4.1.2 Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida a alta pressão utilizando diferentes meios transmissores

Para esse estudo, amostras de hidrotalcita e do material calcinado a 700 °C foram pressionadas em 7,7 GPa, utilizando grafite e chumbo como meios transmissores de pressão.

Após o processamento as amostras foram caracterizadas através de análise de difração de raios X em quatro diferentes situações: 1) na forma compacta, 2) triturada em graal de ágata, 3) triturada e exposta ao ar por uma semana e 4) triturada e em contato com água (2 gotas) durante 72 horas.

3.4.1.3 Estudo da evolução estrutural de materiais processados em 4,0 GPa

Este estudo foi realizado com amostras de hidrotalcita e do material calcinado nas temperaturas de 450, 650 e 850 °C.

Os materiais foram caracterizados através da determinação da área superficial específica das amostras antes e depois de serem submetidas à pressão de 4,0 GPa.

3.4.1.4 Estudo da relação do processamento a altas pressões com o efeito de memória

O estudo da relação da pressão com o efeito de memória foi realizado de duas formas com o material calcinado a temperatura de 450 °C. Uma parte do material foi submetida à pressão de 7,7 GPa logo após calcinação e depois foi mergulhado em água por um período de 72 horas, outra parte ficou exposta ao ar durante 72 horas e só então foi pressionada em 6,0 GPa.

Para fins de comparação, foram adicionadas 2 gotas de água em uma amostra do material calcinado que após 72 horas foi submetida a análise.

Os materiais foram caracterizados através da análise de difração de raios X.

3.5 Estudos de adsorção

Para realizar uma isoterma de adsorção preparam-se várias soluções de concentração conhecida do adsorvato em uma determinada faixa de concentração (por exemplo 10-200 mg/L). Em cada uma destas soluções adiciona-se uma quantidade fixa e conhecida de adsorvente. As soluções são deixadas em agitação a temperatura constante por um determinado tempo após o qual são determinadas as concentrações do adsorvato remanescente na fase líquida. A partir desses dados determina-se a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente, através da equação:

$$q_e = (C_o - C_{eq}) \cdot V / W \quad (\text{Eq. 1})$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

C_o = concentração inicial de adsorbato (mg/L);

C_{eq} = concentração do adsorbato em equilíbrio (mg/L);

V = volume da solução (L);

W = massa de adsorvente (g).

Traça-se um gráfico q_e (mg/g) versus C_{eq} (mg/L). A curva obtida é conhecida como isoterma de adsorção.

Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase líquida foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir desenvolveu uma isoterma de equilíbrio teórica na qual a adsorção de soluto se restringe normalmente a uma camada monomolecular, já que as interações sólido-soluto, embora suficientemente fortes para competir com êxito com as interações sólido-solvente na primeira camada adsorvida, não são suficientemente fortes para levar a novas camadas de adsorção⁵⁵.

A equação de Langmuir aplicada a dados de adsorção em solução é a seguinte:

$$C_e/q_e = 1/X_m K_e + C_e/X_m \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: C_e = concentração do adsorvato em equilíbrio (mg/L)

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)

X_m = quantidade máxima de adsorvato em uma monocamada (mg/g)

K_e = constante de Langmuir (L/mg)

Freundlich apresentou uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Esta isoterma é expressa pela seguinte equação:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{Eq. 3})$$

onde:

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L);

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

K_f e n = constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção respectivamente, características para cada sistema.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir, X_m e K_e , foram encontrados a partir da linearização da equação de Langmuir. A partir do gráfico C_e/q_e x C_e , os valores de X_m e K_e são retirados dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e n , foram retirados do gráfico $\ln q_e$ x $\ln C_e$. Os coeficientes linear e angular da reta fornecem os valores de K_F e n , respectivamente.

A seleção do modelo que melhor se ajustou ao experimento baseou-se no melhor valor do coeficiente de correlação.

3.5.1 Adsorção de íons

3.5.1.1 Adsorção de cromato

Amostras de 50 mg de argila aniônica do tipo hidrotalcita e do material calcinado a 700 °C ficaram em contato com 50 mL de soluções de cromato de potássio nas concentrações 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg/L de Cr(VI) por um período de 24 horas em estufa a 30 °C. Após este período, as soluções foram filtradas e a concentração de cromato residual nas mesmas foi determinada através do método colorimétrico por reação com difenilcarbazida utilizando o $\lambda_{\text{máx.}} = 540 \text{ nm}$.

3.5.1.2 Adsorção de permanganato

Amostras de 50 mg de argila aniônica do tipo hidrotalcita e do material calcinado a 700 °C ficaram em contato com 50 mL de soluções de permanganato de potássio nas concentrações 20, 50, 70, 100, 150 e 200 mg/L de Mn^{2+} por um período de 1 semana em estufa a 30°C. Após este período, as soluções foram filtradas e a concentração de permanganato nas mesmas foi determinada através do método colorimétrico utilizando o $\lambda_{\text{máx.}} = 545 \text{ nm}$.

3.5.2 Adsorção de corantes

O estudo da aplicabilidade da hidrotalcita e do material calcinado a 700 °C na adsorção de corantes foi realizado com os corantes vermelho congo e azul de metileno. Soluções aquosas dos corantes em diferentes concentrações (entre 0,2 e 0,01 g/L) ficaram em contato com a argila. Foram adicionados 50 mg de amostra a 50 mL de solução, seguido de 3 h de agitação, repouso de 15-18 h e filtração. A absorvância das soluções foi medida antes e depois do contato com a argila. As concentrações dos corantes em equilíbrio foram medidas pelo método absorciométrico, traçando-se uma curva de trabalho com cada corante. As medidas foram realizadas no Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu 1601P.

3.5.3 Clarificação de efluente de uma indústria têxtil

O efluente utilizado neste estudo foi proveniente de uma indústria têxtil da região metropolitana de Porto Alegre. Esta indústria utiliza em seu processo de tingimento grandes quantidades de corantes catiônicos, sendo alguns dos corantes mais usados o amarelo acrílico, o azul acrílico e o vermelho astrazon, em diferentes concentrações.

O sistema de tratamento de efluente dessa indústria é composto por uma grade para a remoção de sólidos maiores, de um tanque para a dosagem de polieletrólito e de um tanque de floculação. Após a floculação, o efluente sobrenadante passa por um vertedouro para uma lagoa de estabilização, de onde é descartado. As amostras de efluente foram coletadas durante um dia inteiro de operação, em intervalos regulares, em três diferentes etapas do processo de tratamento: após a grade e antes do processo de floculação (E1), no vertedouro após o processo de floculação (E2) e na saída da lagoa de estabilização para o receptor (E3). Um esquema simplificado do processo de tratamento, com os pontos de coleta de amostras pode ser visto na Figura 11.

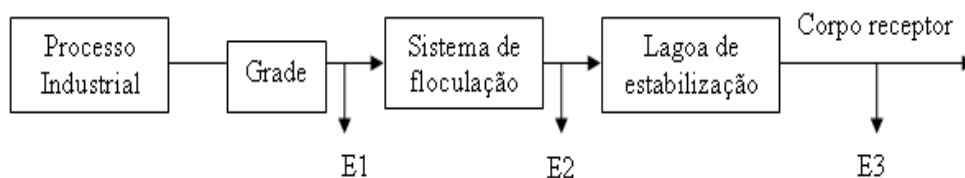


Figura 11: Fluxograma do processo de tratamento de efluentes realizado na indústria.

As amostras de efluente foram filtradas para a remoção de sólidos em suspensão que pudessem interferir no estudo.

Amostras de 500 mg de hidrotalcita e do material calcinado a 700 °C foram empregadas no tratamento de 50 mL do efluente coletado, durante 24 horas. A eficácia no descolorimento do efluente foi analisada nas três etapas do tratamento:

E1- sem nenhum tratamento;

E2- após a floculação (etapa intermediária do tratamento);

E3- na saída da lagoa de estabilização.

O descolorimento foi determinado pelo método absorciométrico. As medidas de absorbância do efluente foram realizadas em toda a faixa do espectro visível.

3.6 Técnicas de caracterização

3.6.1 Área superficial específica BET

A determinação da área superficial específica de um sólido por unidade de massa pode ser obtida pelo método BET, que recebeu esse nome em homenagem aos cientistas Brunauer, Emmett e Teller⁵⁸. Esse método consiste na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir da sua isoterma de adsorção física. Tal isoterma é obtida à temperatura de ebulição do gás. Essa isoterma relaciona a quantidade do gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa.

Pode-se explicar o método BET através da teoria das multicamadas, em que o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero a infinito, sendo essa distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é o N₂, entretanto Ar e He também podem ser utilizados. A equação BET traduz a adsorção física de vapores, usada inicialmente para descrever as isotermas do tipo II, contudo, com valores apropriados dos parâmetros, ela pode representar outros tipos de isotermas. Admite-se um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, mas inclui-se a possibilidade de se formarem múltiplas camadas adsorvidas. Para que a equação BET possa ser deduzida é necessário fazer as seguintes considerações:

- a) em cada camada, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção;
- b) o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação;
- c) quando $P=P_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas é infinito.

A partir dessas premissas chega-se então a equação BET:

$$\frac{P}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n^a_m C} + \frac{(C-1)}{(n^a_m C)} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Onde:

P= pressão de equilíbrio

P_0 = pressão de saturação (pressão de vapor do adsorvato)

n^a = n° de moles do gás adsorvido

n_m^a = n° de moles do gás adsorvido numa monocamada

$$C = \exp [(E_L - E_I)/RT]$$

E_L = energia de adsorção a partir da 2ª camada

E_I = energia de adsorção da 1ª camada

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

Os parâmetros da equação são:

$$C = \exp [(E_L - E_I)/RT] \quad e \quad n_m^a \text{ que é a capacidade da monocamada}$$

O método BET consiste em determinar n_m^a a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

O gráfico de $P/n^a (P_0 - P)$ em função de P/P_0 resulta em uma reta. A partir dos valores dos coeficientes linear $a = 1/n_m^a C$ e angular $b = (C - 1)/n_m^a C$ da reta, a área superficial pode ser obtida pela equação abaixo:

$$S_{BET} = [1/a + b] N a_m$$

Onde S_{BET} é a área superficial; N, o número de Avogadro; e $a_m (N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$, a área da molécula.

A adsorção de nitrogênio (N_2) é indicada também para a determinação da distribuição de tamanho e volume de poros em materiais mesoporosos e os dados são obtidos também a partir de isotermas de adsorção-dessorção do gás. Considerando que poros são capilares, esses dados são tratados pelo método BJH, que utiliza como base a equação de Kelvin para a condensação capilar⁵⁹:

$$\ln (P/P_0) = - (2\gamma V_M \cos\theta / R T r_m)$$

Onde:

P = pressão;

P_0 = pressão de vapor do adsorvato;

γ = tensão superficial do líquido;

V_M = volume molar do adsorvato;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

É importante ressaltar que as medidas são feitas nas curvas descendentes (dessorção), porque a evaporação ocorre a uma pressão mais baixa que a condensação. O valor mínimo de diâmetro de poro em que se pode considerar condensação capilar pelo equilíbrio N_2 liq / N_2 gás é de cerca de 10 Å e o limite máximo de aplicação da equação Kelvin é em torno de 250 Å.

As áreas superficiais específicas das amostras foram determinadas através de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, utilizando-se um equipamento volumétrico de vidro conectado a uma bomba de vácuo, empregando-se um barômetro capilar de Hg para medidas das pressões de nitrogênio. Este equipamento foi desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies (Figura 12). As medidas foram realizadas com cerca de 150 mg de cada amostra submetida a tratamento térmico dentro de um tubo de vidro, aquecida a 100 °C sob vácuo por uma hora para degaseificação e eliminação de umidade. Após o resfriamento, o tubo foi imerso em nitrogênio líquido, a amostra foi evacuada novamente submetida a valores crescentes de pressão de nitrogênio, medindo-se, em cada etapa, as pressões iniciais e de equilíbrio, e a temperatura.

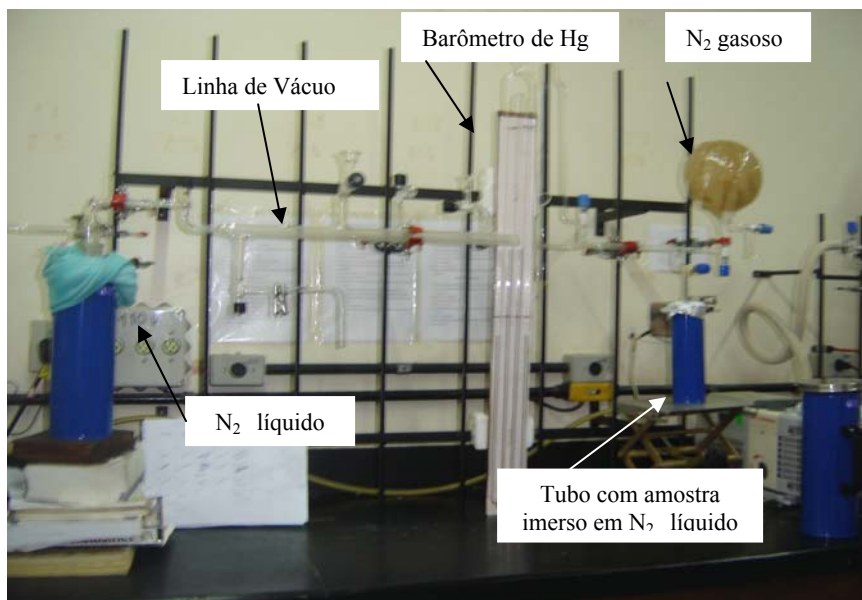


Figura 12: Equipamento volumétrico utilizado para determinação de área superficial específica.

3.6.2 Difractometria de raios X

A análise por difração de raios X é a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. O aparato experimental usado nessa análise é composto de uma fonte de raios X, emitindo Cu K α monocromatizado por monocromador de grafite colocado no feixe secundário, de um colimador de feixe de radiação, de um detector e de um goniômetro para medidas de ângulo de incidência e reflexão da radiação sobre a amostra.

A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. Quando a radiação atinge o cristal, mais especificamente uma determinada família de planos com orientação adequada, a radiação será sucessivamente espalhada pela estrutura periódica desta família de planos. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação sucessivamente espalhada, não será o mesmo. Como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias entre planos (d), a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda. Quando isso ocorre, tem-se uma interferência construtiva e um máximo de difração. A obtenção de interferência construtiva está relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra. William Bragg foi quem estabeleceu uma relação matemática entre o valor de d (distância interplanar) e o ângulo θ de incidência da radiação sobre a família de planos. Essa relação ficou conhecida como equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distância entre os planos que formam a família e θ o ângulo de incidência da radiação sobre o plano, que será exatamente igual ao ângulo de reflexão no caso de um máximo de difração.

A partir da equação de Bragg é possível obter a distância interplanar (d) da família de planos especificada. Como resultado da análise por difração de raios X, obtém-se um gráfico com registro da intensidade da radiação de todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita, registram-se picos. Este gráfico é chamado de difratograma e cada pico registrado especifica um valor de d, que por sua vez, corresponde a uma determinada família de planos⁶⁰.

A interpretação do difratograma consiste em identificar os índices de Miller dos planos correspondentes a cada valor de d obtido. O difratograma fornece no eixo das abcissas os valores

para o ângulo 2θ e no eixo das ordenadas os valores de intensidade (número de contagem). Através dos valores dos ângulos obtidos, calcula-se os valores das distâncias interplanares através da equação de Bragg. Comparando os dados obtidos experimentalmente com os encontrados na literatura identifica-se a estrutura cristalina do material obtido.

A estrutura cristalina das amostras de hidrotalcita e HDLs com diferentes ânions intercalados, na forma de pó, foi determinada por difração de raios X num equipamento Siemens D500, num intervalo angular 2θ entre 5° e 80° , usando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação.

3.6.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para se avaliar a estabilidade térmica dos hidróxidos duplos lamelares. Fundamenta-se na determinação quantitativa de variações de massa em uma amostra, em atmosfera controlada, em função da elevação programada de temperatura, geralmente a uma velocidade constante⁶¹. Os resultados são apresentados sob a forma de uma curva termogravimétrica, também chamada de termograma, na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. Como tais curvas são quantitativas, pode-se calcular a estequiometria do composto em uma dada temperatura⁶².

A análise termogravimétrica foi realizada num analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu, a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 800°C , usando atmosfera de argônio.

3.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito importante de identificação molecular. Essa técnica se baseia na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimento de onda na faixa de $0,78$ a $2,5\ \mu\text{m}$. A radiação infravermelha, quando absorvida pela amostra, converte-se em energia de vibração e rotação molecular, dando origem a um espectro de vibração-rotação, que costuma aparecer como uma série de bandas⁶³. As posições

das bandas no espectro infravermelho são apresentadas em número de onda ($1/\lambda$) e a intensidade das bandas é expressa em transmitância (T) ou absorvância (A), onde $A = \log_{10} 1/T$

As vibrações moleculares podem ocorrer por deformações axiais e deformações angulares, onde a vibração de deformação axial corresponde ao movimento ao longo do eixo de ligação e a deformação angular a variações de ângulos das ligações. O espectro vibracional molecular poderá ser observado no infravermelho sempre que as vibrações resultarem em variação no momento dipolar da molécula. Apenas nessas condições o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos.

