



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

NAIARA MIOTTO

**HIDROTALCITA HIDROFÓBICA E MAGNÉTICA APLICADA
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS**

**FLORIANÓPOLIS
2013**

Naiara Miotto

**HIDROTALCITA HIDROFÓBICA E MAGNÉTICA APLICADA
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina F. P. M. Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago

**Florianópolis
2013**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária a UFSC.

Miotto, Naiara

Hidrotalcita hidrofóbica e magnética aplicada no tratamento de efluentes oleosos / Naiara Miotto ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; co-orientador, Rogério Marcos Dallago . - Florianópolis, SC, 2013.

86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Hidrotalcita . 3. Partículas Magnéticas. 4. Efluente Oleoso. 5. Adsorção. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Dallago , Rogério Marcos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Hidrotalcita hidrofóbica e magnética aplicada no tratamento de efluentes oleosos

Por

Naiara Miotto

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof.^a. Dr.^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
orientadora

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof. Dr. José Luciano Soares

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Florianópolis, 27 de setembro de 2013

Dedico este trabalho à Deus,
e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela vida, pela oportunidade de ter realizado este mestrado e pela força nos momentos difíceis.

Aos meus pais Sérgio e Maira, a minha irmã Priscila e ao meu noivo Douglas pelo amor, carinho e incentivo que recebo em todos os momentos.

A minha orientadora, Prof^a. Dra. Regina F. P. M. Moreira, por toda sua ajuda, ensinamentos e por me acolher como orientanda.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Rogério M. Dallago, por sua disposição em me ajudar, pelo incentivo e dedicação no decorrer do trabalho.

A bolsista de iniciação científica Mariele, pelo auxílio na realização da parte experimental.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realização deste mestrado.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) do tipo hidrotalcita com características hidrofóbicas e magnéticas para remoção de poluentes orgânicos. As hidrotalcitas com razão molar Mg:Al de 3:1, foram preparadas pelo do método de coprecipitação contendo dodecilsulfato de sódio (SDS) como ânion interlamelar e partículas magnéticas de Fe_3O_4 . As partículas magnéticas empregadas na síntese foram previamente preparadas pelo método solvotermal. As hidrotalcitas foram caracterizadas por difração de raios X, isotermas de adsorção de nitrogênio e análise termogravimétrica. Os resultados de raio X, pelo do cálculo dos espaçamentos basais, mostraram que o SDS foi intercalado na hidrotalcita, e a variação da quantidade de SDS na síntese conduziu a diferentes arranjos das moléculas SDS nos espaços interlamelares. O processo de síntese das partículas magnéticas demonstrou sofrer interferência da temperatura e do tempo empregados. As partículas magnéticas foram incorporadas nas hidrotalcitas sem interferir nas suas estruturas e hidrofobicidades. Quando submetidas a teste de hidrofobicidade as hidrotalcitas hidrofóbicas (HDL-SDS) e hidrofóbicas e magnéticas (HDL-MSDS) mostraram afinidade pela fase orgânica comprovando que a propriedade hidrofílica da hidrotalcita foi modificada para hidrofóbica. A capacidade de adsorção de compostos orgânicos foi avaliada para o corante azul de metileno e para um efluente sintético oleoso. Para o corante azul de metileno e o efluente oleoso, a HDL hidrofóbica apresentou maior capacidade de remoção em relação a HDL padrão (com ânion carbonato). Para o corante azul de metileno a magnetização da HDL hidrofóbica conduziu a uma diminuição de sua capacidade adsorptiva. Os adsorventes hidrofóbicos (HDL-SDS e MSDS) apresentaram elevada capacidade de adsorção para o efluente oleoso, indicadas pelas elevadas remoções de carbono orgânico total (COT) e turbidez. A cinética de adsorção para o azul de metileno e o efluente oleoso se ajustaram melhor aos modelos de pseudo primeira e segunda ordem, respectivamente. As isotermas de adsorção para ambos poluentes se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. Para a resposta COT observam-se capacidades de adsorção calculadas de 588,2 mg.g^{-1} para a HDL-SDS e 625,0 mg.g^{-1} para a HDL-MSDS. A maior remoção para a HDL-MSDS sugere um efeito positivo do óxido de ferro para este adsorvente.

Palavras-chave: hidrotalcita, dodecilsulfato de sódio, partículas magnéticas, adsorção, efluente oleoso.

ABSTRACT

In this work layered double hydroxides (LDHs) were synthesized. The LDH are of the type hydrotalcite with hydrophobic and magnetic characteristics for the removal of oily effluent. The hydrotalcites with a molar ratio of Mg / Al 3:1 were prepared by the coprecipitation method containing sodium dodecyl sulfate (SDS) as the interlamellar anion and Fe₃O₄ magnetic particles. The magnetic particles employed in the synthesis were previously prepared by the solvothermal method. The hydrotalcites were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption and isotherms and thermogravimetric analysis. The results of X-ray through the calculation the basal spacings showed that SDS was intercalated into the hydrotalcite and the variation in the amount of SDS resulted in synthesis of different arrangements of SDS molecules in the interlamellar space. The synthesis process of the magnetic particles has demonstrated to suffer interference from temperature and time employed. The magnetic particles were incorporated into the hydrotalcite without interfering in their structures either in its hydrophobicity. When tested for the hydrophobicity, hydrophobic hydrotalcite (LDH-SDS) and hydrophobic and magnetic (LDH-MSDS) showed affinity for the organic phase, confirming that hydrophilic property of hydrotalcites were modified to hydrophobic. The adsorption of organic compounds was evaluated for methylene blue and for an oily effluent. For methylene blue dye and the oily effluent, hydrophobic LDH showed higher removal capacity compared with standard LDH (with carbonate anion). The magnetization of hydrophobic LDH led to a decrease in the adsorption capacity of methylene blue dye. The hydrophobic adsorbents (LDH-SDS and LDH -MSDS) showed high adsorption capacity for oily effluent, indicated by the high removals of total organic carbon (TOC) and turbidity. The kinetics of adsorption of methylene blue and oily effluent were best fitted to pseudo first and second order models, respectively. The adsorption isotherms for both pollutants were best fitted to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity calculated for TOC was 588.2 mg g⁻¹ for HDL-SDS and 625.0 mg.g⁻¹ for HDL-MSDS. The highest removal to HDL-MSDS suggests a positive effect of iron oxide for this adsorbent.

Keywords: hydrotalcite, sodium dodecylsulfate, magnetic particles, adsorption, oily effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema tridimensional da estrutura dos HDLs.	23
Figura 2. Esquema do arranjo de moléculas de dodecilsulfato intercaladas em HDLs.	26
Figura 3. Representação das sínteses de hidrotalcitas realizadas.	33
Figura 4. Esquema da síntese da hidrotalcita pelo método de coprecipitação.	34
Figura 5. Representação da estrutura molecular do dodecilsulfato de sódio.	34
Figura 6. Estrutura molecular da molécula de azul de metileno.	37
Figura 7. Difratoograma de raios X das hidrotalcitas sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecil sulfato de sódio.	39
Figura 8. Esquema do arranjo das moléculas de SDS no espaço interlamelar de hidrotalcitas.	41
Figura 9. Curva da análise termogravimétrica para a hidrotalcita HDL-C.	42
Figura 10. Curva da análise termogravimétrica para as hidrotalcitas hidrofóbicas: (a) HDL-SDS1, (b) HDL-SDS2 e (c) HDL-SDS3.	43
Figura 11. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K sobre, (a) HDL-C; (b) HDL-SDS2.	46
Figura 12. Teste de hidrofobicidade: (a) HDL-C; (b) HDL-SDS2.	47
Figura 13. Difratoogramas de raios X das partículas das magnéticas sintetizadas.	48
Figura 14. Teste de magnetização das partículas de ferro sintetizadas: (a) Fe (1), (b) Fe (2), (c) Fe (3) e (d) observação da coloração das amostras.	48
Figura 15. Difratoograma de raios X das hidrotalcitas sintetizadas (HDL-C e HDL-SDS) com Fe ₃ O ₄	50
Figura 16. Curva da análise termogravimétrica para as hidrotalcitas: (a) HDL-M e (b) HDL-MSDS.	51
Figura 17. Teste de magnetização mediante exposição da amostra a um ímã magnético.	52
Figura 18. Teste de hidrofobicidade: (a) HDL-M; (b) HDL – MSDS. ...	52
Figura 19. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K sobre, (a) HDL-M; (b) HDL-MSDS.	53
Figura 20. Cinética de adsorção de azul de metileno em HDL. Condições experimentais: [HDL] = 2g.L ⁻¹ ; [pH] = 6,3; [AM] = 20 mg.L ⁻¹	55
Figura 21. Efeito do pH sobre a capacidade adsorptiva da HDL-SDS para o corante azul de metileno. Condições experimentais: [HDL-SDS] =	