Para realizar as análises das amostras de hidrotalcita e HDLs com diferentes ânions interlamelares usando a espectroscopia na região do infravermelho, foram utilizadas pastilhas de KBr contendo cerca de 1 % de amostra. O material foi moído e homogeneizado e então se prepararam pastilhas finas e transparentes de aproximadamente 50 mg.

Espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo 8300, na faixa de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Argila aniônica do tipo hidrotalcita

A hidrotalcita sintetizada foi caracterizada através dos seguintes métodos de análise: difração de raios X, determinação de área específica, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho (item 4.2.3).

4.1.1 Análise de difração de raios X

A Figura 13 apresenta o difratograma de raios X para a hidrotalcita sintetizada.

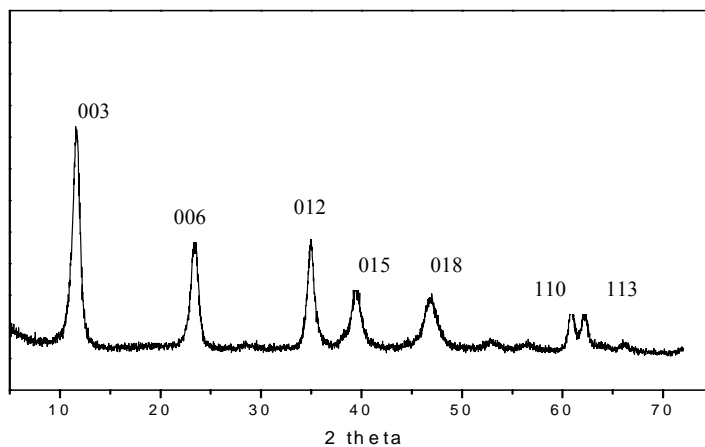


Figura 13: Difratograma de raios X referente a hidrotalcita sintetizada.

A tabela II apresenta os valores do ângulo 2θ dos principais picos e os respectivos valores de d .

Tabela II: Valores do ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o difratograma da figura 13 e valores de referência entre parênteses.

2θ	11,6	23,3	35,0	39,4	46,9	60,8	62,2
	(11,64)	(23,40)	(34,82)	(39,38)	(46,86)	(60,64)	(61,99)
d (Å)	7,67	3,79	2,56	2,28	1,93	1,52	1,49
	(7,60)	(3,80)	(2,57)	(2,29)	(1,94)	(1,53)	(1,50)

Os valores acima são similares aos atribuídos à hidrotalcita nos manuais mineralógicos (anexo 1). Os planos de difração em (003), (006) e (012) indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica e os valores de $d = 7,67, 3,79$ e $2,56 \text{ \AA}$, respectivamente, estão de acordo com os registros da literatura para a hidrotalcita. O pico de maior intensidade correspondente ao plano (003) representa o valor de d referente a soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, podendo variar entre $7,6$ a $7,8 \text{ \AA}$, dependendo do grau de hidratação do material^{17, 52, 63}. O parâmetro c da hidrotalcita correspondente a altura da célula unitária foi $c = 3 \times d(003) = 23,01 \text{ \AA}$, enquanto o parâmetro a , correspondente a distância entre os cátions na camada do tipo brucita foi $a = 2 \times d(110) = 3,04 \text{ \AA}$.

4.1.2 Área superficial específica e volume de poros

Através da isoterma de adsorção de N_2 foram determinados a área superficial específica (método BET) de $82 \text{ m}^2/\text{g}$, o diâmetro dos poros de 4 nm e o volume de poros (método BJH) de $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. A Figura 14 apresenta a curva de histerese da hidrotalcita que permite identificar seu formato como histerese tipo H3, que caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $p/p_0 = 1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fenda.

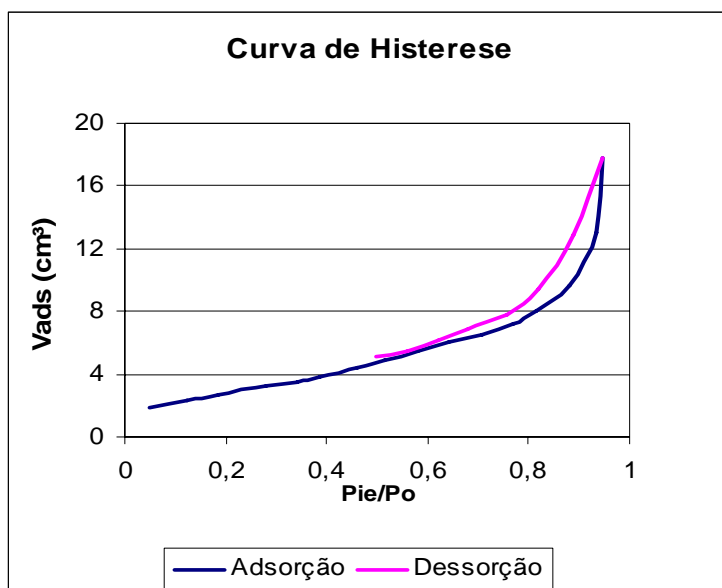


Figura 14: Curva de adsorção/dessorção da hidrotalcita sintetizada.

4.1.3 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico dos HDLs é geralmente caracterizado por duas transições endotérmicas: a primeira, a baixas temperaturas, corresponde à perda de água adsorvida e água interlamelar sem o colapso da estrutura, e a segunda, a temperaturas maiores, relacionada à perda dos grupos hidroxila da camada tipo brucita e dos ânions interlamelares. Estas transições dependem de muitos fatores, tais como: razão M^{II}/M^{III} , tipo de ânion, secagem e tipo de atmosfera em que o tratamento de aquecimento foi realizado⁶⁴.

O termograma da hidrotalcita é apresentado na Figura 15. A partir de 200 °C começam as etapas de desidratação e desidroxilação, e em torno de 400 °C ocorre a decomposição do carbonato resultando nos óxidos de magnésio (periclásio) e alumínio. A perda de massa final foi de aproximadamente 45 %.

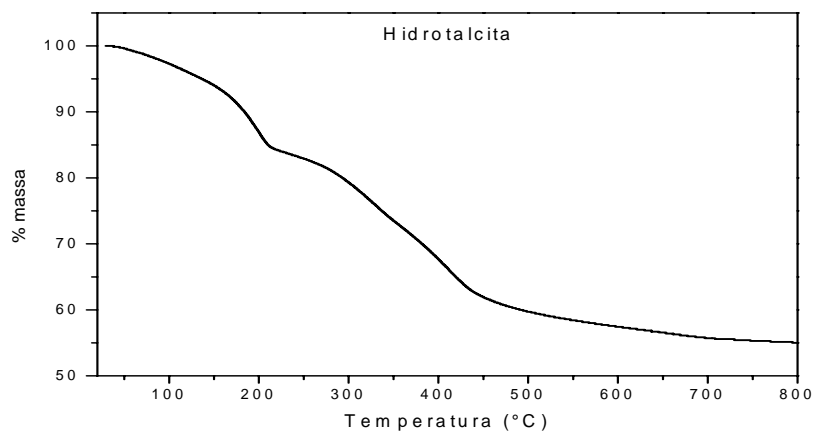


Figura 15: Termograma da hidrotalcita sintetizada.

O comportamento térmico para os materiais calcinados também foi analisado (Figura 16). Observa-se, conforme Tabela III que o material calcinado em 450 °C ainda sofre uma perda total de aproximadamente 18 %, apesar de já ter sido submetido a tratamento térmico, isto sugere que a esta temperatura o material provavelmente ainda apresenta carbonato em sua estrutura e sofre reações de desidroxilação. As perdas totais de massa para os materiais calcinados em 650 e 850 °C foram menores do que 10 %. Em todos os materiais tratados termicamente as perdas de massa foram graduais. Também foi analisada uma amostra do material calcinado em 450°C que ficou exposta ao ar por uma semana para que fosse avaliado o efeito de memória através da análise

termogravimétrica. O resultado mostra que o material recuperou completamente o grau de hidratação e carbonatação, apresentando um comportamento térmico semelhante à hidrotalcita.

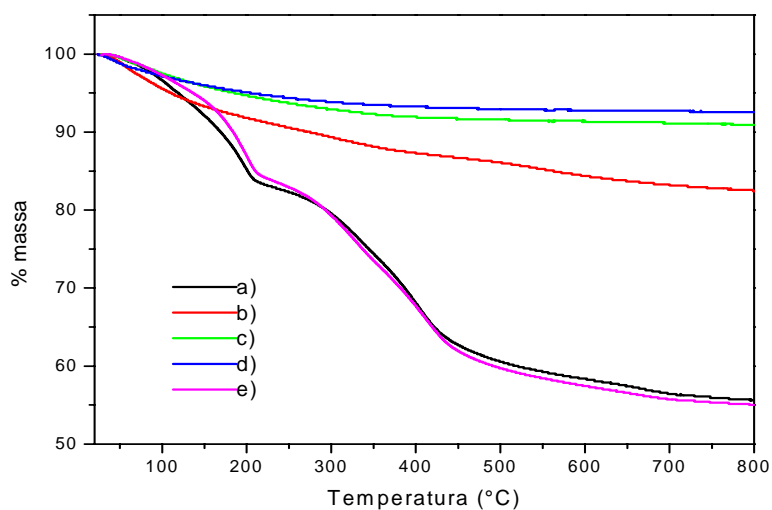


Figura 16: Termogramas de hidrotalcita (HT) e materiais calcinados (HTC): a) HT, b) HTC a 450 °C, c) HTC a 650 °C, d) HTC a 850 °C e e) HTC a 450 °C e exposto ao ar.

Tabela III: Análise termogravimétrica para hidrotalcita calcinada em diferentes temperaturas.

Intervalos de temperatura (°C)	Perdas de massa (%)				
	HT	HTC a 450 °C	HTC a 650 °C	HTC a 850 °C	HTC a 450°C e exposta ao ar
TA a 200	14,8	8,2	5,3	4,9	13
200 a 450	22,5	5,2	3,1	2,0	25,1
450 a 650	5,3	3,0	0,4	0,4	5,3
TA a 800	44,4	17,9	9,1	7,4	45

4.2 Argilas aniônicas com diferentes ânions interlamelares

As argilas aniônicas com diferentes ânions interlamelares foram caracterizadas através das análises de difração de raios X, determinação de área específica, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho.

4.2.1 Análise de difração de raios X e área superficial específica

Os resultados da análise de difração de raios X para os novos HDLs são mostrados na Figura 17 para ânions inorgânicos e na Figura 18 para ânions orgânicos e complexo, e ainda da amostra de hidrotalcita e do precursor calcinado a 700 °C para fins de comparação. Observa-se a expansão da estrutura dos HDLs indicada pelo aumento do espaçamento basal dos materiais (Tabela IV) quando comparados à hidrotalcita. Os valores de área superficial específica encontrados são típicos para HDLs com outros ânions concordando com a literatura. Não foi observada uma relação direta entre espaçamento basal das amostras e área superficial, pois existem outros fatores tais como tamanho das partículas e sua microestrutura de poros que influenciam na área superficial e não foram considerados nesse estudo.

Tabela IV: Resultados experimentais de espaçamento basal e área superficial específica dos HDLs contendo diferentes ânions intercalados

Ânion interlamelar	Espaçamento basal (Å) ±0,02	Área superficial específica (m ² g ⁻¹) 1)
Carbonato	7,67	80 (± 8)
Cromato (método indireto)	8,46	72 (± 7)
Cromato (método direto)	9,11	130 (± 13)
Permanganato	7,72	90 (± 9)
Ftalato	8,67	88 (± 9)
Glutamato	12,36	22 (± 2)
Nitrocobaltato	8,00	69 (± 7)

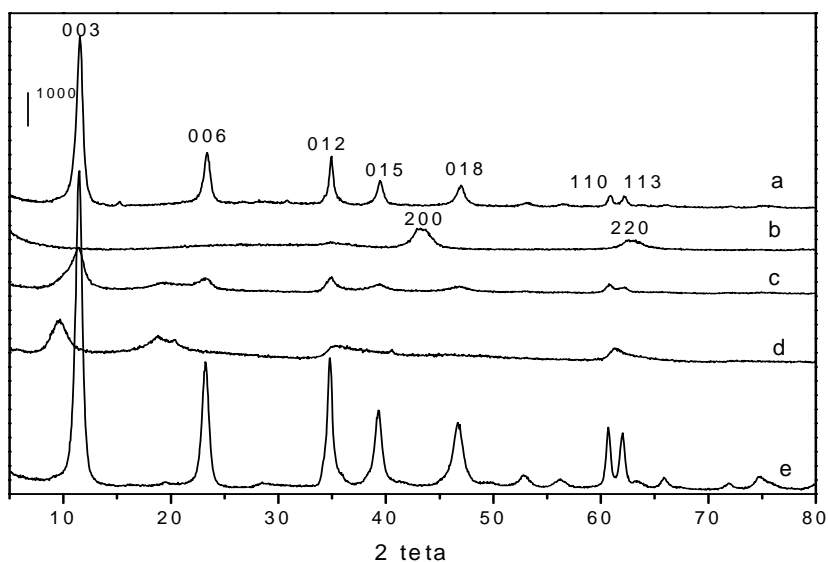


Figura 17: Difratogramas de raios X: a) HT, b) HTC a 700°C, c) HDL com permanganato, d) HDL com cromato sintetizado pelo método direto e e) HDL com cromato sintetizado pelo método indireto.

O difratograma referente ao HDL com cromato sintetizado pelo método direto mostra que os picos atribuídos aos HDLs, não foram bem definidos. Apesar de apresentar elevado valor de espaçamento basal e área superficial específica, o material não apresentou estrutura cristalina característica dos HDLs provavelmente porque as condições de síntese utilizadas sendo as mesmas para o preparo da hidrotalcita não foram adequadas para a obtenção deste HDL, necessitando de alterações.

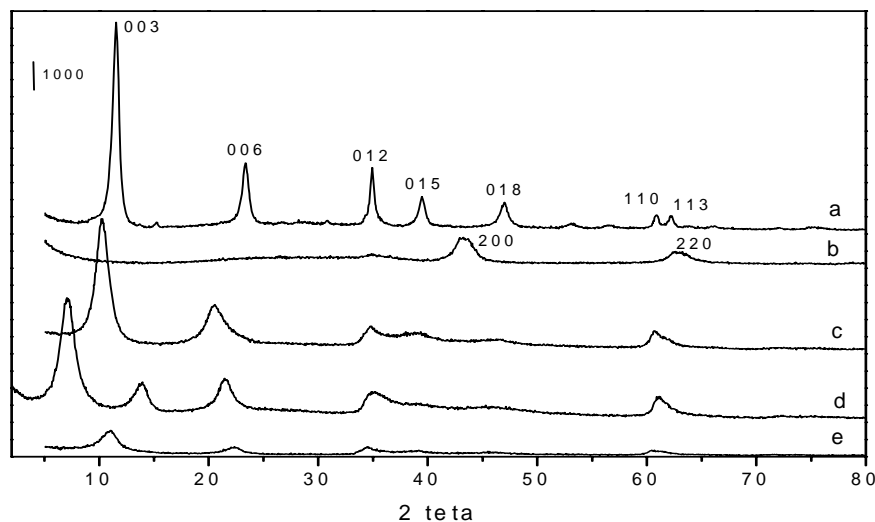
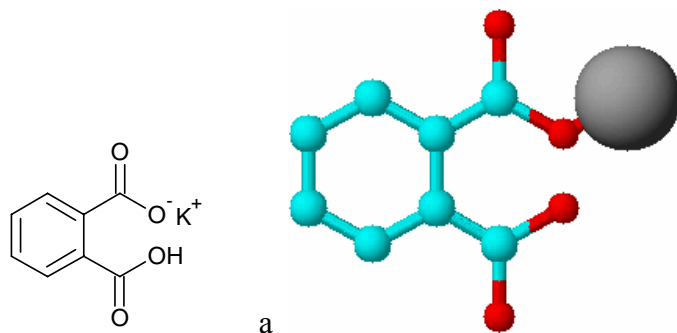


Figura 18: Difratograma de raios X: a) HT, b) HTC a 700°C, c) HDL com ftalato, d) HDL com glutamato e e) HDL com nitrocobaltato.