1g.L ⁻¹ , [AM] = 100 mg.L ⁻¹ , tempo de contato de 60 min. [♦ q (mg.g ⁻¹); ■ pH final].....	56
Figura 22. Cinética de adsorção de azul de metileno em HDLs hidrofóbicas. Condições experimentais: [HDL] = 1g.L ⁻¹ ; [pH] = 6,3; [AM] = 100 mg.L ⁻¹	58
Figura 23. Cinética de remoção da corante Azul de Metileno pelas hidrotacitas hidrofóbica (HDL-SDS) e hidrofóbica magnética (HDL-SDS-M) ajustadas aos modelos de (a) 1 ^a e (b) 2 ^a pseudo ordem.	59
Figura 24. Isotermas de adsorção do corante azul de metileno obtidas para as HDLs hidrofóbicas. Condições experimentais: 25°C; [HDL] = 2g.L ⁻¹ ; [óleo] = 0,3% (v/v), pH = 7,6.....	61
Figura 25. Cinética de adsorção do efluente sintético oleoso em HDLs hidrofóbicas acompanhada pela remoção de COT. Condições experimentais: [HDL] = 2 g.L ⁻¹ ; [pH] = 7,6; [ESO] = 0,3 % (v/v).	63
Figura 26. Cinética de adsorção do efluente sintético oleoso em HDLs hidrofóbicas acompanhada pela remoção da turbidez. Condições experimentais: [HDL] = 2 g.L ⁻¹ ; [pH] = 7,6; [ESO] = 0,3 % (v/v).	64
Figura 27. Isotermas de adsorção de efluente oleoso obtidas para as HDLs hidrofóbicas, acompanhada pela remoção de COT. Condições experimentais: 25°C; [HDL] = 2g.L ⁻¹ ; [óleo] = 0,3% (v/v), pH = 7,6. .	66
Figura 28. Isotermas de adsorção de efluente oleoso obtidas para as HDLs hidrofóbicas, acompanhada pela remoção da turbidez. Condições experimentais: 25°C; [HDL] = 2g.L ⁻¹ ; [óleo] = 0,3% (v/v), pH = 7,6. .	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração de óleos e graxas em efluentes industriais.	18
Tabela 2. Processo de remoção de óleo de resíduos oleosos.	19
Tabela 3. Valor dos espaçamentos basais (Å) em HDLs com diferentes ânions.	24
Tabela 4. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L	31
Tabela 5. Condições empregadas nas sínteses de Fe_3O_4	35
Tabela 6. Espaçamentos basais (Å) obtidos para as HDLs sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecilsulfato de sódio.	40
Tabela 7. Área Superficial Específica das amostras sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecil sulfato de sódio.	45
Tabela 8. Área Superficial Específica das amostras sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecilsulfato de sódio.	53
Tabela 9. Valores referentes às constantes de velocidade k_1 , k_2 e de q_e para as amostras de HDL hidrofóbica e hidrofóbica magnética referente ao ajuste das cinéticas de adsorção aos modelos de pseudo 1ª e 2ª ordem.	60
Tabela 10. Parâmetros de ajuste da adsorção da solução aquosa do corante azul de metileno sobre HDLs aos modelos de Langmuir e Freundlich.	61
Tabela 11. Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção de efluente oleoso sobre as hidrotalcitas sintetizadas para o modelo de pseudo 1ª ordem.	65
Tabela 12. Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção de efluente oleoso sobre as hidrotalcitas sintetizadas para o modelo de pseudo 2ª ordem.	65
Tabela 13. Parâmetros de ajuste da adsorção de COT aos modelos de Langmuir e Freundlich.	67
Tabela 14. Parâmetros de ajuste da adsorção de Turbidez aos modelos de Langmuir e Freundlich.	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO ÓLEO	17
3.1.1 Atividades industriais geradoras de efluente oleoso.....	17
3.1.2 Métodos de tratamentos convencionais para efluentes oleosos....	19
3.2 ADSORVENTES HIDROFÓBICOS	22
3.2.1. Hidróxidos Duplos Lamelares	22
3.2.2 Hidrotalcita Hidrofóbica	25
3.3 ADSORVENTES MAGNÉTICOS	26
3.3. 1 Hidrotalcita Magnética.....	27
3.4 ADSORÇÃO	28
3.4.1 Cinética de Adsorção.....	29
3.4.2 Isotermas de Adsorção	30
3.4.3 Energia Livre de Gibbs.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 SÍNTESE DA HIDROTALCITA	33
4.1.1 Síntese da hidrotalcita com ânion carbonato (HDL-C)	33
4.1.2 Síntese da hidrotalcita hidrofóbica (HDL-SDS).....	34
4.1.5 Síntese da hidrotalcita hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) ...	35
4.2 CARACTERIZAÇÃO	36
4.2.1 Difração de raios X	36
4.2.3 Análise Termogravimétrica	36
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	37
4.3.1 Azul de Metileno	37
4.3.2 Efluente Oleoso	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 HIDROTALCITA NATURAL E HIDROFÓBICA	39
5.2 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	47
5.3 HIDROTALCITA MAGNÉTICA E HIDROFÓBICA- MAGNÉTICA.....	49
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO PARA AZUL DE METILENO	54
5.3.1 Ensaio de adsorção para HDLs padrão (HDL-C) e hidrofóbica (HDL-SDS)	54
5.3.2 Cinética de adsorção.....	57
5.3.3 Isotermas de Adsorção	60
5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO OLEOSO	62

5.4.1 Cinética de adsorção	62
5.4.2 Isotermas de Adsorção	66
6 CONCLUSÕES	69
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para o desenvolvimento de praticamente todas as atividades realizadas pelo homem sejam elas urbanas, industriais ou agropecuárias. A preocupação com a preservação deste recurso natural tem levado a uma crescente exigência da legislação ambiental, que vem estabelecendo padrões cada vez mais rigorosos para o lançamento de efluentes, buscando evitar a contaminação dos recursos hídricos.

Dentre a variedade de contaminantes da água, estão as substâncias orgânicas das quais fazem partes os óleos. A ocorrência de água residual contaminada com óleo é comum nas indústrias, como refinarias de petróleo, processamento de alimentos, plantas de processos químicos, processamento de metais, dentre outros.

Os efluentes oleosos são caracterizados por uma composição complexa, podem conter óleo (mineral, vegetal ou sintético), ácidos graxos, agentes emulsionantes, inibidores de corrosão, bactericidas e outros produtos químicos (GRYTA et al., 2001). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes oleosos, tais como a separação, coagulação química e flotação, apresentam uma baixa eficiência na remoção dos óleos, e frequentemente não alcançam os padrões de lançamento de efluentes da legislação. Esta desvantagem dos métodos convencionais, juntamente com as rigorosas regulamentações ambientais, tem promovido o desenvolvimento de novas técnicas e métodos para tratamento destas águas residuais (ZHOU et al., 2008).

A adsorção apresenta-se como um processo alternativo para o tratamento destes efluentes. Visando melhorar a eficiência deste processo, muitas pesquisas têm estudado a modificação química de adsorventes, através da adição de grupos funcionais sobre a matriz do adsorvente para se obter maior seletividade pelo adsorbato.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são uma classe de argilas aniônicas que podem ser obtidas naturalmente ou sinteticamente. Apresentam uma elevada área superficial e capacidade de troca aniônica, sendo muito utilizados como adsorventes de contaminantes aniônicos. Através da síntese deste material é possível realizar ajustes na composição deste permitindo alterações de algumas propriedades para finalidade a qual se deseja (CREPALDI e VALIM, 1998).

Dentro deste contexto o presente trabalho busca preparar hidrotalcitas com propriedade hidrofóbica e magnética e aplicá-las como adsorvente para remoção de óleo mineral em um efluente oleoso sintético.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar e aplicar hidróxidos duplos lamelares com propriedades hidrofóbicas e magnéticas para tratamento de efluentes oleoso, proveniente de óleos minerais empregados em processos de usinagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidrotalcitas com propriedades hidrofóbicas e magnéticas, utilizando o dodecilsulfato de sódio como ânion intercalador e partículas magnéticas de Fe_3O_4 .
- Sintetizar partículas magnéticas empregadas na síntese das hidrotalcitas magnéticas.
- Determinar as características físicas e químicas das hidrotalcitas hidrofóbicas e magnéticas.
- Avaliar a capacidade adsortiva das hidrotalcitas sintetizadas para remoção do corante azul de metileno (empregado como molécula modelo) e para remoção de efluente sintético oleoso.
- Determinar os parâmetros cinéticos de adsorção das hidrotalcitas sintetizadas para o tratamento do efluente líquido oleoso e para o azul de metileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. 1 EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO ÓLEO

Os efluentes oleosos são considerados um dos principais poluentes do meio aquático e causam um problema ecológico em todo o mundo (GRYTA et al., 2001). Quando as águas residuais oleosas são lançadas no meio ambiente aquático, formam um filme insolúvel na superfície da água, prejudicando a aeração e iluminação natural dos cursos d'água, produzindo efeitos nocivos na fauna e flora aquática. Mesmo em concentrações muito baixas, os resíduos oleosos são tóxicos para os microrganismos responsáveis pela biodegradação e até mesmo trazem perigo a saúde humana através da biomagnificação (ZHOU et al., 2008).

As substâncias oleosas normalmente encontradas em águas são gorduras, lubrificantes, fluidos de corte, hidrocarbonetos pesados como alcatrão, graxa, óleos brutos, óleo diesel e hidrocarbonetos leves como querosene, combustível de aviação e gasolina (MYSORE et al., 2005).

3.1.1 Atividades industriais geradoras de efluente oleoso

As indústrias de aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímica, bem como as que trabalham com acabamento de metais apresentam um alto teor de óleos e graxas em seus efluentes (CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998). Destas as três principais geradoras de efluentes oleosos são as refinarias de petróleo, as indústrias de fabricação e usinagem de metais e as indústrias de processamento de alimentos. Outra fonte de geração de águas residuais oleosas são os efluentes domésticos, cuja contaminação provém principalmente de resíduos de cozinha, contendo lipídios derivados de óleos vegetais e gorduras animais (MYSORE et al., 2005).

A Tabela 1 apresenta valores da concentração média de óleos e graxas encontrados em indústrias, os quais normalmente são muito elevados.

Tabela 1. Concentração de óleos e graxas em efluentes industriais.

Indústrias	Concentração de Óleo (mg/L)
Laminação de Aço	
Laminação à Quente	20
Laminação à Frio	700
Laminação à Frio – Fluido de resfriamento	2.088 - 48.742
Alumínio	5.000 – 50.000
Produção de latas	200.000
Processamento de Alimentos	3830
Processamento de Alimentos (peixes)	520 – 13.700
Processamento de carcaças animais	14 – 3.551
Lã	1.605 – 12.260
Curtimento	40.200
Acabamento de Metais	4.000 – 6.000
Refinaria de Petróleo	10 – 3.200

Fonte: Cheryan e Rajagopalan (1998).

Conforme a resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357/05 válida para todo território nacional brasileiro, a concentração máxima permitida para óleos minerais é 20 mg/L e para óleos vegetais e gorduras animais é 50 mg/L. Sendo portanto necessário um sistema de tratamento eficiente para reduzir as concentrações apresentadas na Tabela 1 e atender os padrões previstos na legislação.

O óleo encontrado nestes efluentes industriais seja de origem vegetal, animal ou mineral geralmente é classificado em quatro categorias, de acordo com sua forma física:

- *Óleo livre*: apresenta gotas com tamanho maior que 150 µm; como característica flutam rapidamente para a superfície em condições calmas.
- *Disperso*: pequenas gotículas com diâmetro entre 20 e 150 µm, são

estabilizadas eletrostaticamente (por suas cargas elétricas) sem a presença de surfactantes.

- *Emulsificado*: gotículas com tamanho menor que 20 μm , são estabilizadas pela presença de agentes emulsificantes (surfactantes) na interface água – óleo, formando uma emulsão muito estável.
- *Dissolvido*: apresenta gotículas com diâmetro menor que 5 μm , encontra-se dissolvido quimicamente ou disperso nas pequenas gotículas.

3.1.2 Métodos de tratamentos convencionais para efluentes oleosos

O tratamento de efluentes oleosos pode ser realizado através do emprego de diferentes métodos, sendo o grau de remoção de óleo dependente da natureza física e do tamanho das gotas de óleo. A Tabela 2 apresenta os tratamentos propostos pela literatura para a remoção de óleo em efluentes industriais.

Tabela 2. Processo de remoção de óleo de resíduos oleosos.

Resíduo Oleoso	Processo de Remoção
Óleo Livre	Separação mecânica, centrifugação, hidrociclones
Emulsificado	Separação por membranas (ultrafiltração, osmose reversa) Evaporação a vácuo Tratamento químico (coagulação e floculação) Flotação Filtração/ adsorção Métodos elétricos: eletrocoalescência, eletroflotação, eletrocoagulação
Óleo dissolvido e aditivos	Evaporação a vácuo Destilação Reatores de membrana Tratamento biológico

Fonte: Benito et al. (2010).

De acordo com Gryta et al. (2001) a maioria dos efluentes oleosos encontram-se na forma de uma emulsão de óleo na água (O/A), e os processos tradicionalmente e frequentemente aplicados no tratamento deste tipo de efluente são o tratamento químico, a flotação por ar dissolvido, a separação por membranas e a filtração:

Tratamento Químico

O tratamento químico através da coagulação e floculação é um método comumente aplicado para tratar efluentes com óleo emulsificado. O processo de coagulação separa o óleo e a água pela da desestabilização da emulsão e agregação das gotas de óleo em flocos, os quais são removidos por meios convencionais de separação, como a sedimentação ou a flotação (CAÑIZARES et al., 2008).

No processo de desestabilização química, são adicionados agentes coagulantes, como os sais de ferro (Fe^{3+}) e alumínio (Al^{3+}). Estes coagulantes promovem a quebra da emulsão devido à redução das cargas superficiais, em decorrência da neutralização de cargas negativas das gotas de óleo, até o ponto em que as gotículas, previamente estabilizadas pela repulsão eletrostática, se aproximem o suficiente para que as forças de Van der Waals as mantenham próximas e agregadas (CAÑIZARES et al., 2008; HEMPOONSERT, TANSE e LAHA, 2010). Para facilitar a remoção por sedimentação ou flotação, na sequência são adicionados floculantes de alta massa molar, que auxiliam na aglomeração dos flocos (CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998).

Flotação por ar dissolvido

No processo de flotação por ar dissolvido, o óleo é separado da água através da injeção de ar no sistema. As bolhas de ar ascendentes no líquido removem as partículas oleosas em suspensão. Porém, primeiramente é necessária a adição de compostos químicos para quebrar a emulsão. A água supersaturada com ar é forçada a passar por um pequeno orifício durante a descompressão, liberando pequenas bolhas de ar (microbolhas entre 30 a 100 μ m de diâmetro) que aderem na superfície das gotas de óleo flotando-as até a superfície, onde então são removidas (RUBIO, SOUZA e SMITH, 2002).

Separação por membranas

Processos com uso de membranas como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e a osmose reversa são muito aplicados no tratamento de efluentes oleosos. As membranas separam o óleo da água

por meio de uma separação física por diferença de pressão; a membrana funciona como uma peneira separando as moléculas maiores (óleos e graxas) das menores (água)(CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998).

Este processo apresenta uma alta eficiência na remoção de óleo, gerando um efluente final com baixa demanda química de oxigênio (D.Q.O.), e apresenta a vantagem de não ser necessária a adição de produtos químicos no processo (BENITO et al., 2010).

Filtração

A filtração é usada tanto para separação de óleo livre como de óleo emulsionado. O efluente oleoso passa através de um leito filtrante de material granular que adsorve as gotas de óleo (leito profundo de filtração) ou aumenta a coalescência da gota. O mecanismo de remoção envolve filtração direta, a qual é baseada no tamanho das gotas, indução da coalescência, a qual promove o aumento das gotas de óleo, e a adsorção do óleo no material de filtragem (COCA-PRADOS e GUTIÉRREZ-CERVELLO, 2009).

As variáveis de operação que determinam o desempenho do processo são: as propriedades do meio filtrante (porosidade, granulometria, composição), a vazão de alimentação, a concentração de óleo e a perda de pressão no meio filtrante. Em geral a eficiência do processo aumenta com a diminuição do tamanho da partícula do leito granular e também com a diminuição da vazão de alimentação, permitindo maior tempo de contato entre o material filtrante e o efluente. Os materiais já usados como meios filtrantes granulares incluem carvão ativado, argilas, areia, fibra de vidro, amberlite e mais recentemente, alguns materiais modificados quimicamente, a fim de melhorar a capacidade de adsorção e a seletividade para determinados compostos orgânicos, como argilas organofílicas, sílicas modificadas, zeólitas entre outros (MYSORE et al., 2005).

3.2 ADSORVENTES HIDROFÓBICOS

Para uma remoção eficiente de óleos em efluentes é necessário observar a natureza da superfície do adsorvente, pois é indispensável que este apresente afinidade pelo adsorbato. Neste caso de efluentes oleosos, é vantajoso o uso de adsorventes hidrofóbicos.