Segundo Ren et al ⁶⁵, os ânions interlamelares podem estar arranjados nas galerias tanto na forma monolamelar quanto bilamelar, dependendo de sua carga, tamanho e propriedades de empacotamento. A substituição de íons carbonato por glutamato conduz a um aumento no espaçamento interlamelar como mostra o deslocamento na reflexão (003) para um ângulo menor e perda em cristalinidade. A análise de difração de raios X do material sintetizado pelos autores mostrou uma expansão na estrutura com valor de $d = 12,4 \text{ \AA}$. Este espaçamento interlamelar é similar ao encontrado por Whilton et al ⁶⁶, que sintetizaram HDLs contendo aminoácidos, entre eles o ácido glutâmico, com valor de $d = 11,9 \text{ \AA}$, e muito próximo do valor de $d = 12,36 \text{ \AA}$ encontrado para o HDL sintetizado nesse trabalho. Assumindo um valor de $4,8 \text{ \AA}$ para a camada do tipo brucita, o espaço da galeria seria de aproximadamente $7,1$ e $7,6 \text{ \AA}$, respectivamente. Estes valores sugerem um arranjo monomolecular para o aminoácido intercalado.

A expansão da estrutura do HDL com ftalato foi um pouco maior que a da hidrotalcita correspondente. Talvez a reação de intercalação do ânion não tenha sido completa como foi verificado em um estudo onde a hidrotalcita foi reconstruída com triclorofenol (TCP) que apresentou valor de espaçamento basal $d = 8,06 \text{ \AA}$ levemente maior que o correspondente a HT com CO_3^{2-} ou OH^- como ânion interlamelar³⁸. Isto pode ser explicado porque somente 41% do TCP compensaram a posição interlamelar total, isto é, o mesmo espaço pode ocupar ânions carbonato e fenolato e a posição planar sugerida é devido ao tamanho do anel aromático ser similar ao tamanho do ânion CO_3^{2-} ou OH^- .

A Figura 19 apresenta as fórmulas molecular e espacial de alguns dos sais dos ânions intercalados para a formação de novos HDLs.



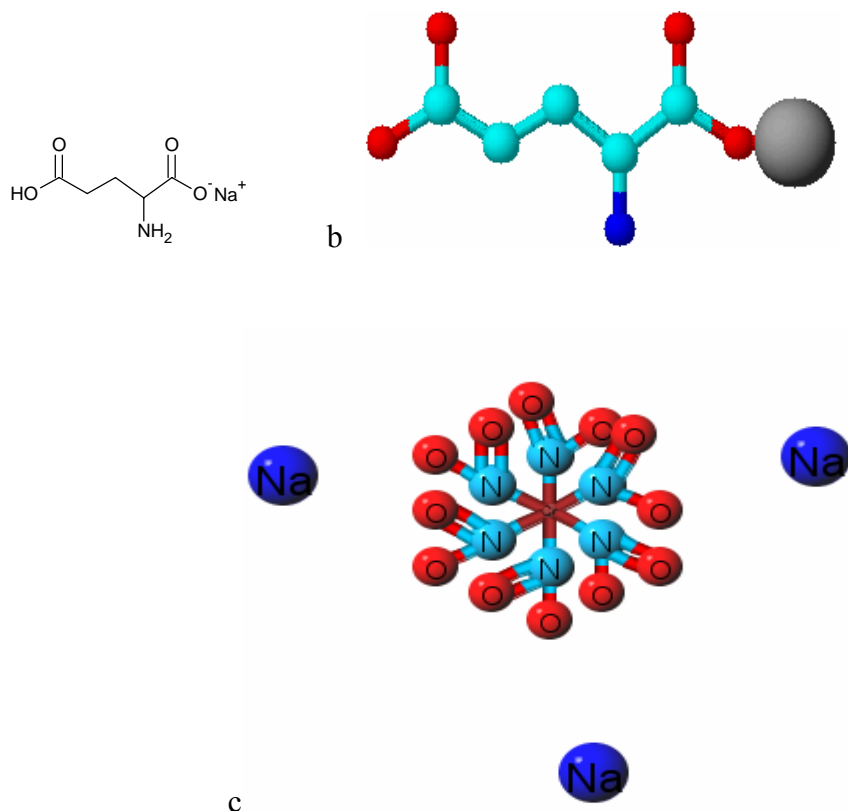


Figura 19: Estruturas dos sais dos ânions intercalados: a) biftalato de potássio; b) glutamato de sódio e c) hexanitrocobaltato(III) de sódio

4.2.2 Análise termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas para os HDLs contendo os ânions inorgânicos, permanganato e cromato, sintetizados pelo método indireto (Figura 20) mostram que esses apresentam comportamento semelhante à hidrotalcita, caracterizado por duas transições endotérmicas, a primeira em torno de 200 °C e a segunda em 500 °C para o material com cromato, e a primeira em torno de 200 °C e a segunda em 450 °C para o material com permanganato. As perdas de massa final destes materiais foram de 42 % e 39,4 % respectivamente. Nesses materiais, além dos óxidos de magnésio e alumínio e do espinélio, resultantes da decomposição, permanecem ainda na argila os óxidos de cromo e manganês resultantes da decomposição dos ânions cromato e permanganato incorporados. Esse fato leva a perdas totais de massa menores para os materiais incorporados com os grupos inorgânicos. O termograma do HDL contendo cromato sintetizado pelo método direto também é apresentado na

Figura 20. Nesse pode-se perceber que a perda de massa foi gradual e menor que a referente a hidrotalcita.

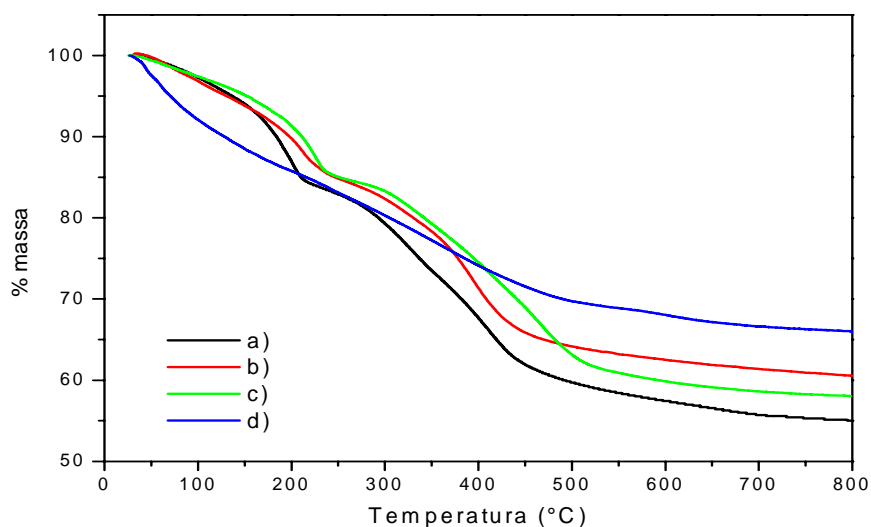


Figura 20: Termogramas dos HDLs sintetizados: a) Hidrotalcita, b) HDL com permanganato, c) HDL com cromato método indireto e d) HDL com cromato método direto.

Os materiais contendo ânions orgânicos também apresentaram comportamento semelhante entre si (Figura 21), sofrendo perdas de massa graduais entre a temperatura ambiente e 250 °C, resultando na etapa de desidratação. A segunda etapa, correspondente a desidroxilação e decomposição dos orgânicos, ocorreu entre 250 °C e 550 °C para o HDL com glutamato e entre 250 °C e 650 °C para o HDL com ftalato⁶⁵. As perdas de massa final foram de aproximadamente 54,7 % para o material com glutamato e 57,4 % para o material com ftalato, valores maiores do que os da HT normal. Esses resultados confirmam que os HDLs preparados continham ânions diferentes do carbonato, com maior massa molar, na sua estrutura lamelar.

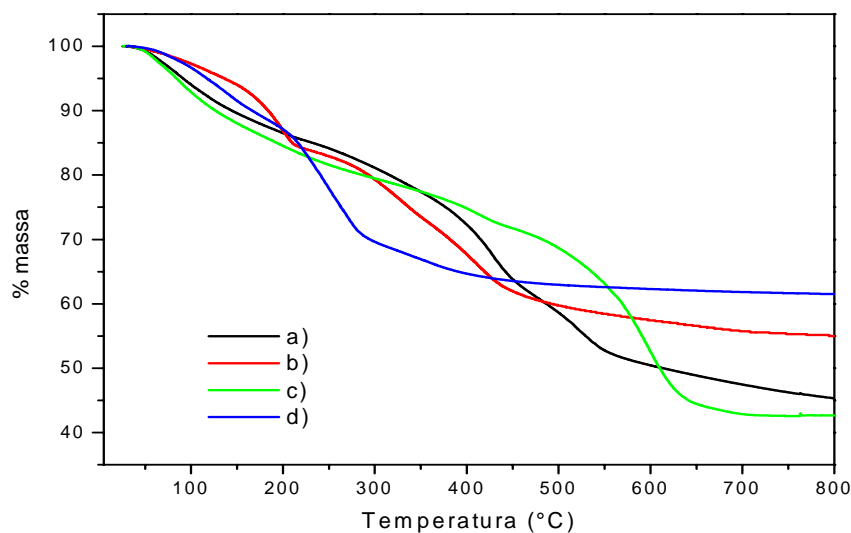


Figura 21: Termogramas dos HDLs sintetizados. a) HDL com glutamato, b) Hidrotalcita, c) HDL com ftalato e d) HDL com nitrocobaltato.

Os resultados de perda de massa dos materiais em intervalos de temperaturas determinados são apresentados na Tabela V.

Tabela V: Análise termogravimétrica para HDLs com diferentes ânions interlamelares em atmosfera de argônio. Taxas de aquecimento de 20 °C/min.

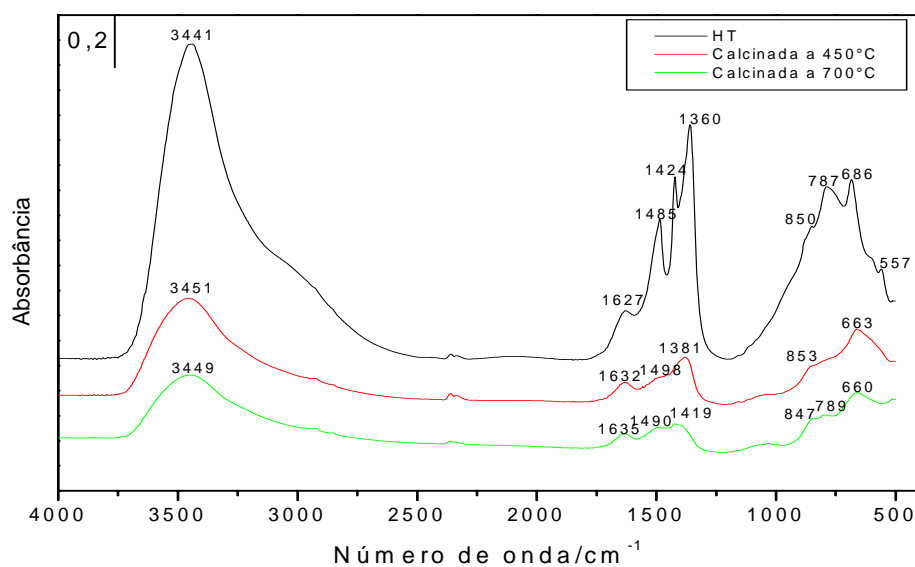
T °C	Perdas de massa (%)						
	HT	HDL ftalato	HDL glutamato	HDL perman- ganato	HDL nitro- cobaltato	HDL cromat o 1*	HDL cromato 2**
TA a 200	13,6	15,6	13,8	10,3	12,9	8,70	13,5
200 a 450	24,3	12,3	22,9	24,8	23,5	22,0	15,2
450 a 650	5,50	27,1	14,3	3,60	1,50	10,2	4,40
TA a 800	45,0	57,4	54,7	39,4	38,5	41,9	34,1

* - sintetizado pelo método indireto ** - sintetizado pelo método direto

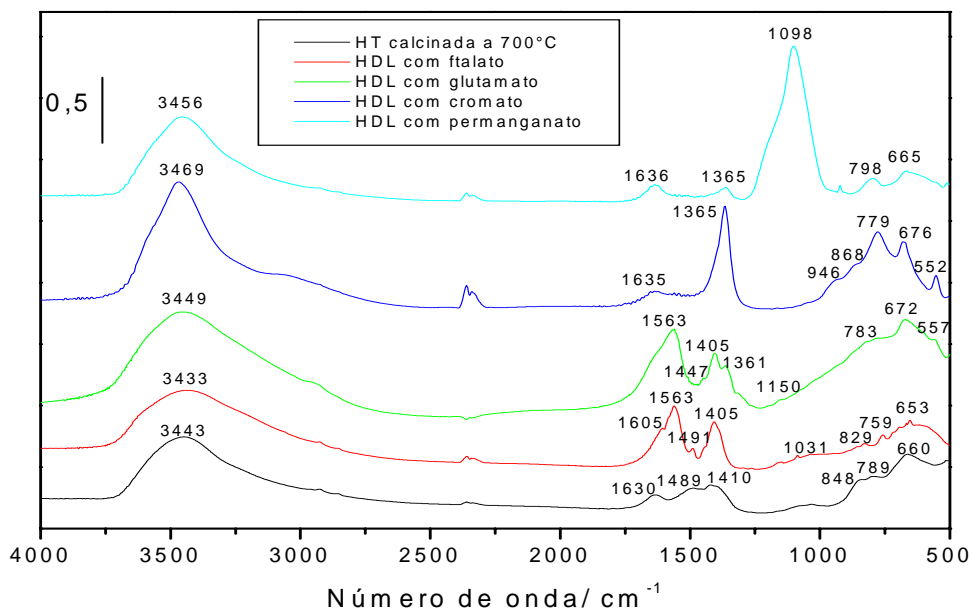
4.2.3 Análise por espectroscopia na região do infravermelho

Embora a análise por espectroscopia na região do infravermelho não seja suficiente para identificar se os ânions estão intercalados na estrutura do HDL, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência independente da molécula, permitindo a obtenção de informações estruturais úteis que, juntamente com outras análises, como difração de raios X, possibilitam uma melhor caracterização dos materiais obtidos.

Os espectros FTIR apresentados nas Figuras 22 e 23 mostram as bandas de absorção correspondentes à hidrotalcita, à hidrotalcita submetida a tratamento térmico em 450 e 700 °C e aos HDLs com diferentes ânions intercalados.



Figuras 22: Espectros FTIR da hidrotalcita e do material calcinado.



Figuras 23: Espectros FTIR dos HDLs com diferentes ânions interlamelares.

O espectro na região do infravermelho da hidrotalcita apresenta uma banda larga e intensa, próxima a 3440 cm^{-1} , que é atribuída à água de hidratação e às hidroxilas do HDL. A banda de menor intensidade, em torno de 1627 cm^{-1} , refere-se à deformação angular das moléculas de água. As bandas em torno de 1360 a 1485 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico do carbonato interlamelar, e em torno de 850 cm^{-1} , à deformação do carbonato. Os picos em 787 , 686 e 557 cm^{-1} são atribuídos à presença de bandas Al-O e Mg-O^{17, 67-70}. Após o tratamento térmico da hidrotalcita a 450 e a 700 °C , percebe-se a diminuição na intensidade das bandas referentes às hidroxilas e carbonato indicando a perda de CO_2 e água, como esperado.

O espectro na região do infravermelho do HDL com ftalato apresenta bandas características de compostos aromáticos em 1600 e 1560 cm^{-1} devido à ligação C=C, como também podem ser atribuídas à deformação axial assimétrica entre 1650 - 1550 cm^{-1} , e em torno de 1400 cm^{-1} atribuída à deformação axial simétrica do íon carboxilato⁷¹.

No espectro do HDL com glutamato, bandas características de estiramentos assimétricos e simétricos referentes a RCO_2^- em 1405 e 1563 cm^{-1} , respectivamente, são evidentes. Um ombro em torno de 1360 cm^{-1} pode ser atribuído aos grupos carboxila e à deformação axial simétrica do íon carboxilato^{65,66}.

No espectro do HDL com cromato, a presença de ombros em 946 , 868 e a banda em 779 cm^{-1} podem ser atribuídos ao cromato, mas é difícil assegurar com certeza porque bandas entre

650-850 cm^{-1} são atribuídas principalmente às vibrações Mg-O e Al-O⁷²⁻⁷⁴. Embora os resultados obtidos em outras análises estejam de acordo com os observados por Frost et al⁷⁵, a absorção de cromato foi pequena e mesmo com a preparação da solução em água livre de CO₂, a presença de carbonato é evidenciada pela banda em 1365 cm^{-1} .

No espectro do HDL com permanganato observa-se a formação de uma banda em 1098 cm^{-1} que pode ser atribuída a incorporação deste ânion. Nesse caso as bandas referentes à presença de carbonato aparecem, porém com intensidade muito baixa.

4.3 Argilas aniônicas com outros cátions

As argilas aniônicas sintetizadas com outros cátions foram caracterizadas através de análise de difração de raios X, determinação de área superficial específica e análise termogravimétrica.