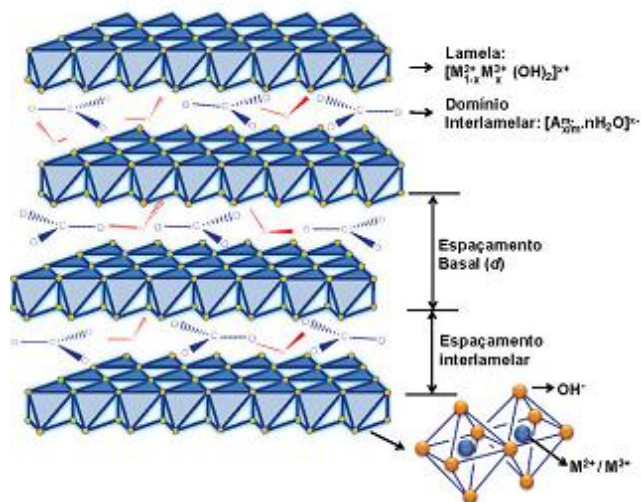
Alguns materiais já apresentam superfície com natureza hidrofóbica. Porém, muitos adsorventes não apresentam esta característica, mas podem ser modificados pela adição de grupos funcionais sobre a matriz do adsorvente, alterando a composição química da superfície e suas propriedades (ZHOU et al., 2008).

3.2.1. Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) possuem estrutura de lamelas carregadas positivamente pela presença de cátions metálicos e o espaço interlamelar é ocupado por ânions e moléculas de água. Por isso o termo “argilas aniônicas” também é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas (CREPALDI e VALIM, 1998).

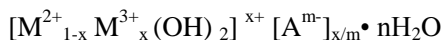
A estrutura deste material é derivada da brucita ($Mg(OH)_2$), na qual os átomos de magnésio divalentes são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila. As unidades octaédricas compartilham os vértices, formando uma lâmina neutra bidimensional infinita. Com a substituição dos cátions divalentes por trivalentes, é gerada uma carga positiva que é compensada pelos ânions (PERGHER, DETONI e MIGNONI, 2005). Um esquema da estrutura de HDLs é representado na Figura 1.

Figura 1. Esquema tridimensional da estrutura dos HDLs.



Fonte: Cunha et al. (2010).

A composição geral destes compostos pode ser representada pela fórmula geral (CREPALDI; VALIM, 1998):



Onde A^{m-} representa o ânion de carga negativa m e M^{2+} e M^{3+} representam os metais di e trivalentes, respectivamente.

Através da fórmula geral, podem-se prever infinitas combinações de cátions que podem originar HDLs. Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos já têm sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes empregados na preparação dos HDLs podem ser: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga.

Diferentes ânions podem ser intercalados por meio da síntese direta, ou de forma indireta, mediante troca iônica. A literatura reporta que inúmeras espécies aniônicas podem ser intercaladas, como os haletos, oxo-ânions, ânions complexos, polioxo-metalatos e ânions orgânicos. Não há restrição à natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva das lamelas, mas a preparação de materiais puros ou cristalinos nem sempre é fácil. Como exemplo, tem sido reportado que a preparação de HDLs contendo ânions diferentes do carbonato é difícil,

uma vez que quase não se consegue evitar a contaminação da solução aquosa com o CO_2 presente na atmosfera (CAVANI e VACCARI, 1991; (CREPALDI e VALIM, 1998).

Um fator de grande importância a ser observado na síntese de HDLs é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL se formará. Alguns ânions foram classificados em ordem comparativa de seletividade e de capacidade de estabilização da estrutura lamelar: para os ânions monovalentes $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ e para os ânions divalentes $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Os ânions divalentes estabilizam muito mais facilmente a estrutura que os monovalentes, sendo o carbonato o mais estável entre os ânions divalentes (VACCARI, 1998).

A natureza e distribuição dos ânions intercalados influenciam no espaçamento basal entre as lamelas, apresentando alterações de valores em função da posição dos ânions e do tamanho das moléculas. A Tabela 3 apresenta valores do espaçamento basal para hidrotalcitas intercaladas com diferentes ânions.

Tabela 3. Valor dos espaçamentos basais (Å) em HDLs com diferentes ânions.

Ânion	D (Å)
OH^-	7,55
$(\text{CO}_3)^{2-}$	7,65
F^-	7,66
Cl^-	7,86
Br^-	7,9
$(\text{NO}_3)^-$	8,79
$(\text{SO}_4)^{2-}$	8,58

Fonte: Cavani e Vaccari (1991).

Devido às suas propriedades, como elevada capacidade de troca aniônica e a área superficial, as HDLs apresentam um bom desempenho como adsorventes e trocadores aniônicos para remoção de compostos orgânicos e/ou inorgânicos, bem como resíduos nucleares aniônicos em águas contaminadas (ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2011).

Dentre os hidróxidos duplos lamelares, as hidrotalcitas contendo o ânion carbonato intercalado entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, tem sido amplamente estudadas pela literatura, principalmente em função da facilidade de sua preparação e do baixo custo envolvido (VACARRI, 1998). Neste contexto, esta será empregada como base de estudo desta dissertação.

3.2.2 Hidrotalcita Hidrofóbica

Devido à característica hidrofílica da estrutura inorgânica da hidrotalcita, esta tem uma baixa afinidade na adsorção de compostos orgânicos não iônicos presentes em águas. Porém, por meio da intercalação de ânions orgânicos no espaço interlamelar, pode-se conduzir a uma mudança na natureza de sua superfície, passando de hidrofílica para hidrofóbica, permitindo assim a adsorção de moléculas orgânicas não iônicas ou de baixa polaridade (BRUNA et al., 2006; ZHAO e NAGY.2004)

A literatura reporta diferentes espécies orgânicas ou organometálicas contendo grupos aniônicos (carboxilatos, fosfonatos, sulfonatos) em sua estrutura, bem como biomoléculas com grupos ionizáveis que pode ser intercaladas na estrutura das hidrotalcitas.

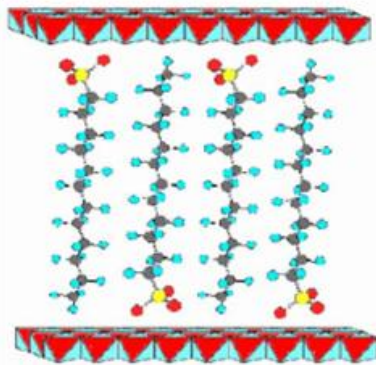
Existe uma variedade de aplicações potenciais para HDLs hidrofóbicos ou também chamados organo HDLs (COSTANTINO et al., 2009). Entre elas destacam-se a remoção de poluentes orgânicos da água, como corantes usados pela indústria têxtil (BOURAADA et al. 2008), herbicidas (ZAGHOANE-BOUDIAF et.al, 2011), fenóis e seus derivados (ZÜMREOGLU-KARAN e AY, 2011),

A alteração da superfície hidrofílica da hidrotalcita pode ser conduzida por dois métodos distintos: a troca iônica e a intercalação *in situ* durante a síntese. O procedimento de troca iônica consiste em manter a hidrotalcita já sintetizada em contato com uma solução contendo o ânion orgânico (a ser intercalado) por um determinado tempo. Na intercalação *in situ*, o ânion orgânico, a ser intercalado, é agregado ao meio reacional na etapa da síntese. Para tanto emprega-se uma solução deste, que substitui ânions inorgânicos empregados na síntese tradicional.

A incorporação das moléculas orgânicas na estrutura da hidrotalcita, além de tornar sua superfície mais hidrofóbica, proporciona um aumento do espaço interlamelar, uma vez que os ânions orgânicos geralmente são maiores que os inorgânicos, permitindo assim uma maior

acessibilidade na região interlamelar e com isso uma maior adsorção de moléculas orgânicas (WANG et al., 2005). A Figura 2 representa esquematicamente o arranjo de uma molécula de surfactante na estrutura da hidrotalcita.

Figura 2. Esquema do arranjo de moléculas de dodecilsulfonato intercaladas em HDLs.



Fonte: Wang et al (2005).

3.3 ADSORVENTES MAGNÉTICOS

O primeiro relato do emprego da separação magnética foi de William Fullarton, em 1792, onde é descrito a separação de minerais de ferro mediante o emprego de um ímã. Desde então, várias aplicações para o uso de campos magnéticos têm sido descritas na literatura. Na separação magnética, um campo magnético é utilizado como força principal para o isolamento, a separação e análise de diferentes tipos de moléculas (AGUILAR-ARTEAGA, RODRIGUEZ e BARRAD, 2010).

Nos últimos anos, o emprego de sólidos magnéticos modificados com diferentes grupos funcionais em sua superfície tem sido aplicado para a retenção e isolamento de compostos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo: íons metálicos, metais pesados, anti-inflamatórios, antibióticos, analgésicos, pesticidas, inseticidas, corantes, surfactantes, substâncias cancerígenas e compostos fenólicos (AGUILAR-ARTEAGA, RODRIGUEZ e BARRAD, 2010).

Os adsorventes magnéticos apresentam uma fase sólida magnética, geralmente consistindo de minerais de ferro e óxidos de ferro

magnéticos, como a magnetita (Fe_3O_4). Esta característica magnética facilita sua remoção do meio reacional após decorrida a etapa de adsorção do analito desejado, mediante o emprego de um campo magnético externo.