4.3.1 Análise de difração de raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 24 se referem ao HDLs preparados com Zn/Al 2:1 que possui valor $d_{003}= 7,79 \text{ \AA}$ e Mg/Fe 3:1 com valor $d_{003}= 7,83 \text{ \AA}$. Observa-se que houve diminuição da cristalinidade do material sintetizado com Zn/Al, em relação a hidrotalcita. Pode-se atribuir isto à diferença dos raios iônicos Zn/Al- 0,74/ 0,51 \AA se comparados aos outros materiais, Mg/ Al- 0,66/ 0,51 \AA Mg/Fe- 0,66/ 0,64 \AA .

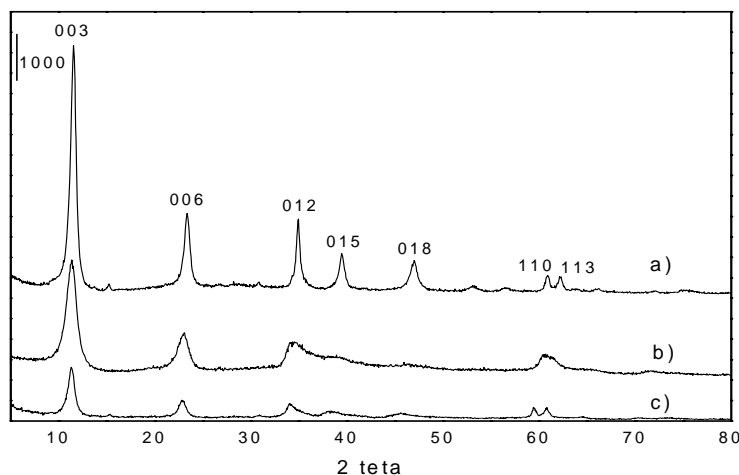


Figura 24: Difratogramas de raios X : a) hidrotalcita, b) HDL com Zn-Al e c) HDL com Mg-Fe.

4.3.2 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico das argilas sintetizadas com os cátions zinco e alumínio é apresentado na Figura 25.

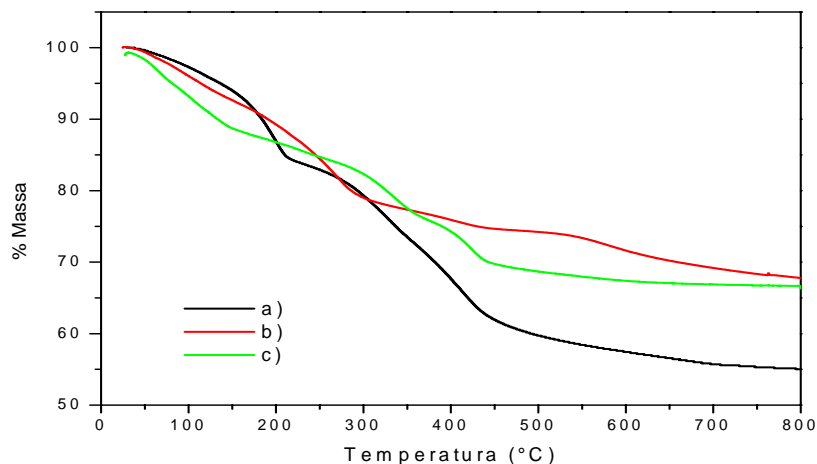


Figura 25: Termograma do material obtido: a) HT, b) HDL Zn-Al, c) HDL Mg-Fe.

A Tabela VI mostra os intervalos de temperatura e respectivas perdas de massa que ocorrem nas amostras. Percebe-se que para o HDL com Zn-Al a etapa inicial, referente à desidratação, ocorreu até 300 °C de forma mais acelerada que a segunda etapa, referente a desidroxilação e decomposição do ânion interlamelar, que foi gradual até 700 °C. A perda de massa total do material foi de aproximadamente 32 %. No HDL com Mg-Fe a etapa de desidratação ocorreu em torno de 150 °C e a etapa de decomposição do ânion em torno de 450 °C, resultando em perda de massa total de aproximadamente 33 %. Comparando estes materiais com a hidrotalcita observa-se que a perda de massa foi menor. Isto deve ser atribuído aos óxidos formados no processo de decomposição destes materiais, como óxido de zinco para o HDL Zn-Al e óxido de ferro para o HDL Mg-Fe.

Tabela VI: Análise termogravimétrica para HDLs sintetizados com diferentes cátions

Intervalos de temperatura	Perdas de massa (%)	Perdas de massa (%)	Perdas de massa (%)
	Hidrotalcita	HDL Zn Al	HDL Mg Fe
TA a 200 °C	13,0	10,8	13,2
200 a 300 °C	7,7	10,4	4,5
300 a 400 °C	11,6	3,1	8,0
400 a 500 °C	8,0	1,7	5,6
500 a 650 °C	3,1	4,0	1,6
TA a 800 °C	45,0	32,2	33,7

4.4 Estudo do efeito de memória da hidrotalcita através de análise por espectroscopia FTIR

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a capacidade de regeneração da estrutura lamelar da hidrotalcita pela simples exposição do material calcinado ao dióxido de carbono e umidade da atmosfera com intercalação do carbonato e caracterizá-la através de análise por espectroscopia de infravermelho.

A Figura 26 apresenta os espectros FTIR da amostra de hidrotalcita calcinada à temperatura de 450 °C e após cada semana de exposição.

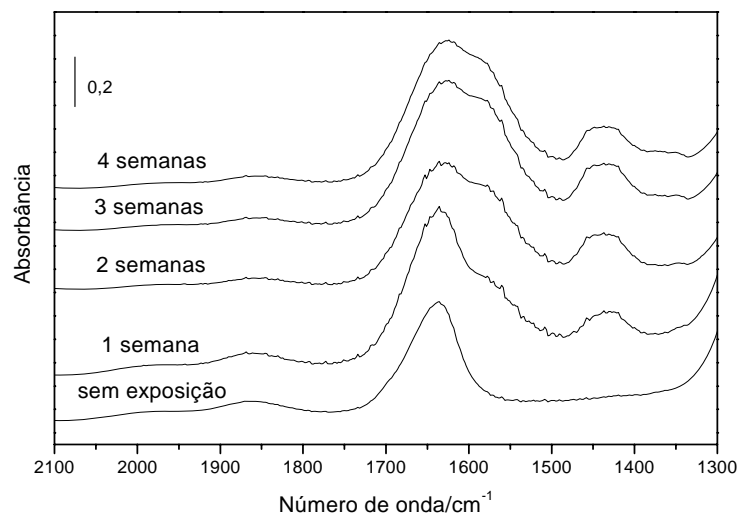


Figura 26: Espectros FTIR da amostra de hidrotalcita calcinada a 450 °C, obtidos a cada semana.

A Figura 27 apresenta os espectros FTIR da amostra de hidrotalcita calcinada a 700 °C e após cada semana de exposição.

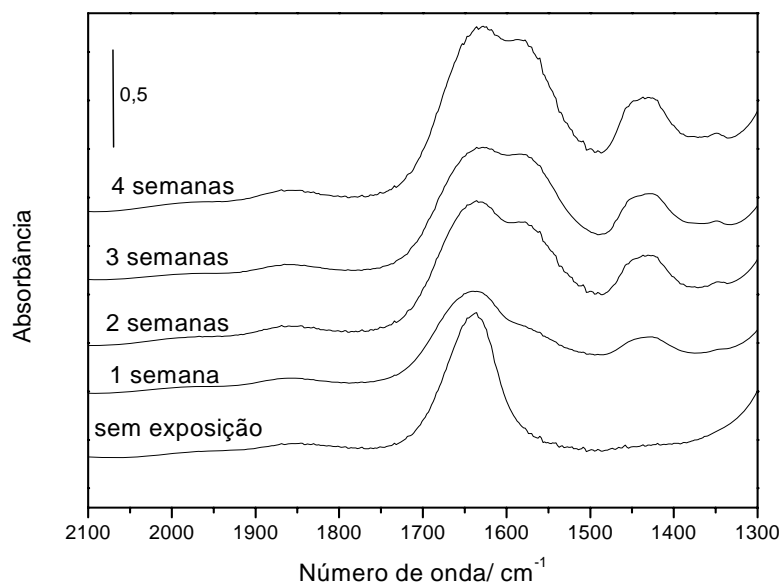


Figura 27 : Espectros FTIR da amostra de hidrotalcita calcinada a 700 °C, obtidos a cada semana.

O monitoramento da regeneração da hidrotalcita foi realizado pela medida da razão entre as áreas da banda de carbonato em torno de 1360-1450 cm^{-1} e uma banda típica de sílica com máximo em 1870 cm^{-1} , correspondente a vibrações de segunda ordem dos estiramentos Si-O-Si, após cada semana de exposição.

A banda em torno de 1650 cm^{-1} pode ser atribuída a presença de moléculas de água, enquanto que a banda em torno de 1450 cm^{-1} refere-se a presença de carbonato.

A Tabela VII apresenta os valores obtidos após as medidas.

Tabela VII: Medida das razões entre a banda de carbonato e a banda de sílica após cada semana

Amostra	Tempo de exposição	Carbonato	Sílica	Carbonato/Sílica
Hidrotalcita calcinada a 450 °C	0	1,17	3,56	0,3
	1 semana	4,97	2,43	2,0
	2 semanas	10,81	3,19	3,3
	3 semanas	11,94	2,94	4,1
	4 semanas	14,97	3,43	4,4

Hidrotalcita calcinaada a 700 °C	0	0	1,91	0
	1 semana	5,41	3,64	1,5
	2 semanas	7,59	2,09	3,6
	3 semanas	8,64	1,92	4,5
	4 semanas	8,02	1,98	4,1

Conforme Tabela VII, a incorporação do ânion carbonato no material calcinado a 700 °C estabilizou após três semanas.

Para confirmar a reconstituição da estrutura da hidrotalcita foram realizadas análises de difração de raios X da hidrotalcita, do material calcinado e do material reconstituído após exposição ao ar durante uma semana.

Conforme os difratogramas da Figura 28 pode-se observar que após uma semana de exposição ao ar o material calcinado com planos de difração (200) e (220) em torno de 45 e 65 °, característicos do periclásio, recupera a estrutura da hidrotalcita através do efeito de memória e apresenta os picos característicos desta nos planos (003), (006) e (012).

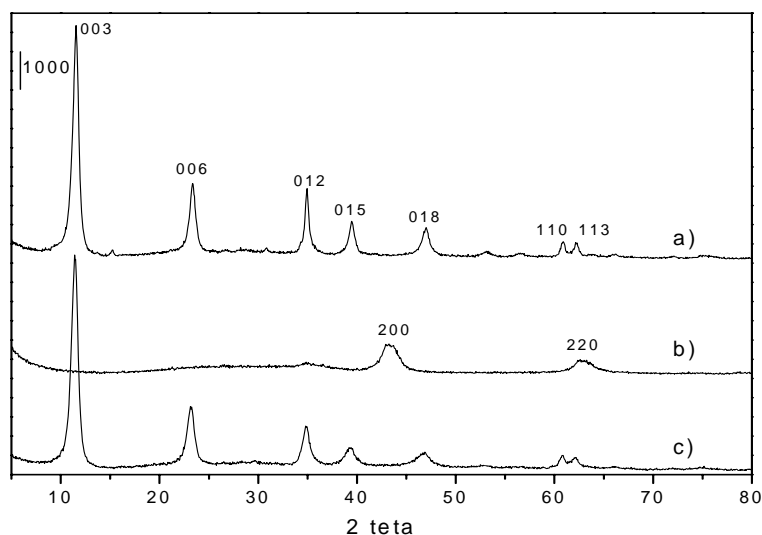


Figura 28: Difratogramas de raios X: a) hidrotalcita, b) HTC a 700 °C e c) HTC exposto ao ar.

4.5 Estudo da estabilidade térmica da hidrotalcita por espectroscopia na região do infravermelho

A estabilidade térmica da hidrotalcita foi estudada através de uma seqüência de aquecimentos em cela a 100, 200, 450 e 700°C a modificação da estrutura da hidrotalcita através da saída dos ânions carbonato e das hidroxilas, o resultado é apresentado através da sobreposição dessas medidas a cada temperatura, em que se percebe claramente essa mudança estrutural e desaparecimento dos picos entre 1600 e 1300 cm^{-1} característicos de das bandas de CO_3^{2-} e OH^- .

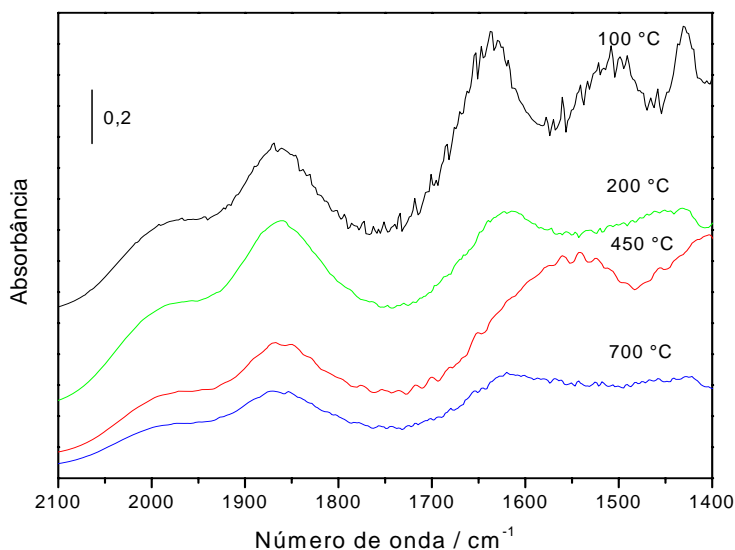


Figura 29: Espectros FTIR da amostra de hidrotalcita submetida a seqüência de aquecimentos.

4.6 Processamento a altas pressões

4.6.1 Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita processada em diferentes pressões

A amostra de hidrotalcita sintetizada para este estudo foi inicialmente caracterizada através de análise de raios X. Os valores de d encontrados para os planos de difração em (003), (006) e (012) foram 7,76, 3,82 e 2,58 Å, respectivamente, indicando que o material trata-se de uma hidrotalcita conforme tabela VIII. O aumento do valor de d para o plano (003) se comparado aos valores tabelados, está relacionado ao grau de hidratação maior do material conforme descrito em 4.1.1.

As análises de difração de raios X foram realizadas também nas amostras da hidrotalcita submetidas as pressões de 2,5, 4,0, 6,0 e 7,7 GPa, que se apresentam na forma de discos compactos com cerca de 5 mm de diâmetro e 6 mm de altura. Na figura 30 observa-se que ocorre uma redução na intensidade dos picos nas amostras pressionadas. Esses valores são mostrados na Tabela VIII. Esse fato pode ser explicado pela análise ter sido realizada com as amostras inteiras o que normalmente diminui a estatística do experimento. Também foi verificado que o processamento em alta pressão causa uma diminuição no valor do espaçamento basal (d_{003}) se comparado com a hidrotalcita à pressão atmosférica (Figura 30 e Tabela VIII). Não foi observada amorfização nessas amostras, como sugerido por Parthasarathy et al ⁸, entretanto, no presente trabalho, o sistema de transmissão de pressão é do tipo toroidal quasi-hidroestático e no trabalho citado o sistema usado são bigornas de Bridgmann com pressão aplicada uniaxial diretamente sobre a amostra, não tendo sido registrado o uso de outros meios transmissores de pressão.

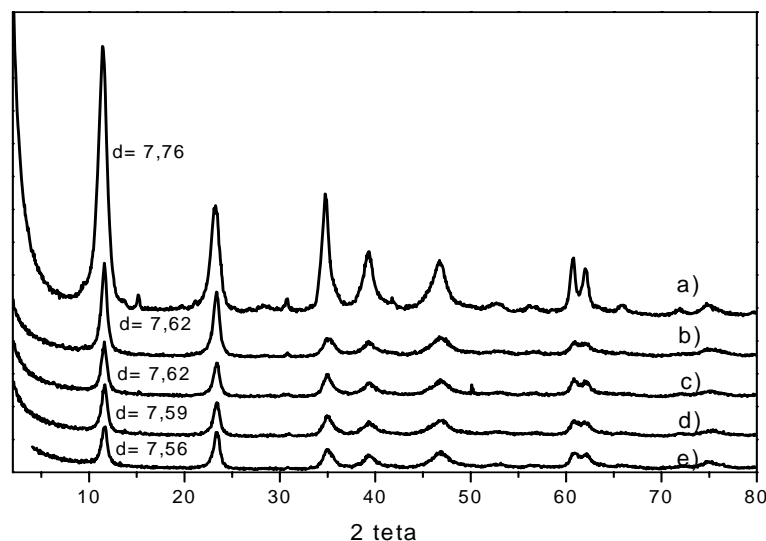


Figura 30: Difratoogramas de amostras de hidrotalcita em pressões: a) atmosférica, b) 2,5 GPa, c) 4,0 GPa, d) 6,0 GPa e e) 7,7 GPa.

Tabela VIII: Relação das intensidades dos picos dos difratogramas das amostras submetidas a diferentes pressões.

Hidrotalcita (cartão de referência)			
2 θ	d (Å)	Intensidade relativa	h k l
11,6	7,60	100	0 0 3
23,4	3,80	34,5	0 0 6
34,8	2,58	30,6	0 1 2
39,4	2,29	25,3	0 1 5
46,9	1,94	30,7	0 1 8
60,6	1,53	9,70	1 1 0
62,0	1,50	9,20	1 1 3
Hidrotalcita			
2 θ	d (Å)	Intensidade	Intensidade relativa
11,4	7,76	6482	100
23,3	3,82	4061	63
34,8	2,58	4239	65
39,4	2,29	3362	52
46,8	1,94	3228	51
60,8	1,52	3265	50
62,0	1,50	3101	48
HT 2,5 GPa			
2 θ	d (Å)	Intensidade	Intensidade relativa
11,6	7,62	3185	100
23,4	3,81	2745	86
35,5	2,53	2002	63
39,3	2,29	2000	63
47,4	1,92	2040	64
61,0	1,52	1996	63
62,0	1,50	1973	62
HT 4,0 GPa			
2 θ	d (Å)	Intensidade	Intensidade relativa
11,6	7,62	1986	100
23,5	3,79	1666	84
35,1	2,56	1495	75

39,4	2,29	1367	69
46,8	1,94	1415	71
61,9	1,50	1398	70
62,1	1,49	1390	70
<hr/>			
HT 6,0 GPa			
2 θ	d (Å)	Intensidade	Intensidade relativa
11,7	7,59	1337	100
23,4	3,80	1063	79
35,0	2,57	867	65
39,3	2,30	777	58
47,2	1,93	799	60
61,0	1,52	784	59
61,9	1,50	775	58
<hr/>			
HT 7,7 GPa			
2 θ	d (Å)	Intensidade	Intensidade relativa
11,7	7,56	695	100
23,3	3,82	611	88
35,0	2,57	352	51
39,3	2,30	270	39
46,9	1,94	325	47
61,0	1,52	289	42
62,2	1,49	291	42

Conforme a Tabela VIII pode-se observar que além da redução nas intensidades dos picos, há também uma variação nas intensidades relativas das amostras pressionadas que pode ser devida à orientação preferencial dos cristais que ocorre durante a compactação e é detectada pela análise de difração de raios X, especialmente para o plano (003) considerando ainda que as análises foram realizadas com as amostras compactas.

O comportamento térmico dos materiais foi estudado através de análise termogravimétrica (Figura 31).

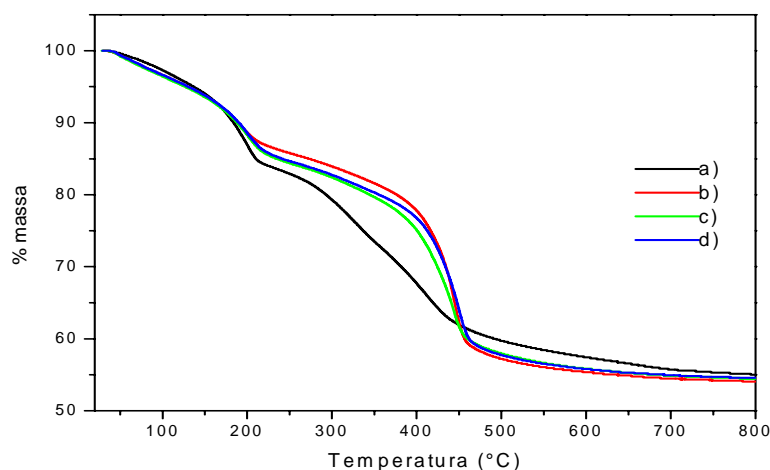


Figura 31: Termogramas da hidrotalcita original antes do processamento (a), e após processamento em diferentes pressões: 2,5 GPa (b), 4,0 GPa (c) e 7,7 GPa (d).

A Tabela IX mostra os intervalos de temperatura e respectivas perdas de massa que ocorrem nas amostras. Pode-se perceber que a perda de massa total é aproximadamente a mesma em todas as amostras, porém nas amostras submetidas à pressão a perda de massa é maior no intervalo de temperatura entre 400-500 °C. Isto pode ser devido ao fechamento de poros que ocorre durante a compactação, ocasionando uma liberação mais lenta do material que ficou retido, como água de hidratação ou CO₂, em temperaturas maiores do que as do material original.

Tabela IX: Análise termogravimétrica para hidrotalcita processada em diferentes pressões.

T (°C)	Perdas de massa (%)			
	Hidrotalcita (HT)	HT pressionada em 2,5 GPa	HT pressionada em 4,0 GPa	HT pressionada em 7,7 GPa
TA a 200	13,0	11,3	11,7	11,4
200 a 300	7,7	4,8	6,0	5,9
300 a 400	11,6	6,2	7,2	5,9
400 a 500	8,0	20,5	17,2	19,1
500 a 650	3,1	2,3	2,6	2,4
TA a 800 °C	45,0	46,0	45,6	45,4

4.6.2 Estudo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida à alta pressão utilizando diferentes meios transmissores

Este estudo foi realizado para verificar a evolução estrutural de uma amostra de hidrotalcita submetida à alta pressão utilizando diferentes meios transmissores de pressão. Os meios utilizados foram chumbo e grafite que é considerado um meio não tão hidrostático quanto o primeiro.

A evolução estrutural foi verificada em amostras submetidas a pressão de 7,7 GPa através de análise de difração de raios X.

Os difratogramas das amostras de hidrotalcita à pressão atmosférica e submetidas a pressão em diferentes meios transmissores são mostrados nas Figuras 32 e 33, respectivamente:

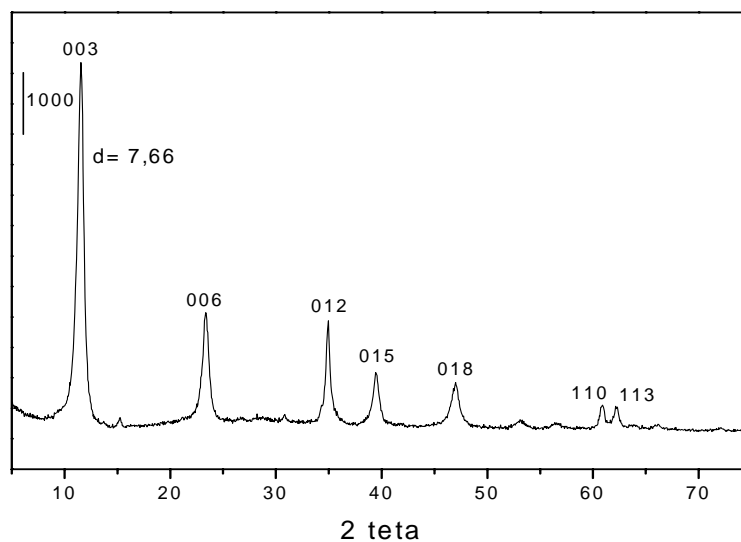


Figura 32: Difratograma de raios X da hidrotalcita à pressão atmosférica.

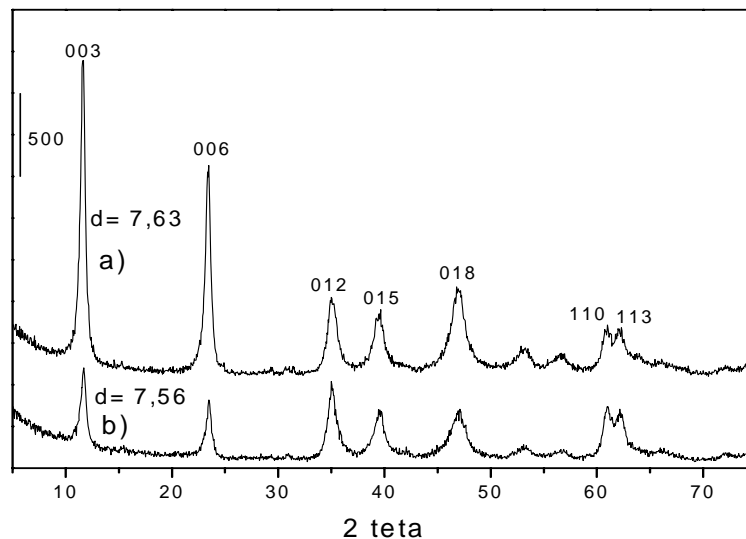


Figura 33: Difratogramas de raios X da hidrotalcita compactada em 7,7 GPa: a) em contêiner de chumbo e b) em contêiner de grafite.

A Tabela X mostra a relação das intensidades dos picos de difração de raios X dos materiais analisados.

Tabela X: Relação das intensidades dos picos dos difratogramas das amostras, na forma compacta, em diferentes meios transmissores de pressão.

Índices de Miller h k l	Hidrotalcita		HT em contêiner de chumbo		HT em contêiner de Grafite	
	Intensidad e	Intensidad e relativa	Intensidad e	Intensidad e relativa	Intensidad e	Intensidad e relativa
0 0 3	6178	100	1854	100	570	100
0 0 6	2073	34	1240	67	379	67
0 1 2	1939	32	505	27	482	84
0 1 5	1090	18	418	22	328	57
0 1 8	922	15	567	31	331	58
1 1 0	555	9	328	18	360	63
1 1 3	535	9	321	17	326	57

Através dos difratogramas de raios X e da análise das intensidades relativas dos picos pode-se observar que a alta pressão, mesmo em um meio não tão hidrostático como a grafite, não

causa amorfização das amostras. Observa-se sim, uma variação nas intensidades relativas que pode ser devida a orientação preferencial dos cristais que ocorre durante a compactação e é detectada pela análise de difração de raios X, já observado em 4.6.1, considerando que particularmente o pico (003) (intensidade relativa 100) diminui sua intensidade em relação aos outros picos, quando a amostra é pressionada tanto em chumbo como em grafite.

Observa-se também nesse caso que a compactação causou uma redução no espaçamento basal das hidrotalcitas, sendo mais proeminente quando a grafite foi empregada. É interessante notar que na amostra pressionada em contêiner de grafite os picos correspondentes aos planos (012), (015), (018), (110) e (113) apresentam intensidades relativas bem superiores aos correspondentes nas amostras não pressionadas e pressionadas em contêiner de chumbo, evidenciando a não hidrostaticidade do processo.

Para verificar melhor o efeito da realização da análise de difração de raios X das amostras na forma compacta, as mesmas foram trituradas em graal de ágata e submetidas à análise novamente.

As Figuras 34 e 35 mostram os difratogramas obtidos para os materiais em diferentes situações e também a hidrotalcita a pressão atmosférica para fins de comparação.

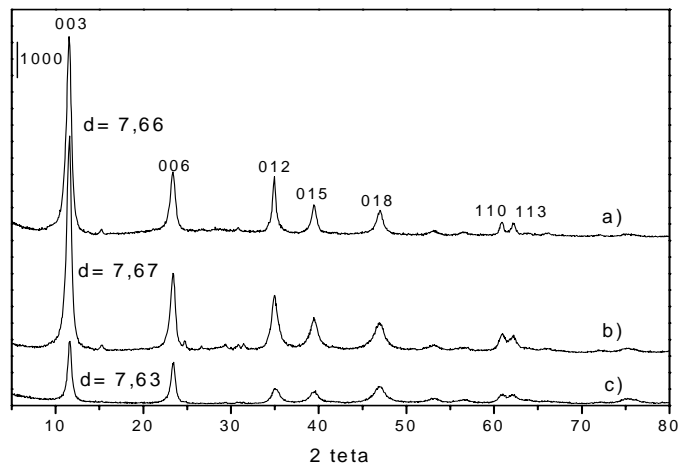


Figura 34: Difratograma de raios X da hidrotalcita pressionada em 7,7 GPa em contêiner de chumbo: a) hidrotalcita, b) amostra triturada e c) amostra compacta.

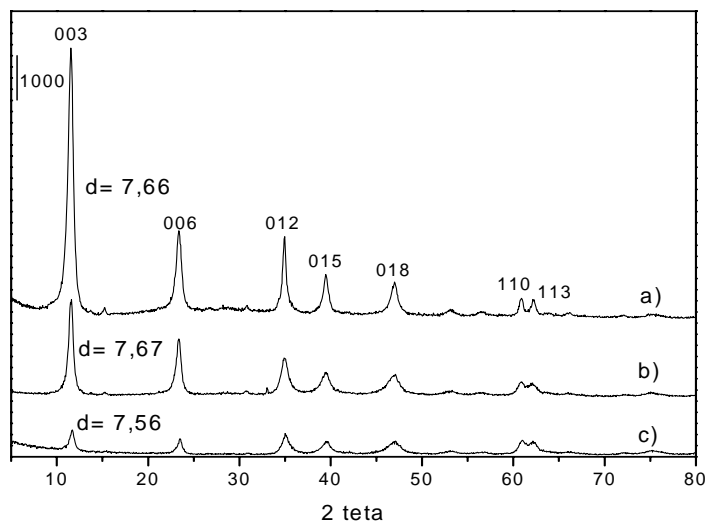


Figura 35: Difratoograma de raios X da hidrotalcita pressionada em 7,7 GPa em contêiner de grafite: a) hidrotalcita, b) amostra triturada e c) amostra compacta.

A tabela XI mostra a relação das intensidades das amostras para compararmos possíveis variações.

Tabela XI: Relação das intensidades dos picos dos difratogramas das amostras, na forma triturada, após serem processadas em diferentes meios transmissores de pressão.

Índices de Miller h k l	Hidrotalcita		HT em contêiner de chumbo		HT em contêiner de Grafite	
	Intensidad e	Intensidad e relativa	Intensidad e	Intensidad e relativa	Intensidad e	Intensidad e relativa
0 0 3	6178	100	6670	100	2229	100
0 0 6	2073	34	2515	38	1334	60
0 1 2	1939	32	1844	28	899	40
0 1 5	1090	18	1171	18	592	27
0 1 8	922	15	1013	15	552	25
1 1 0	555	9	645	10	370	17
1 1 3	535	9	639	10	361	16

As amostras após trituração recuperam a intensidade do pico (003) (intensidade relativa 100). A amostra processada em chumbo reproduz as intensidades relativas da hidrotalcita a pressão atmosférica como observado nas Figuras 34 e 35, quando a amostra que sofreu compactação foi triturada e voltou a apresentar um difratograma semelhante a hidrotalcita original, antes de ser pressionada. Esse fenômeno ocorre em ambos os processamentos (chumbo e grafite), porém é mais evidente quando a compactação ocorre em chumbo, como mostrado na Tabela XI. A amostra processada em grafite também apresentou um aumento nas intensidades absolutas após a trituração porém não foi na mesma proporção que a processada em chumbo. A alteração mais significativa ocorreu com o pico correspondente ao plano (012) que quando analisado na forma compacta apresentou intensidade relativa de 84% (2^o maior em intensidade) e após trituração reduziu sua intensidade relativa a 40%.

4.6.3 Estudo da evolução estrutural de materiais processados em 4,0 GPa

Este estudo foi realizado com amostras de hidrotalcita e do material resultante de sua calcinação nas temperaturas de 450, 650 e 850 °C.

Inicialmente foram determinadas as áreas superficiais das amostras antes e após serem submetidas a pressão de 4,0 GPa.

Tabela XII: Medidas de área superficial específica pelo método BET.

TRATAMENTO	ÁREA ESPECÍFICA (m ² g ⁻¹)	
	Sem pressão	P= 4,0 GPa
Hidrotalcita	87 (± 9)	27 (± 3)
Calcinação a 450 °C	280 (± 28)	61 (± 6)
Calcinação a 650 °C	230 (± 23)	47 (± 5)
Calcinação a 850 °C	200 (± 20)	74 (± 7)
Calcinação a 450 °C e exposta ao ar	115 (± 11)	53 (± 5)
Calcinação a 650 °C e exposta ao ar	110 (± 11)	50 (± 5)
Calcinação a 850 °C e exposta ao ar	71 (± 7)	38 (± 4)

Nos resultados mostrados na tabela XII observa-se um aumento na área superficial específica da amostra calcinada a 450 °C em relação a hidrotalcita, porém a área diminui com o aumento da temperatura de calcinação, provavelmente devido a um processo de sinterização, reduzindo a porosidade¹⁷. As amostras calcinadas quando expostas ao ar recuperam a estrutura de hidrotalcita, isto justifica a redução dos valores das áreas específicas das amostras após exposição ao ar¹⁶. Observa-se também, uma grande diminuição nas áreas específicas das amostras quando pressionadas. Nessas, a porosidade é drasticamente reduzida pelo efeito da alta pressão.

4.6.4 Estudo da relação do processamento a altas pressões com o efeito de memória

O estudo da relação entre o processamento em alta pressão com o efeito de memória da hidrotalcita foi realizado inicialmente em uma amostra calcinada a 450 °C. As amostras calcinadas perdem a estrutura de argila e formam um óxido de magnésio (periclásio), caracterizado pelos picos em torno dos ângulos 45 e 65¹⁷. Esses materiais quando expostos ao ar recuperam sua estrutura de hidrotalcita, absorvendo umidade e CO₂, devido a seu efeito de memória. No entanto, amostras de argila calcinada quando submetidas a pressão de 7,7 GPa tornaram-se irreversíveis, mesmo após serem imersas em água durante 72 horas, não apresentando a estrutura da hidrotalcita, como foi observado através da análise de difração de raios X (Figura 36).