As partículas magnéticas usadas nesses adsorventes geralmente apresentam propriedades paramagnéticas, ou seja, exibem magnetização apenas quando na presença de um campo externo. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações dos momentos magnéticos atômicos são aleatórias, de maneira que o material não possui magnetização (CALLISTER, 1991). Esta é uma característica importante, pois impede a atração magnética entre as partículas do adsorvente durante o processo adsorptivo, proporcionando uma distribuição/dispersão mais homogênea do adsorvente no meio, ampliando assim sua área de contato. Porém, a aplicação de um campo magnético externo é indispensável no momento da separação magnética.

A literatura reporta vários adsorventes magnéticos incorporados com minerais de ferro ou óxidos de ferro, como zeólitas (OLIVEIRA et al, 2004; BERCOFF et al., 2009), argilas (OLIVEIRA et al., 2003), sílicas (ATIA, DONIA e AL-AMRANI, 2009; CHANG et al, 2011), hidrotalcitas (CONCEIÇÃO et al., 2007; TOLEDO et al., 2011), quitosana (YAMAURA, HORITA e ODA, 2008), carvão (MINGSHUN et al, 2010) e outros.

Quando utilizados em processos de tratamento de efluentes contaminados, estes adsorventes magnéticos combinam a separação química com a separação magnética, dispensando o uso de sistema de filtração ou centrifugação, normalmente utilizados na etapa separação sólido-líquido. Outras vantagens dos adsorventes magnéticos são o seu custo relativamente baixo, sua velocidade de separação e sua fácil aplicação.

3.3. 1 Hidrotalcita Magnética

As hidrotalcitas com propriedades magnéticas normalmente são preparadas mediante a incorporação das partículas magnéticas na estrutura do sólido. Para tanto dois métodos são comumente utilizados: o primeiro deles, descrito por Conceição et al. (2007) e Toledo et al. (2011), as hidrotalcitas magnéticas são preparadas a partir de uma suspensão de hidrotalcita em uma solução de sais de ferro (FeCl_3 e FeSO_4), seguido da adição de uma solução de hidróxido de sódio, necessária para precipitar os óxidos de ferro na superfície do HDL.

No segundo método de síntese as partículas magnéticas são introduzidas durante a síntese, dispersas nas soluções dos cátions ou no agente precipitante. Zhang et al. (2005) e Chen et al. (2012) prepararam HDLs magnéticos, adicionando as partículas magnéticas de ferro nas soluções contendo os metais. Wang et al. (2010), por sua vez, introduziram as partículas na solução com os agentes precipitantes. Em ambos os casos ocorreu a incorporação das partículas e formação da estrutura da hidrotalcita com propriedades magnéticas. Outra metodologia recentemente descrita pela literatura baseia-se no revestimento de núcleos magnéticos com HDLs (AY, KONUK e ZÜMREOGLU-KARAN, 2011; CHEN et al., 2012).

Depois de magnetizadas, as HDLs magnéticas podem ser aplicadas na remoção de metais, como arsênio (TOLEDO et al., 2011) e cromo (TOLEDO et al., 2013), corantes (CONCEIÇÃO et al. 2007); para degradação fotocatalítica de corantes (CHEN et al. 2012) e também para a intercalação de fármacos visando aplicações biomédicas (AY, KONUK e ZÜMREOGLU-KARAN, 2011).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um processo em que há transferência de um determinado elemento ou substância de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (BANSAL e GOYAL, 2005). A transferência decorre das forças desbalanceadas na superfície do adsorvente, procedentes do excesso de energia (energia interfacial) dos átomos superficiais, quando comparados aos átomos do interior do sólido. Essas forças podem atrair as moléculas da fase fluida para a zona interfacial, a fim de satisfazer as forças não compensadas da superfície (BERNAL, 2012; PASHLEY e KARAMAN, 2004). Dependendo do tipo de ligação envolvida para manter as moléculas na superfície do sólido a adsorção pode ser classificada como química ou física.

Na adsorção física, ou fisissorção, não há troca de elétrons. O processo adsorptivo ocorre devido à ação das forças de atração intermoleculares entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. São as forças de Van der Waals que mantêm as moléculas adsorvidas na superfície. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (menor que 10 kcal/mol), com isso o processo se torna reversível. Também pode ocorrer a formação de multicamadas de moléculas adsorvidas.

A adsorção química, ou quimissorção, envolve troca de elétrons entre os sítios da superfície do adsorvente e as moléculas de soluto, ocorrendo a formação de uma ligação química. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação e ocorre formação de uma única camada de moléculas adsorvidas (DABROWSKI, 2001).

3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, que por sua vez controla o tempo de residência necessário para remoção do adsorbato.

Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, massa molecular, solubilidade, etc), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003).

Vários modelos cinéticos de adsorção foram estabelecidos para compreender a cinética de adsorção, sendo os mais comumente empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A equação da velocidade de adsorção do modelo de pseudo 1ª ordem foi proposto por Langergren, sendo representado pela Equação (1) (FEBRIANTO, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t é a quantidades adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}).

Integrando a equação e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, $t = 0$ para $t = t$ quando, tem –se a Equação (2):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

Plotando um gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t , obtém-se a cinética de adsorção de pseudo primeira ordem, e são encontrados os valores de k_1 e q_e .

O modelo de pseudo-segunda ordem é obtido em função da capacidade de adsorção da fase de sólida, e pode ser expresso pela Equação (3) (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde k_2 a é constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (min.g.mg^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t é a quantidades adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}). Após a integração desta equação, aplicando as mesmas condições de contorno da Equação (2), tem se a Equação (4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Os valores de k_2 e q_e são obtidos por meio de um gráfico de t/q_t versus t . Além disso, a velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada a partir deste modelo, aplicando a Equação (5).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

3.4.2 Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorbato que este pode adsorver. Essa quantidade é calculada a partir das isotermas de adsorção, que descrevem a quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato, expressando a quantidade removida da fase líquida por unidade de massa de adsorvente.

A literatura reporta diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção, estes modelos são uma ferramenta experimental importante para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais empregados (FEBRIANTO, 2009).

O modelo de Langmuir foi proposto em 1918, ele assume que a adsorção ocorre em monocamada em uma superfície considerada homogênea energeticamente, onde o número de sítios de adsorção é finito, cada sítio pode acomodar uma única espécie adsorvente e as forças de interação entre as espécies adsorvidas são consideradas desprezíveis (DABROWSKI, 2001). A Equação (6) representa a equação semi-empírica de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (6)$$

Onde q_e representa a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_m a capacidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K a constante de equilíbrio e C_e a concentração de equilíbrio do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio R_L , expresso na Equação (7):

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_0} \quad (7)$$

Este parâmetro R_L possibilita avaliar a forma da isoterma e expressar se a adsorção é favorável ou desfavorável, conforme mostra a Tabela 4 (CIOLA, 1923).

Tabela 4. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L .

R_L	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Diferentemente da anterior, a isoterma de Freundlich considera a superfície heterogênea, com adsorção em multicamada (CIOLA, 1923). A Equação (8) representa a equação para a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde q_e representa a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K a constante relacionada à capacidade de adsorção; C_e a concentração de equilíbrio do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e n a constante que se relaciona com a intensidade de adsorção.

O expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

3.4.3 Energia Livre de Gibbs

A variação da energia livre de Gibbs é um parâmetro termodinâmico importante no estudo da adsorção uma vez que fornece informações relacionadas quanto a espontaneidade do processo e mostra se está ocorrendo adsorção física ou química, ou seja, indica o tipo de interação que ocorre entre a superfície do adsorvente e a espécie adsorvida.

A partir do valor da constante de Lagmuir k_L , expressa em concentração molar do adsorbato no equilíbrio, é possível estimar a energia livre de Gibbs ΔG°_{ads} , segundo a Equação (9) (Liu, 2006):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_L \quad (9)$$

Onde R representa a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹), T a temperatura em Kelvin (K).

O processo de adsorção é considerado espontâneo quando os valores calculados para a energia livre de Gibbs são negativos. Valores de ΔG°_{ads} entre -20 a 0 kJ.mol⁻¹ correspondem a processos físicos de adsorção, enquanto valores entre -80 a -400 kJ.mol⁻¹ correspondem a quimissorção (FERNANDES et al., 2012).

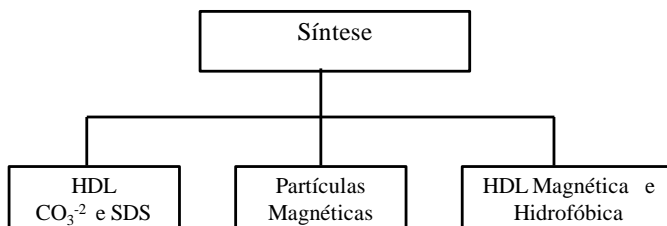
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização deste trabalho, compostas por três etapas. Na primeira etapa as hidrotalcitas foram sintetizadas e caracterizadas, na segunda etapa foi avaliada a capacidade adsorptiva das hidrotalcitas na remoção de um composto orgânico e na terceira etapa foram realizados os ensaios de adsorção para um efluente líquido oleoso.