Para comprovar a irreversibilidade do efeito de memória foram feitos estudos em uma pressão menor (2,5 GPa) e com amostras na forma triturada, visto que a amostra que não recuperou o efeito de memória foi analisada na forma compacta.

Amostras de material calcinado à 700 °C foram processadas nas pressões de 2,5 e 7,7 GPa. Foram feitas análises de difração de raios X dos materiais inicialmente na forma compacta e depois na forma triturada. Após isso, o material foi exposto ao ar e finalmente adicionou-se água. Todas as etapas foram analisadas por difração de raios X (Figuras 37 e 38).

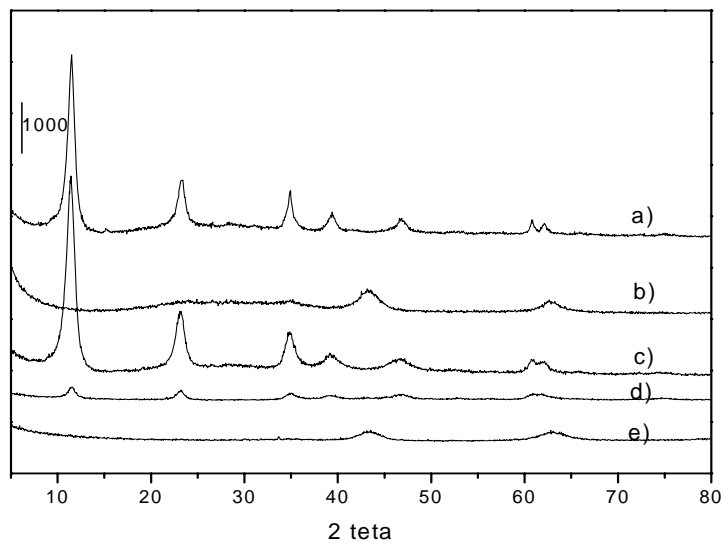


Figura 36: Difratogramas de raios X: a) hidrotalcita, b) material calcinado a 450°C, c) material calcinado e adicionado água, d) material calcinado exposto ao ar e pressionado em 6,0 GPa e e) material calcinado a 450°C, pressionado em 7,7 GPa e imerso em água.

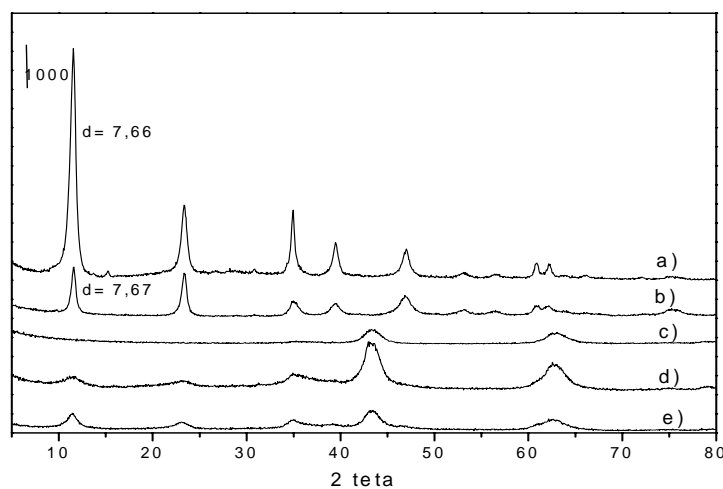


Figura 37: Difratogramas: a) hidrotalcita, b) hidrotalcita pressionada em 2,5 GPa, c) material calcinado a 700 °C e pressionado em 2,5 GPa e d) material calcinado a 700 °C, pressionado em 2,5 GPa, triturado e exposto ao ar e e) material calcinado a 700 °C, pressionado em 2,5 GPa, triturado, exposto ao ar e com adição de água.

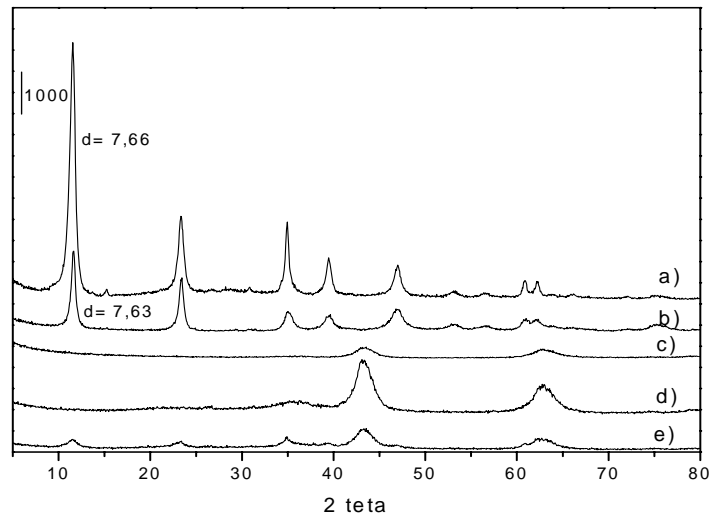


Figura 38: Difratogramas: a) hidrotalcita, b) hidrotalcita pressionada em 7,7 GPa, c) material calcinado a 700 °C e pressionado em 7,7 GPa, d) material calcinado a 700 °C, pressionado em 7,7 GPa, triturado e exposto ao ar e e) material calcinado a 700 °C, pressionado em 7,7 GPa, triturado, exposto ao ar e com adição de água.

Através da análise dos difratogramas observa-se que a amostra pressionada em 2,5 GPa, triturada e exposta ao ar por uma semana exibe os picos atribuídos aos planos (003), (006) e (012) atribuídos à hidrotalcita, embora incipientes, porém os picos característicos do periclásio ainda são intensos. Com a adição de água ao material os picos de hidrotalcita tornam-se mais nítidos, diminuindo por sua vez os picos do periclásio. Já a amostra pressionada em 7,7 GPa, triturada e exposta ao ar exibe apenas os picos do periclásio no entanto com a adição de água começam a aparecer os picos de hidrotalcita, mantendo-se ainda os picos do periclásio.

Embora ocorra recuperação parcial, o efeito de memória é prejudicado pelo processamento a altas pressões devido a dificuldade do acesso de água e CO₂ a estrutura do material para reconstituir as lamelas de hidrotalcita, provavelmente a recuperação ocorreria após um tempo mais longo ou se o material ficasse em contato com uma solução de carbonato.

4.7 Aplicações

4.7.1 Estudos de adsorção de íons

As isotermas de adsorção foram analisadas aplicando-se os modelos de Langmuir e Freundlich, muito comuns nos processos de adsorção de corantes e tratamento de efluentes.

Os resultados foram quantificados apenas para amostras do material calcinado, visto que a adsorção de íons com a hidrotalcita não apresentou valores significativos.

4.7.1.1 Adsorção de cromato

O comportamento da solução de cromato quando em contato com a argila calcinada, calculado em função da concentração de cromo(VI) na solução, é apresentado a seguir (Figura 39).

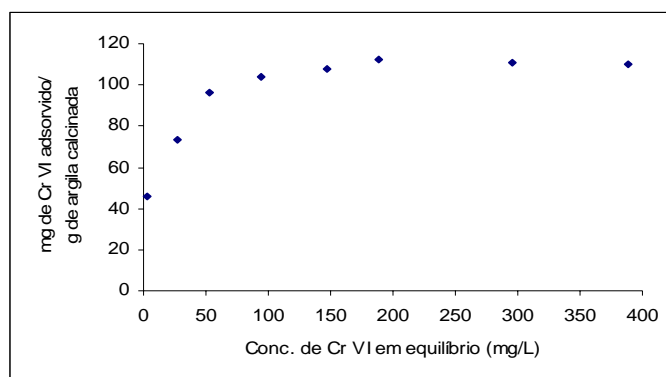


Figura 39: Isoterma de adsorção de cromo (VI) em material calcinado.

Através da adequação da curva de adsorção ao modelo de Langmuir e de Freundlich (anexo 2) calcula-se suas constantes (Tabela XIII)

Tabela XIII: Parâmetros das isotermas de adsorção para o cromo (VI):

Tipo de isoterma	Parâmetro		R ²
	1	2	
Langmuir	X _m = 113	K _e = 0,120	0,999
Freundlich	K _F = 39,18	n= 0,195	0,920

Através da análise dos valores apresentados na Tabela XIII pode-se observar que a isoterma de Langmuir apresentou a melhor correlação com os resultados experimentais.

A capacidade máxima de remoção de Cr(VI) no material calcinado de 113 mg/ g, como determinado pelo modelo de Langmuir utilizando 1 g de argila por litro de solução, pode ser comparada aos valores encontrados no estudo sobre remoção de cromo VI em efluentes usando

hidrotalcita calcinada realizado por Álvarez-Ayuso et al.⁷⁸, que registrou capacidade máxima de remoção de 128 mg/g de Cr(VI) utilizando nesse caso 2 g de argila por litro de solução do efluente.

4.7.1.2 Adsorção de permanganato

O comportamento da solução de permanganato de potássio quando em contato com o material calcinado, calculado em função da concentração de manganês na solução, é apresentado a seguir (Figura 40).

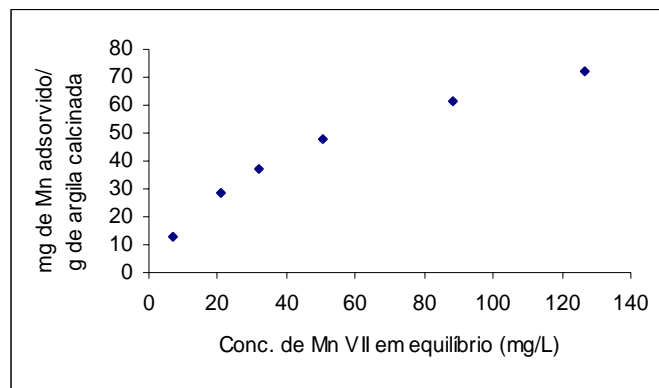


Figura 40: Isoterma de adsorção de permanganato em material calcinado.

As Figuras 41 e 42 mostram adequação da curva de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich e seus devidos parâmetros.

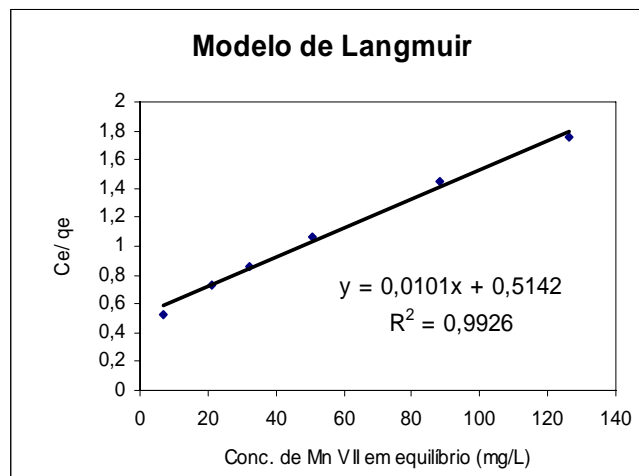


Figura 41: Adequação da curva de adsorção ao modelo de Langmuir.

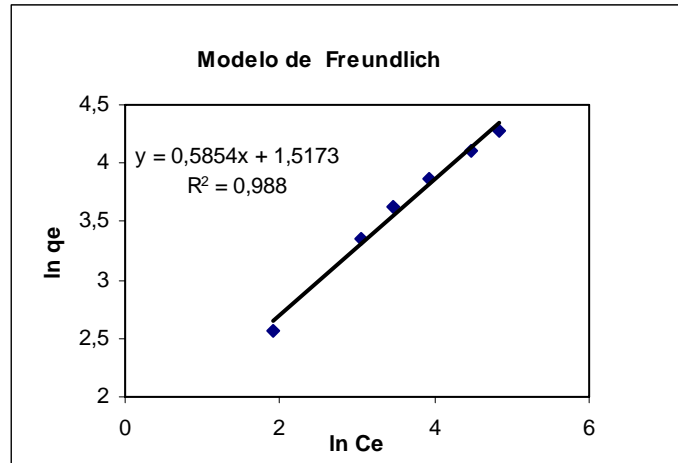


Figura 42: Adequação da curva de adsorção ao modelo de Freundlich.

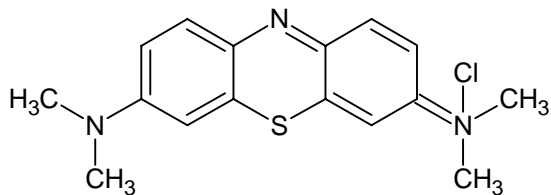
Tabela XIV: Parâmetros das isotermas de adsorção para o permanganato:

Tipo de isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²
Langmuir	X _m = 99,0	K _e = 0,0196	0,993
Freundlich	K _F = 4,56	n= 0,585	0,988

Através da análise dos valores pode-se observar que a isoterma de Langmuir apresentou melhor correlação com os resultados experimentais, porém o modelo de Freundlich também foi obedecido.

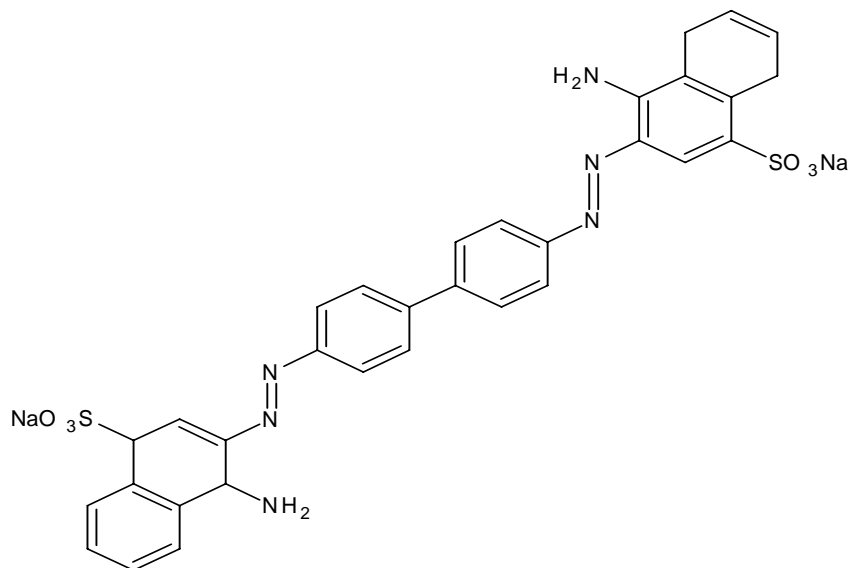
4.7.2 Estudos de adsorção de corantes

O estudo da adsorção de corantes foi realizado com o azul de metileno e vermelho congo, corantes de caráter catiônico e aniônico, respectivamente, as fórmulas moleculares encontram-se nas Figuras 43 e 44.



M= 319,9 g/ mol

Figura 43: Estrutura do corante azul de metileno



M= 696,7 g/ mol

Figura 44: Estrutura do corante vermelho congo

Os resultados encontram-se a seguir:

4.7.2.1 Adsorção de azul de metileno

O estudo de adsorção do corante azul de metileno foi realizado com amostras de hidrotalcita e do material calcinado a 700 °C sendo que o processo de adsorção com o material calcinado foi muito rápido e difícil de quantificar.

A Figura 45 apresenta a curva de adsorção obtida após o contato do corante azul de metileno com hidrotalcita.

A adequação da curva de adsorção à equação de Langmuir e seus devidos parâmetros encontram-se no anexo 3.

A partir da equação da reta, se obtém os valores $X_m = 98,0$ mg corante/g hidrotalcita e $K_e = 1,07$ L/ mg para as constantes do modelo de Langmuir.

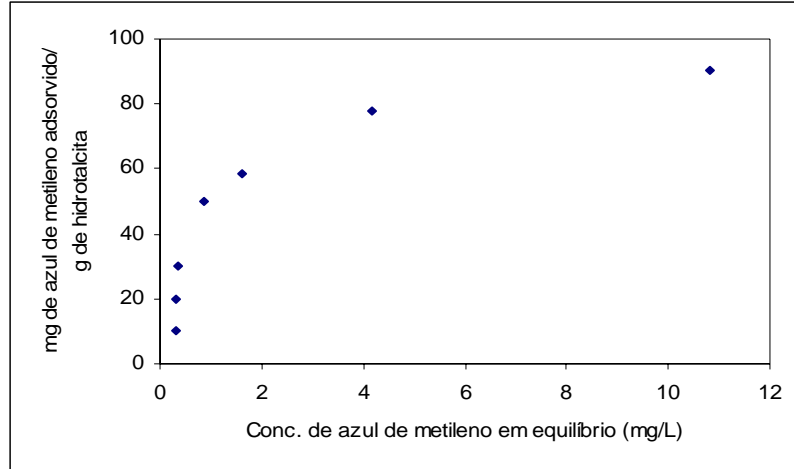


Figura 45: Isoterma de adsorção do azul de metileno em hidrotalcita.

4.7.2.2 Adsorção de vermelho congo

Os estudos de adsorção com o corante vermelho congo foram realizados com amostras de hidrotalcita e do material calcinado.

A Figura 46 apresenta a curva de adsorção do corante após contato com hidrotalcita.

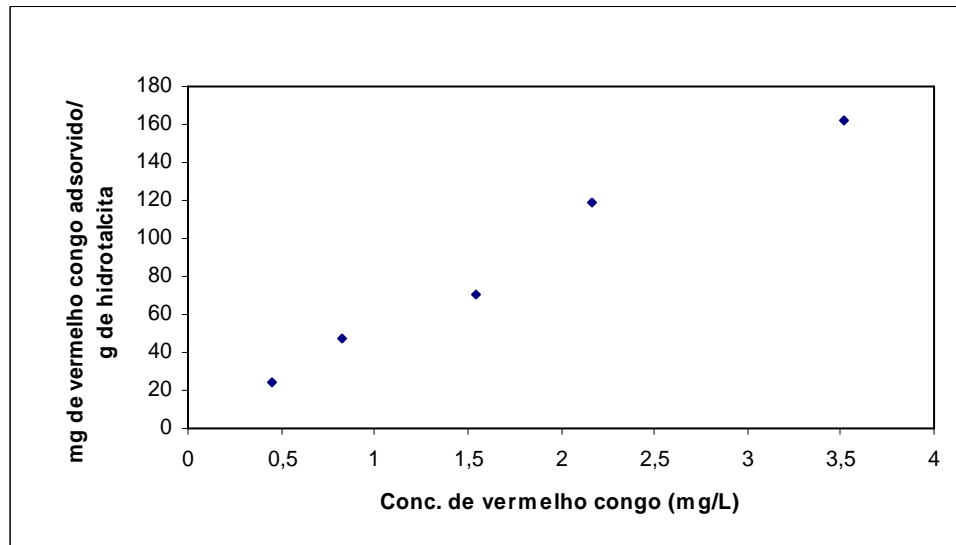


Figura 46: Isoterma de adsorção do vermelho congo em hidrotalcita.

A curva de adsorção do vermelho congo em hidrotalcita se ajustou apenas à equação de Freundlich (anexo 4).

A partir da equação da reta, se obtém os valores $K_F = 51,97$ e $n = 0,937$ para as constantes do modelo de Freundlich.

A figura 47 apresenta a curva de adsorção do vermelho congo com material calcinado.

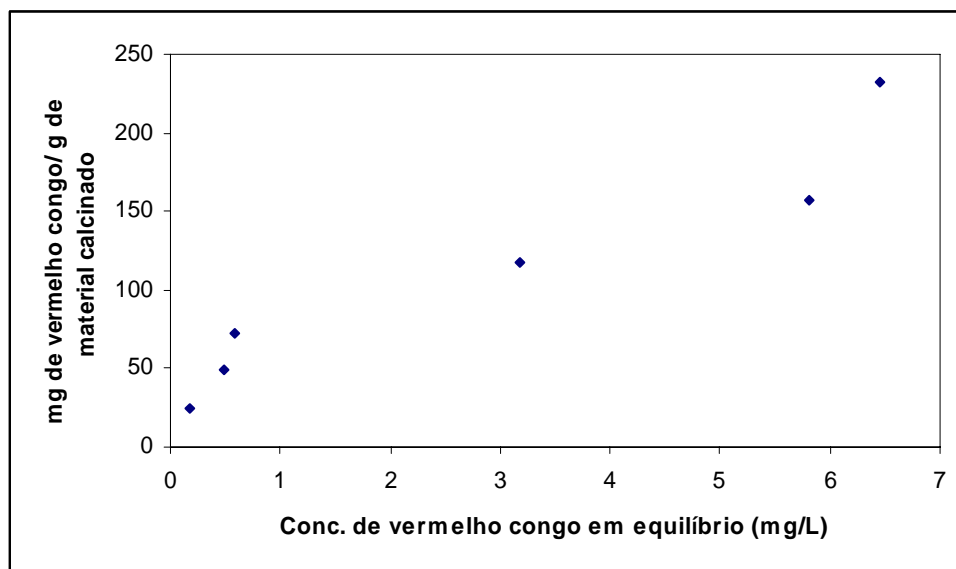


Figura 47: Isoterma de adsorção do vermelho congo em material calcinado.

Através da adequação da curva de adsorção ao modelo de Langmuir e de Freundlich (anexo 4) calcula-se suas constantes (Tabela XV).

Tabela XV: Parâmetros das isotermas de adsorção para o vermelho congo:

Tipo de isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²
Langmuir	X _m = 181,82	K _e = 0,809	0,978
Freundlich	K _F = 71,73	n= 0,539	0,946

Através da análise dos valores pode-se observar que a isoterma de Langmuir apresentou melhor correlação com os resultados experimentais porém, o modelo de Freundlich também foi obedecido.

4.7.3 Clarificação de efluente de uma indústria têxtil

Este estudo foi realizado para que fosse avaliada uma aplicação prática do uso da hidrotalcita como adsorvente.

A eficiência do processo de adsorção da hidrotalcita e do material calcinado no efluente de uma indústria têxtil pôde ser analisada através da clarificação do efluente medido pela diminuição do valor de absorbância do mesmo em toda a faixa do espectro visível. Em todos os casos o efeito foi mais expressivo nas análises com hidrotalcita calcinada, conforme mostram os gráficos (Figuras 48, 49 e 50). Mesmo após a etapa de floculação em que se verifica um aumento no valor de absorbância devido a eliminação de sólidos suspensos no efluente, tanto a hidrotalcita como o material calcinado foram capazes de remover mais de 50 % do corante. Deve-se considerar ainda que além dos corantes, estão presentes no efluente industrial, sais como cloretos e sulfatos que reduzem o processo de adsorção. O material calcinado foi ainda mais eficiente na etapa 3, na saída da lagoa de estabilização, clarificando quase totalmente o efluente como pode ser visto pelas fotografias apresentadas nas Figuras 51, 52 e 53.

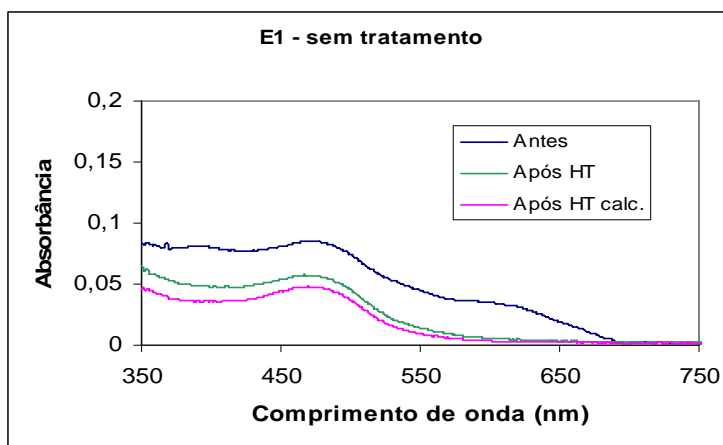


Figura 48: Representação da descoloração do efluente E1 em hidrotalcita e no material calcinado.

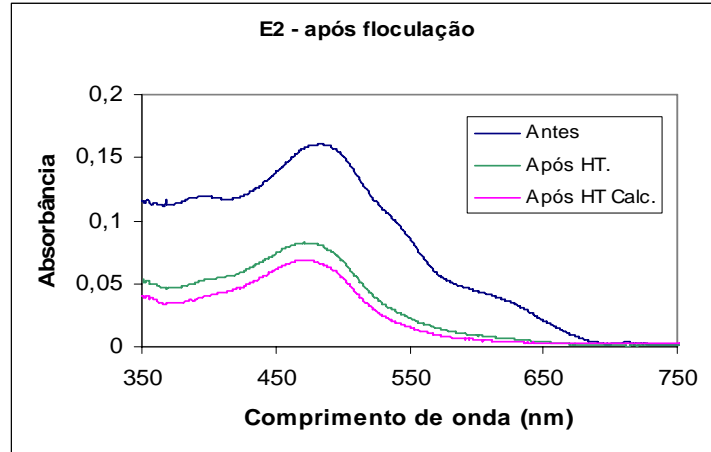


Figura 49: Representação da descoloração do efluente E2 em hidrotalcita e no material calcinado.

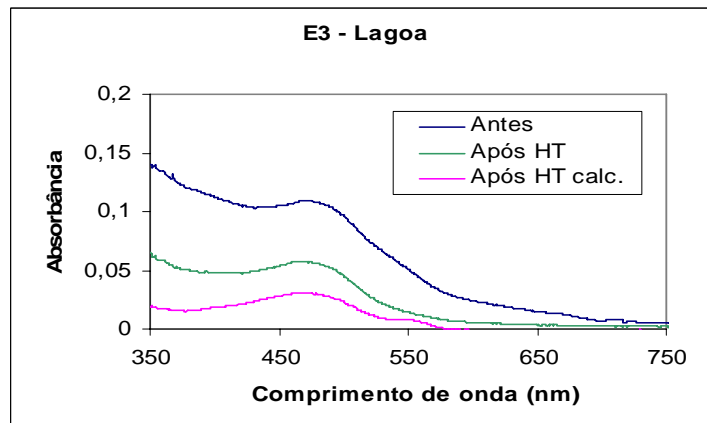


Figura 50: Representação da descoloração do efluente E3 em hidrotalcita e no material calcinado.



Figura 51: Efluente E1 antes e após 24 horas em contato com hidrotalcita.



Figura 52: Efluente E2 antes e após 24 horas em contato com hidrotalcita.



Figura 53: Efluente E3 antes e após 24 horas de contato com hidrotalcita.

5. CONCLUSÕES

A hidrotalcita sintetizada pelo método de coprecipitação a pH variável apresentou boa cristalinidade e valores de espaçamento basal e área superficial similares aos encontrados na literatura. As argilas aniônicas com diferentes cátions apresentaram cristalinidade razoável devido provavelmente à razão molar entre os cátions e à diferença de raios iônicos dos mesmos. As argilas aniônicas com diferentes ânions mostraram que em alguns casos a incorporação do mesmo foi apenas parcial, devido a dificuldade de se evitar a incorporação do ânion carbonato pela presença de CO_2 no ar. No entanto, através da análise por espectroscopia no infravermelho foi possível caracterizar todos os ânions incorporados na estrutura dos materiais. A reconstituição de um precursor calcinado a temperaturas elevadas é devida ao efeito de memória destes materiais.

As análises realizadas com o HDL contendo cromato sintetizado pelos métodos direto e indireto mostraram que apesar do material sintetizado pelo método direto ter apresentado valores de espaçamento basal e área superficial superiores ao do material sintetizado pelo método indireto, os picos no difratograma de raios X, atribuídos ao HDL não foram bem definidos.

O estudo do efeito de memória da hidrotalcita através de análise por FTIR mostrou que, pela simples exposição dos materiais, calcinados em 450 e 700 °C, ao dióxido de carbono e umidade da atmosfera ocorreu a regeneração da estrutura lamelar da hidrotalcita com intercalação do carbonato, estabilizando-se após três semanas de exposição, para ambas as temperaturas. Por outro lado submetendo-se a hidrotalcita a uma seqüência de aquecimentos, 100, 200, 450 e 700 °C observou-se a eliminação das bandas relativas ao CO_3^{2-} e a OH^- .

O estudo do efeito do processamento a altas pressões sobre a evolução estrutural da hidrotalcita, submetida às pressões de 2,5; 4,0; 6,0 e 7,7 GPa, mostrou redução no espaçamento basal e também uma redução na intensidade dos picos nos difratogramas de raios X nas amostras pressionadas e também uma variação nas intensidades relativas dos mesmos, devido a orientação preferencial dos cristais que ocorre durante a compactação. Esse efeito foi detectado especialmente para o plano (003) considerando ainda que as análises foram realizadas com as amostras compactas.

Através da análise termogravimétrica pôde-se perceber que a perda de massa total para as amostras pressionadas foi aproximadamente igual à perda de massa da hidrotalcita à pressão

atmosférica, porém devido ao fechamento de poros que ocorreu durante a compactação, a liberação do material que ficou retido, como água de hidratação ou CO_2 , foi mais lenta ocorrendo em temperaturas maiores do que o material original.

O estudo comparativo da evolução estrutural da hidrotalcita submetida à pressão de 7,7 GPa utilizando chumbo e grafite como meios transmissores de pressão mostrou que os materiais, analisados inicialmente na forma compacta, apresentaram no difratograma de raios X variações nas intensidades relativas e redução no espaçamento basal, mais evidente quando o grafite foi empregado. Além disso, no difratograma obtido com a amostra pressionada em contêiner de grafite os picos correspondentes aos planos (012), (015), (018), (110) e (113) apresentaram intensidades relativas bem superiores aos correspondentes nas amostras não pressionadas e pressionadas em contêiner de chumbo, evidenciando a não hidrostaticidade do processo. As amostras após trituração recuperaram a intensidade do pico (003) (intensidade relativa 100). As amostras processadas tanto em chumbo quanto em grafite reproduziram as intensidades relativas da hidrotalcita à pressão atmosférica, porém foi mais evidente quando a compactação ocorreu em chumbo. A amostra processada em grafite também apresentou um aumento nas intensidades absolutas após a trituração, porém não foi na mesma proporção que a processada em chumbo. A alteração mais significativa ocorreu com o pico correspondente ao plano (012). Cabe ressaltar que não foi observada amorfização dos materiais em nenhum dos estudos realizados a altas pressões.

Para os materiais calcinados em 450, 650 e 850 °C, observou-se o seguinte: foi observado um aumento na área superficial específica da amostra calcinada a 450 °C em relação a hidrotalcita, porém a área diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, provavelmente devido a um processo de sinterização que reduziu a porosidade. As amostras calcinadas quando expostas ao ar, recuperaram a estrutura de hidrotalcita, fato causado pelo efeito de memória. Observou-se, também, uma grande diminuição nas áreas específicas das amostras quando pressionadas em 4,0 GPa devido à redução da porosidade.

Embora tenha ocorrido recuperação parcial, o efeito de memória foi prejudicado pelo processamento em altas pressões devido a dificuldade do acesso de água e CO_2 à estrutura do material para reconstituir as lamelas de hidrotalcita. Possivelmente a recuperação deverá ocorrer após um tempo mais longo ou se o material ficar em contato com uma solução de carbonato.

A capacidade de adsorção das argilas aniônicas é maior quando essas são submetidas a tratamento térmico devido ao aumento da área superficial dos materiais. Corantes aniônicos são mais facilmente adsorvidos que os demais corantes, principalmente quando se emprega argila calcinada devido ao processo de adsorção e também à reconstituição da estrutura original que ocorre com a incorporação do ânion na camada interlamelar.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Somorjai, G. A.; Chen P. *Solid State Ionics*, **2001**, 141-142, 3.
2. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Batista, A. F.; Dabdoub, M. J.; Silveira, C.C. *Química Nova*. **2003**, 26, 123.
3. Prado, A. G. S. *Química Nova*. **2003**, 26, 738.
4. Ferreira, O. P.; Alves, O. L.; Macedo, J. S.; Gimenez, I. F.; Barreto, L. S. *Química Nova*. **2007**, 30, 464.
5. Trave, A.; Selloni, A.; Goursot, A.; Tichit, D.; Weber, J. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, 106, 12291.
6. Moraes, S. V. M.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V. *High Pressure Research*. **2006**, 26, 11.
7. Moraes, S. V. M.; Laranjo, M.T.; Zat M.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V. *Applied Physics A*. **2005**, 81, 1053.
8. Parthasarathy, G.; Kantam, M. L.; Choudary, B. M.; Reddy, C. V. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2002**, 56,147.
9. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Química Nova*. **1998**,21 (3), 300.
10. Carlino, S. *Education in Chemistry*.**1997**, 34 (5),135.
11. Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch J.; Bazin, D.; Elkaïn, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8527.
12. Ferreira, O. P. *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, **2001**.
13. Serwicka, E. M.; Bahranowski, K. *Catalysis Today*. **2004**.
14. Suárez, D. R.; Reefer, B. H.; Garduño, M. H.; Blásquez, J. S.; Serrano, A. R. *Journal of Alloys and Compounds*. **2007**, no prelo.
15. Kameda, T.; Yoshioka, T.; Watanabe, k.; Uchida, M.; Okuwaki, A. *Applied Clay Science*. **2007**, 35, 173.
16. Vaccari, A. *Catalysis Today*. **1998**, 41, 53.
17. Velu, S.; Suzuki, K.; Okasaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Ohashi, F. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (8), 2163
18. Twu, J.; Dutta, P. K. *The Journal of Physical Chemistry*. **1989**, 93, 23, 7864.
19. Reichle, W. T.; *Solid State Ionics*. **1986**, 22, 135.