4.1 SÍNTESE DA HIDROTALCITA

Uma sequência de sínteses foram realizadas até a preparação final da HDL magnética hidrofóbica, estas estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3. Representação das sínteses de hidrotalcitas realizadas.



Conforme a ordem apresentada na Figura 3, primeiramente foi preparada a hidrotalcita padrão com carbonato (para fins de comparação) e a hidrotalcita hidrofóbica. Após foram preparadas as partículas magnéticas e com estas partículas, foram sintetizadas as hidrotalcitas magnética e magnética hidrofóbica.

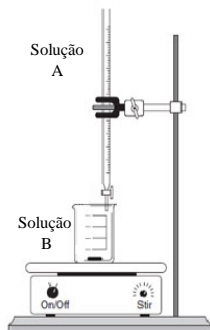
4.1.1 Síntese da hidrotalcita com ânion carbonato (HDL-C)

A hidrotalcita padrão com ânion carbonato (HDL-C) foi sintetizada pelo método de coprecipitação a pH variável, empregando uma razão molar Mg:Al = 3:1 (REICHLE, 1986) .

Desta forma, uma solução A contendo 70 mL de uma solução aquosa com 0,1 mol de Mg(NO₃)₂.6H₂O e 0,03 mol de Al(NO₃)₃, foi adicionada lentamente (gota a gota) sobre uma solução B contendo em

100 mL de uma solução aquosa com 0,1 mol de Na_2CO_3 e 0,2 mols de NaOH (Figura 4). O sólido precipitado foi mantido por 24 horas a 79°C , sendo posteriormente filtrado e lavado com água deionizada até que o pH do filtrado estivesse próximo de 7. Posteriormente o produto foi submetido a uma etapa de secagem a 80°C por 12 horas.

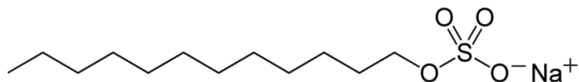
Figura 4. Esquema da síntese da hidrotalcita pelo método de coprecipitação.



4.1.2 Síntese da hidrotalcita hidrofóbica (HDL-SDS)

A síntese da hidrotalcita hidrofóbica (HDL-SDS) também foi conduzida pelo método de co-precipitação, empregando uma razão molar $\text{Mg}:\text{Al}$ de 3:1. O que a difere da HDL-C, foi o emprego do dodecilsulfato de sódio (SDS) (Figura 5) como ânion interlamelar, em substituição ao Na_2CO_3 (WANG et. al., 2005).

Figura 5. Representação da estrutura molecular do dodecilsulfato de sódio.



A quantidade de SDS empregada na síntese variou de 0,01 a 0,03 mol. Para minimizar a concentração de CO_2 atmosférico e evitar a incorporação do ânion carbonato na estrutura, a hidrotalcita foi sintetizada com borbulhamento de N_2 (ZHAO; NAGY, 2004).

4.1.3 Síntese das partículas magnéticas

As partículas de Fe_3O_4 foram preparadas pelo método solvotermal (CHEN et al., 2012). Uma massa de 2,7 g do precursor $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em 50 mL de etilenoglicol, em banho-maria, com temperatura de 40°C durante 10 minutos, no decorrer do processo de síntese o etilenoglicol atua como solvente e como agente redutor. Posteriormente, foi adicionado 6,12 g de $\text{H}_3\text{CCOONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ juntamente com 50 mL de etilenoglicol, na solução resultante foi transferida para autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com teflon, as quais foram submetidas a diferentes condições térmicas de aquecimento (Tabela 5).

Tabela 5. Condições empregadas nas sínteses de Fe_3O_4 .

Amostras	Temperatura	Tempo
Fe_3O_4 (01)	200°C	8 horas
Fe_3O_4 (02)	200°C	24 horas
Fe_3O_4 (03)	250°C	6 horas

O produto formado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e seco a 80°C .

4.1.4 Síntese da hidrotalcita magnética (HDL-M)

A hidrotalcita magnética foi sintetizada pelo método de coprecipitação, utilizando partículas magnéticas de Fe_3O_4 previamente sintetizadas no laboratório. As partículas de Fe_3O_4 (0,377g) foram adicionadas em 50 mL de água. Após uma etapa de dispersão em ultrassom por 15 minutos fez-se a adição de 50 mL da solução de NaOH (0,2 mol) e Na_2CO_3 (0,1 mol). Após uma nova etapa de dispersão no ultrassom por 15 minutos iniciou-se o gotejamento de 70 mL da solução contendo os cátions metálicos de Mg e Al, na razão molar 3:1, similar ao procedimento empregado na síntese da HDL-C.

4.1.5 Síntese da hidrotalcita hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS)

A hidrotalcita hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) foi sintetizada seguindo o método de síntese da hidrotalcita magnética, empregando o SDS como ânion interlamelar e atmosfera de nitrogênio.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica amplamente usada para identificar e caracterizar materiais cristalinos. A análise das posições, intensidades e larguras dos picos dos difratogramas obtidos pela técnica de DRX fornecem informações importantes sobre a estrutura e cristalinidade do material.

Esta técnica de difratometria baseia-se no efeito da difração de raios X nos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a Lei de Bragg apresentada na Equação (10).

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

Onde λ corresponde ao comprimento de onda dos raios X incidentes, d corresponde à distância interplanar e θ corresponde ao ângulo de difração.

O equipamento utilizado para esta análise foi um Difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex II, o qual está equipado com um tubo emissor de cobre, que emite partículas K alpha ($\lambda = 1,54$).

4.2.2 Área Superficial Específica

A obtenção da medida da área específica foi baseada na análise das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura de nitrogênio líquido obtidas pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

O equipamento utilizado para obter a isoterma de adsorção/dessorção, que relaciona o volume de N₂ adsorvido em equilíbrio com sua pressão parcial na fase gasosa, foi o Nova 2200e (Quantachrome).

4.2.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio de análises termogravimétricas (TGA), onde são medidas as perdas de massa da amostra em função da elevação da temperatura.

As análises foram realizadas no equipamento TA Instruments,

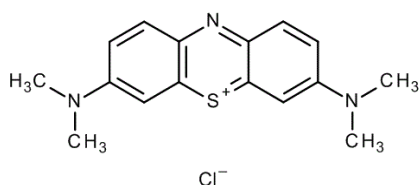
modelo TGA Q50, com temperatura inicial de 50 °C e aquecimento com taxa de 20 °C.min⁻¹ até 700 °C, sob fluxo de nitrogênio.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.3.1 Azul de Metileno

A fim de avaliar a capacidade das hidrotalcitas sintetizadas para a remoção de compostos orgânicos, foram realizados ensaios de adsorção usando o corante azul de metileno (Figura 6) como molécula modelo.

Figura 6. Estrutura molecular da molécula de azul de metileno.



Os ensaios cinéticos, conduzidos em duplicata, foram realizados em batelada empregando 0,1g de adsorvente (previamente seco em estufa a 110 °C por 1 hora para eliminar a umidade) e 100 mL de uma solução sintética do corante azul de metileno na concentração de 100 mg.L⁻¹, pH 6,5 (pH da água). Periodicamente, nos intervalos de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, foi retirada uma alíquota de 1 mL da solução, a qual foi diluída 10 vezes e após uma etapa de centrifugação, foi submetida a análise espectrofotométrica ($\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$) para determinação da concentração e posteriormente da quantidade adsorvida.

As isotermas de adsorção foram obtidas a temperatura ambiente (25°), empregando o método de batelada. Para estes ensaios, 0,05 g dos adsorventes (HDL-C, HDL-SDS, HDL-MSDS) foram deixadas em contato com 50 mL de soluções de corante contendo concentrações entre 5 e 250 mg.L⁻¹, por um período de 24 horas. Os ensaios foram conduzidos em pH livre (6,3) e com agitação constante.

A quantidade adsorvida (mg.g⁻¹) pelo sólido foi calculada segundo o balanço de massa descrito na Equação (11).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (11)$$

Onde C_0 e C_e (mg.L^{-1}) são respectivamente, as concentrações iniciais e de equilíbrio do corante na fase líquida, V (L) o volume da solução e M a massa de sólido (g).

4.3.2 Efluente Oleoso

Para a realização dos ensaios de adsorção visando a remoção de óleo, foi empregado como amostra uma solução aquosa a 0,3 % (v/v), preparada a partir de um óleo mineral comercial, comumente empregado para usinagem e retificação. Para avaliação dos resultados foram utilizadas as análises de carbono orgânico total (COT) e turbidez (UT).

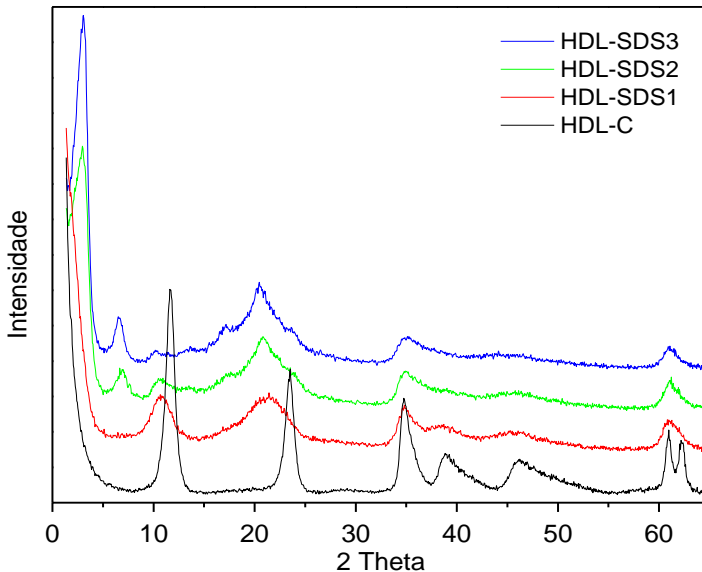
Os ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram realizados nas mesmas condições dos ensaios conduzidos para o corante azul de metileno, utilizando uma concentração dos adsorventes de 2 g.L^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HIDROTALCITA NATURAL E HIDROFÓBICA

A Figura 7 apresenta o difratograma de raios X (DRX) para as hidrotalcitas sintetizadas com os ânions carbonato (HDL-C) e dodecilsulfato de sódio, nas quantidades correspondentes a 0,01 mol (HDL-SDS1), 0,02 mol (HDL-SDS2) e 0,03 mol (HDL-SDS3).

Figura 7. Difratograma de raios X das hidrotalcitas sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecil sulfato de sódio.



Os picos dos planos basais d_{003} ($11,65^\circ$), d_{006} ($23,42^\circ$), d_{012} ($34,66^\circ$), d_{015} ($39,09^\circ$), d_{018} ($46,09^\circ$), d_{110} ($60,85^\circ$) e d_{112} ($62,33^\circ$) do difratograma da HDL-C confirmam a formação da estrutura do tipo hidrotalcita. E é possível observar pela intensidade e largura dos picos que esta apresenta boa cristalinidade (CAVANI, TRIFIRO e VACCARI, 1991; ZAGHOUANE-BOUDIAF et.al, 2011).

O perfil do DRX para as amostras sintetizadas com SDS é semelhante ao da HDL-C. Contudo, estas apresentam uma menor

crystalinidade, a qual é observada pela diminuição das intensidades dos picos e pelo aumento de suas larguras. Este fato indica que a ordem de empilhamento das lamelas diminui com a presença do SDS (ZHU et.al, 2008). Observa-se também que com a intercalação do surfactante aniônico o pico do plano d_{003} foi deslocado na direção de menor valor de 2θ devido o aumento do espaçamento basal.

Utilizando a lei de Bragg (Equação 10) foram calculados os espaçamentos basais das amostras sintetizadas, os quais encontram-se apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Espaçamentos basais (Å) obtidos para as HDLs sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecilsulfato de sódio.

Amostra	D (Å)
HDL - C	7,70
HDL – SDS1	8,32
HDL – SDS2	31,43
HDL – SDS3	29,62

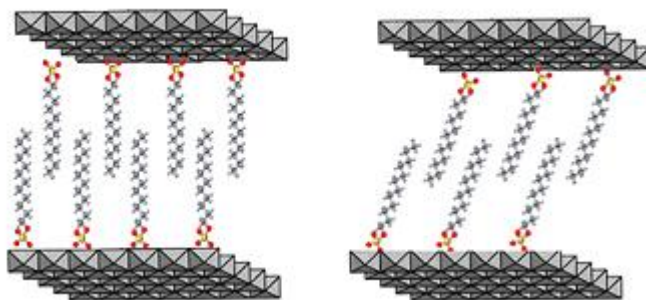
A amostra HDL-C apresentou um valor para o espaçamento basal referente ao pico do plano d_{003} de 7,7 Å, valor que é característico para hidróxidos duplos lamelares intercalados com o ânion carbonato (CAVANI, TRIFIRO e VACCARI, 1991).

Para a amostra sintetizada empregando 0,01 mol de SDS, o valor para o espaçamento basal, referente ao plano de índice d_{003} , foi de 8,32 Å, o qual é muito próximo ao valor calculado para a HDL- C. Valores similares de espaçamento basal foram observados por Zhu et.al, (2008) para hidrotalcitas sintetizadas com este mesmo surfactante, o qual supõe que os ânions do surfactante encontram-se acomodados no espaço interlamelar de forma paralela às lamelas.

As amostras contendo 0,02 (HDL – SDS2) e 0,03 (HDL – SDS3) mols de SDS, apresentam um espaçamento basal de aproximadamente 30 Å. Resultados semelhantes foram reportados por outros autores (COSTA et al., 2007; CLEARFIELD et al., 1991) para este mesmo tipo de material. Considerando a espessura da camada brucita (cerca de 4,8 Å), e o comprimento da molécula de dodecilsulfato, de 20,8 Å (calculado a partir da sua estrutura química), os valores de espaçamento basal observados para as amostras HDL-SDS 2 e 3 sugerem que as moléculas de SDS estejam dispostas em bicamadas parcialmente

sobrepostas e perpendiculares às lamelas (CLEARFIELD et al., 1991; WANG et al., 2012). Segundo Clearfield et al., (1991), o arranjo das moléculas em bicamada ocorre com sobreposição parcial dos ânions do surfactante, em diferentes ângulos de inclinação e diferentes comprimentos de sobreposição, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8. Esquema do arranjo das moléculas de SDS no espaço interlamelar de hidrotalcitas.



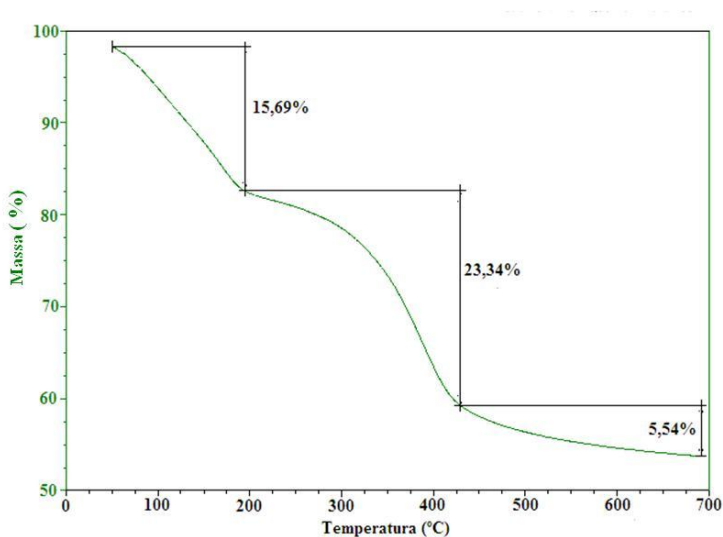
O intervalo do espaçamento basal encontrado para as amostras HDL-SDS2 e HDL-SDS3 pode resultar de diferentes ângulos de inclinação ou de sobreposição, indicando que as moléculas encontram-se em bicamadas.

A similaridade observada entre os espaçamentos basais para as amostras sintetizadas com 0,02 e 0,03 mol de SDS sugere que as moléculas de surfactante, para as duas composições avaliadas, encontram-se arranjadas de maneira similar na estrutura da HDL.

As curvas das análises termogravimétricas obtidas para as amostras sintetizadas estão apresentadas nas Figura 9 e Figura 10.

A análise termogravimétrica da amostra HDL-C apresenta a ocorrência de três regiões com faixas de temperatura onde ocorre perda de massa (Figura 9).