20. Brindley, G. W.; Kikkawa, S. *Am. Mineral.* **1979**, 64, 87.
21. Miyata, S. *Clay and Clays Minerals.* **1983**, 4, 305.
22. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim J, B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (1), 64.
23. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Solid State Ionics.* **2002**, 168, 156.
24. Paredes S. P.; Fetter G.; Bosch P.; Bulbulian S. *Journal of Nuclear Materials.* **2006**, 359, 155.
25. Benito P.; Labajos F. M.; Rocha J.; Rives V. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2006**, 94, 148.
26. Shimura N.; Ogawa M. *Journal of Colloid and Interface Science.* **no prelo**, DOI: 10.1016/j.jcis.2007.02.091.
27. Ulibarri M. A.; Pavlovic I.; Barriga C.; Hermosín M. C.; Cornejo J. *Applied Clay Science.* **2001**, 18, 17
28. Crespo, I.; Barriga C.; Ulibarri M. A.; Rives. V.. *Solid State Ionics.* **1997**, 101, 729.
29. Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim. *Colloids and Surfaces A; Physicochem, Eng. Aspects.* **2002**, 211, 103.
30. Wang, H.; Chen, J.; Cai, Y.; Ji, J.; Liu, L.; Teng, H. H. *Applied clay Science.* **2007**, 35, 59.
31. Shen, J.; Tu, M.; Hu, C. *Journal of Solid State Chemistry.* **1998**, 137, 295.
32. Clause, O.; Rebours, B.; Merlen, E.; Trifiró, F.; Vaccari, A. *Journal of Catalysis.* **1992**, 133, 231.
33. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *J. Catalysis.* **1986**, 101, 352.
34. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure and Appl. Chem.* **1994**. vol. 66, 8, p 1739.
35. Bastiani, R.; Zonno, I.V.; Santos I. A. V.; Henriques, C. A.; Monteiro, L. F. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* **2004** , 21 (2),193.
36. Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 346.
37. Hermosin, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J. *J. Environ. Sci. Health, Part A.* **1993**, 28, 1875.

38. Ulibarri, M. A; Pavlovic, I; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. *Applied Clay Science*. **1995**, 10, 131.
39. Kovanda, F.; Kovacsova, E.; Kolousek, D. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1517.
40. Moujahid, E. M.; Inácio, J.; Besse, J. P.; Leroux, F. *Microporous and Mesoporous*. **2003**, 57, 37.
41. Tichit, D.; Coq B. *Cat. Tech.* **2003**, 7 (6), 206.
42. Orthman, J.; Zhu, H. Y.; Lu, G. Q. *Separation and Purification Technology*. **2003**, 31, 53.
43. Lazaridis, N. K.; Karapantsios, T. D.; Georgantas, D. *Water Research*. **2003**, 37, 3023.
44. Zhu, M.; Li, Y.; Xie, M.; Xin, H. *Journal of Hazardous Materials B*. **2005**, 120, 163.
45. Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolli, G.; Perioli, L. *International Journal of Pharmaceutics*. **2001**, 220, 23.
46. Inácio, J.; Taviot-Guého C.; Forano C.; Besse J. P. *Applied Clay Science*. **2001**, 18, 255.
47. Pavlovic I.; Barriga, C.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M. A. *Applied Clay Science*. **2005**, 30, 125.
48. Gillman, G. P. *Science of the Total Environment*. **2006**, 366, 926.
49. del Arco, M.; Trujillano, R.; Rives, V.J. *Mater. Chem.* **1998**, 8 (3), 761.
50. Laguna, H.; Loera, S.; Ibarra, I. A.; Lima, E.; Vera, M. A.; Lara V. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2007**, 98, 234.
51. Carja G.; Chiriac H.; Lupu N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2007**, 311, 26.
52. del Arco M.; Fernández A.; Martín C.; Rives C. *Applied Clay Science*. **2007**, 36, 133.
53. Costa, T. M. H.; *Tese de Doutorado*, IF, UFRGS, 1997.
54. Treybal, R. E.; *Mass-Transfer Operation*; Mc Graw-Hill: New York, **1980**.
55. Shaw, D. J.; *Introdução à química dos colóides e de superfícies*; Edgard Blücher: São Paulo, **1975**.
56. Kumar, K. V.; Sinavesan S. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, B 134, 237.

57. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J Braz. Chem. Soc.* **2001**, 2, 159
e Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Ther. Anal. Colorim.* **2002**, 68,
199.
58. Brunauer, P. H.; Emmett, E. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
59. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Soc.* **1951**, 73, 373.
60. Benvenuti, E. V. *Química Inorgânica*; Ed. Ufrgs: Porto Alegre, **2003**.
61. Ewing, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Edgard Blücher : São Paulo. Vol II, **1988**.
62. Cienfuegos, F.; Vaitsman, D. *Análise Instrumental*. Interciência: Rio de Janeiro. **2000**.
63. Stuart, B.; George, B.; McIntyre, *Modern Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons: New York, **1998**.
64. Sherman, W. F.; Stadtmuller, A. A.; *Experimental Techniques in High-pressure Research*. John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1997**.
65. Olanrewaju J., Newalkar B. L.; Mancino C.; Komarneni S. *Materials Letters*. **2000**. 45, 307.
66. Jitiani M.; Bălăsoiu M.; Marchidan R.; Zaharescu M.; Crisan D.; Craiu M. *International Journal of Inorganic Materials*. **2000**, 2, 287.
67. Ren, L.; He J.; Zhang, S.; Evans, D. G.; Duan, X. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2002**. 18, 3.
68. Whilton, N. T.; Vickers P. J.; Mann S. *J. Mater. Chem.* **1997**. 7, 1623
69. Othman, M. R.; Rasid, N. M.; Fernando, W. J. N. *Chemical Engineering Science*. **2005**. 61, 1555.
70. Klopogge, J. T.; Frost, R. L. *Journal of Solid State Chemistry*. **1999**. 146, 506.
71. Carja, G.; Nakamura R.; Aida, T.; Niiyama H. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2001**. 47, 275.
72. López, T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez, R.; Ramos, E. *Materials Letters*. **1997**. 31, 311.
73. Silverstein, R. M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro. **1994**.

74. del Arco, M.; Carriazo, D.; Martín, C.; Pérez-Grueso, A. M.; Rives V. *Journal of Solid State Chemistry*. **2005**. 178, 3571.
75. Malherbe, F; Besse, J. P. *Journal of Solid State Chemistry*. **2000**. 155, 332.
76. Martinez-Gallegos, S.; Pfeiffer, H.; Lima, E.; Espinosa, M.; Bosch, P.; Bulbulian, S. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2006**. 94, 234.
77. Frost, R. L.; Musumeci, A. W.; Bostrom, T.; Adebajo, M. O.; Weier, M. L.; Martens, W. *Thermochimica Acta*. **2005**, 429, 179.
78. Álvarez-Ayuso, E.; Nugteren H. W. *Water Research*. **2005**. 39, 2535.

ANEXOS

Anexo 1: Valores do ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para a hidrotalcita.

Hydrotalcite

Allmann R, Jepsen H P

Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte 1969 (1969) 544-551

Die struktur des hydrotalkits

Locality: Vezna, Western Moravia

CELL PARAMETERS: 3.0540 3.0540 22.8100 90.000 90.000 120.000

SPACE GROUP: R-3m

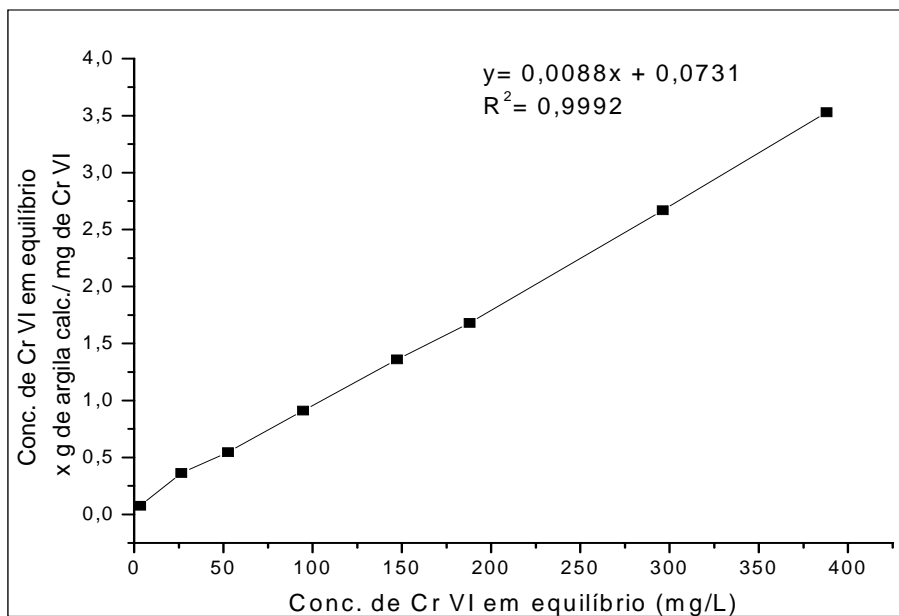
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L
11.64	100.00	7.6033	0	0	3
23.40	34.54	3.8017	0	0	6
34.13	2.25	2.6272	1	0	1
34.82	30.60	2.5765	0	1	2
35.42	1.89	2.5344	0	0	9
39.38	25.32	2.2881	0	1	5
46.85	30.73	1.9391	0	1	8
53.01	7.34	1.7273	1	0	10
56.38	4.76	1.6319	0	1	11
60.64	9.67	1.5270	1	1	0
61.99	9.24	1.4971	1	1	3
63.64	4.12	1.4621	1	0	13
65.92	3.00	1.4170	1	1	6
67.52	1.49	1.3872	0	1	14
71.87	1.18	1.3136	2	0	2
74.74	2.66	1.2701	2	0	5
75.80	3.41	1.2549	1	0	16
79.97	2.37	1.1997	2	0	8
87.48	1.12	1.1150	2	0	11

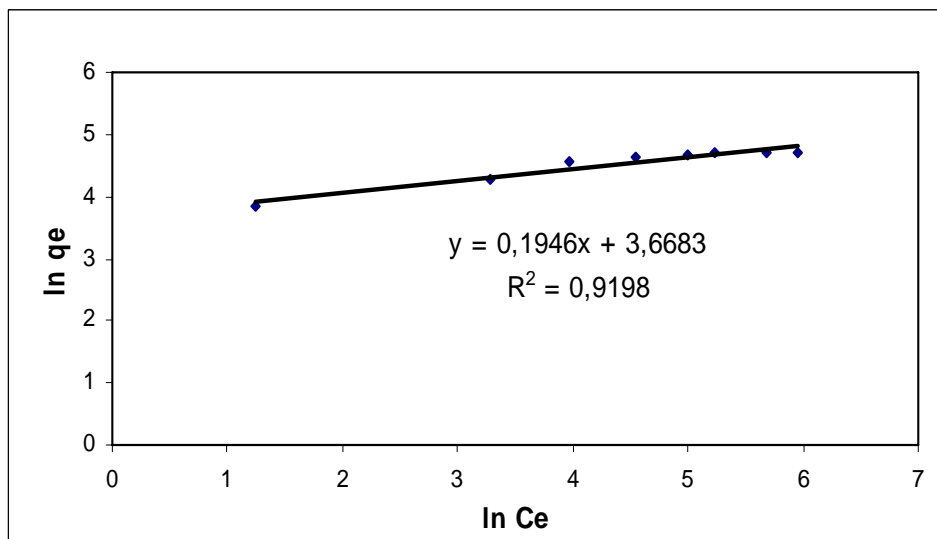
=====
==

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

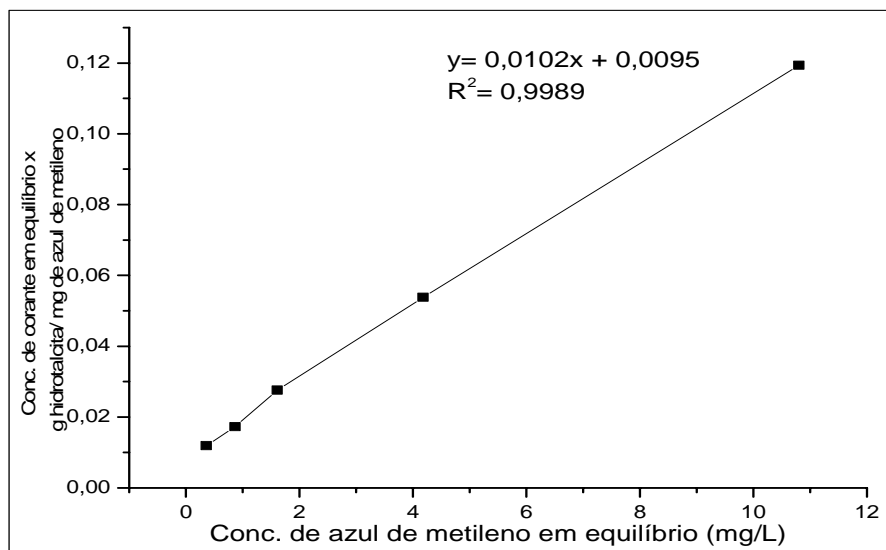
Anexo 2: Adequação da curva de adsorção de Cr(VI) ao modelo de Langmuir



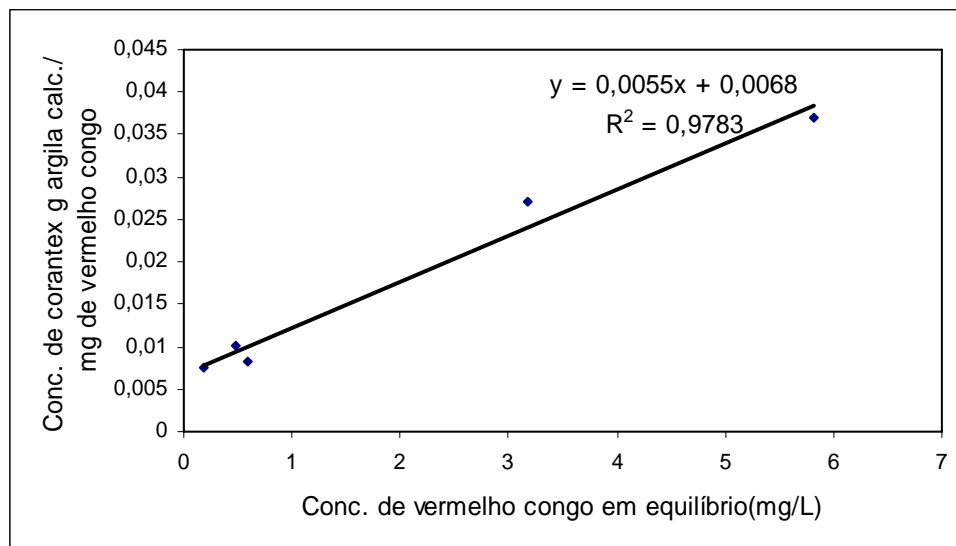
Adequação da curva de adsorção de Cr(VI) ao modelo de Freundlich



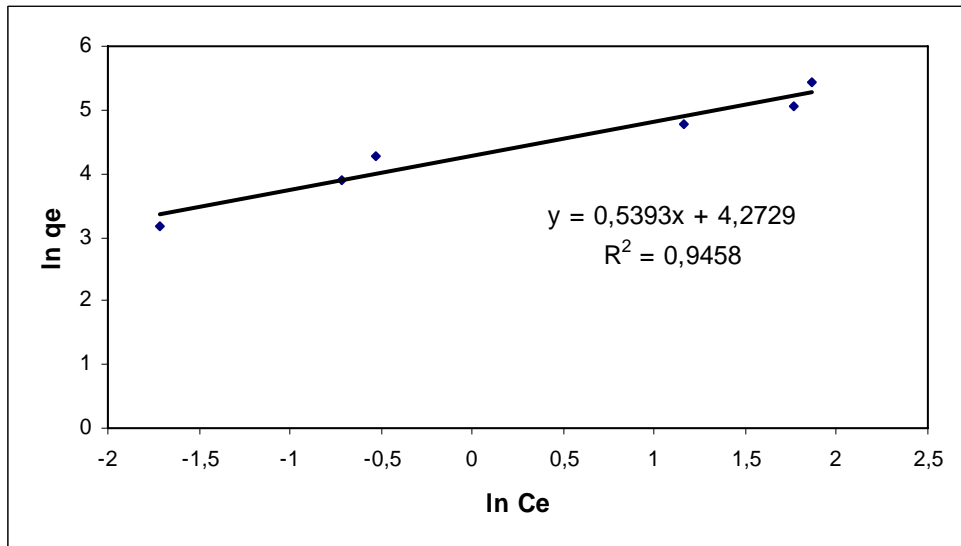
Anexo 3: Adequação da curva de adsorção do azul de metileno ao modelo de Langmuir



Anexo 4: Adequação da curva de adsorção do vermelho congo e argila calcinada ao modelo de Langmuir



Adequação da curva de adsorção do vermelho congo e argila calcinada ao modelo de Freundlich



Adequação da curva de adsorção do vermelho congo e hidrotalcita ao modelo de Freundlich