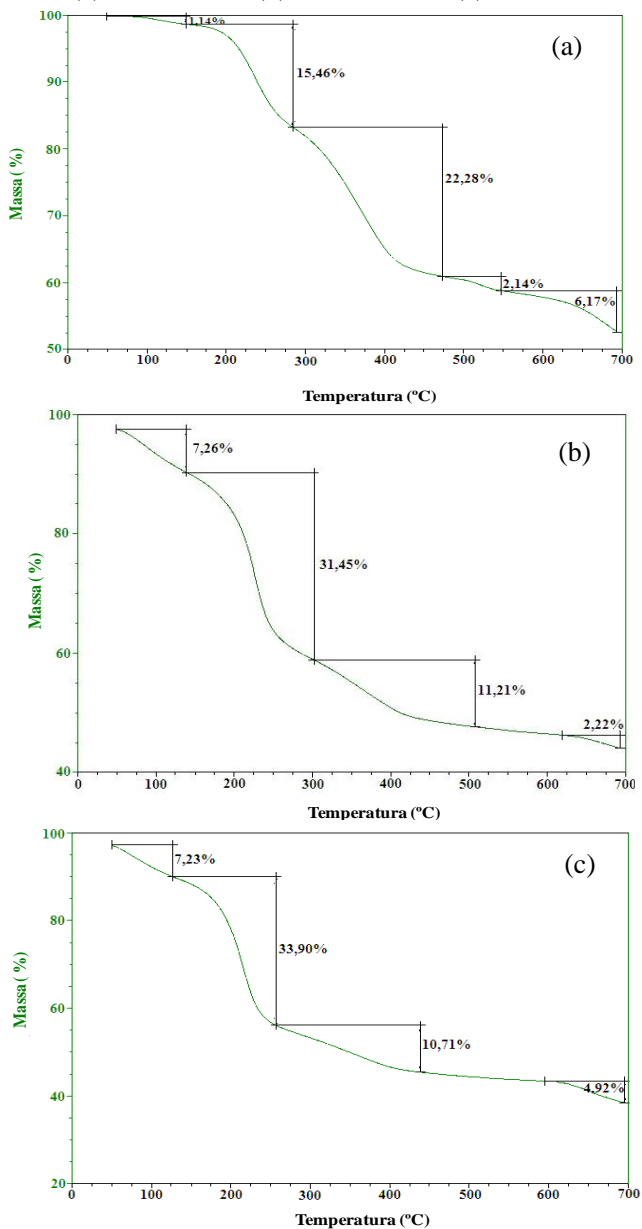
Figura 9. Curva da análise termogravimétrica para a hidrotalcita HDL-C.



A primeira região inicia na temperatura ambiente e vai até aproximadamente 200°C e corresponde a perda de água superficial e interlamelar. A segunda perda de massa é atribuída à desidroxilação e ocorre até aproximadamente 400°C. Após esta temperatura ocorre a terceira perda de massa, que corresponde à remoção dos ânions carbonato intercalado. A perda total de massa observada, de aproximadamente 44% de massa total, está de acordo com a literatura (CLEARFIELD et al., 1991; ANBARASAN; LEE ; IM, 2005).

A Figura 10 apresenta as curvas obtidas para as HDLs hidrofóbicas contendo 0,01, 0,02 e 0,03 mol de SDS.

Figura 10. Curva da análise termogravimétrica para as hidrotalcitas hidrofóbicas: (a) HDL-SDS1, (b) HDL-SDS2 e (c) HDL-SDS3.



Diferentemente da HDL-C, os TGAs para as amostras hidrofóbicas apresentam 4 regiões distintas de perda de massa. A primeira região referente à perda de água superficial inicia na temperatura ambiente até 150 °C. Por apresentarem características hidrofóbicas, a perda de massa nessa região com perdas de 1,4, 7,2 e 7,2%, para as HDL-SDS 1, 2 e 3, respectivamente foi inferior aos 15,6% observado para a amostra HDL-C, de características hidrofílicas.

A segunda e a terceira região de perda de massa observada para as HDLs incorporadas com SDS correspondem à segunda região de perda de massa observada para a HDL-C.

A região, entre 150 e aproximadamente 300 °C, é atribuída à remoção de água interlamelar e do surfactante adsorvido na superfície da hidrotalcita, uma vez que este apresenta uma temperatura de evaporação entre 170-190 °C (ZHU et al, 2008). A terceira região de perda de massa é observada entre aproximadamente 300 e 450 °C. Nesta região ocorre tanto a degradação do surfactante intercalado quanto a desidroxilação da hidrotalcita (CLEARFIELD et al., 1991).

Os valores de perdas de massa observados para as HDLs hidrofóbicas foram de 15,4, 31,4 e 33,9%, na região entre 150 e aproximadamente 300 °C e de 22,3, 11,2 e 10,7%, na região entre 300 e 450 °C, para as HDL-SDS 1, 2 e 3, respectivamente. As perdas de massa nestas regiões são maiores que perdas ocorridas para a HDL-C nesta faixa de temperatura evidenciando a presença do surfactante na estrutura.

As tendências de perda de massa (menor perda de massa, com 15,4%, na região entre 150 e 300 °C e maior perda, com 22,2%, na região entre aproximadamente 300 e 450 °C) observadas para a HDL-SDS1, em relação as HDLs-SDS 2 e 3 e corroboram com as hipóteses construídas, com base nos resultados observados para o espaçamento basal, sobre a forma (paralela ou perpendicular) como o surfactante esta disposto na estrutura lamelar.

Quanto maior a área de contato do adsorbato sobre o adsorvente maior a energia necessária para sua dessorção (BANSAL e GOYAL, 2005) A forma paralela de incorporação do SDS, por apresentar uma maior região de contato com a HDL, quando comparada a forma perpendicular, tem sua evaporação dificultada, e com isso tende a apresentar uma menor perda na região de evaporação (entre 250 e 300 °C), porém uma maior perda na região de decomposição (terceira região).

As perdas de massa total destas duas regiões foram de 38, 43 e 44%, para as HDL-SDS 1, 2 e 3, respectivamente. As variações da perda

de massa total entre as três HDLs para estas duas regiões sugerem que houve um aumento na incorporação do SDS quando este foi aumentado de 0,01 para 0,02 mol. A similaridade de valores de perda entre as HDL-SDS 2 e 3, sugere não ter havido mudanças proporcionais nos teores incorporados em função da quantidade aumentada, indicando uma saturação da estrutura da HDL para a s espécies aniônicas, já com 0,02 mol de SDS.

A quarta região, similar à terceira na HDL-C, é observada para temperaturas maiores que 450°C. A perda nesta região foi atribuída à remoção dos ânions inorgânicos, como carbonatos e SO_3^- (CLEARFIELD et al., 1991).

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de área superficial específica (S_{BET}), do volume total de poros (V_p) e do diâmetro médio de poros (D_p).

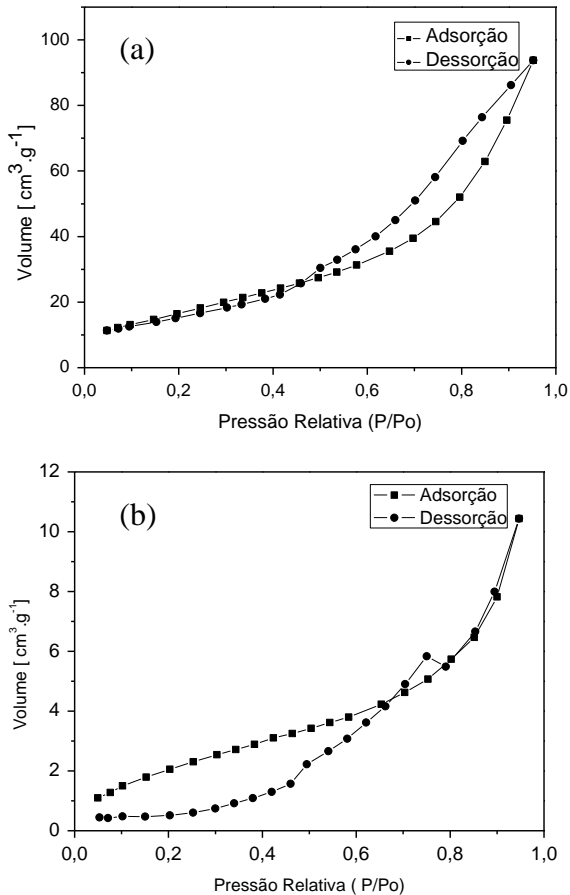
Tabela 7. Área Superficial Específica das amostras sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecil sulfato de sódio

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
HDL-C	63,7	0,14	45,4
HDL-SDS1	5,8	0,07	37,2
HDL-SDS2	8,6	0,02	37,4
HDL-SDS3	13,9	0,02	38,2

A HDL-C apresentou a maior área superficial ($63,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e o maior volume ($0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$) e diâmetro de poro ($45,4 \text{ Å}$). As hidrotalcitas intercaladas com o surfactante aniônico, com áreas superficiais entre 5,8 e $13,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e volumes de poros entre 0,07 e $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$, apresentaram uma grande redução de suas áreas superficiais e de seus volume de poros, quando comparadas a HDL-C. Estes baixos valores de área e volume de poro observados para as HDLs hidrofóbicas resultam da presença das moléculas do surfactante intercaladas (ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2011). De acordo com Wang et al. (2005) os surfactantes aniônicos intercalados em HDLs formam estruturas compactas com suas caudas alquílicas através das interações hidrofóbicas, o que implica na redução das áreas superficiais.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras HDL-C e HDL-SDS2 encontram-se apresentadas na Figura 11.

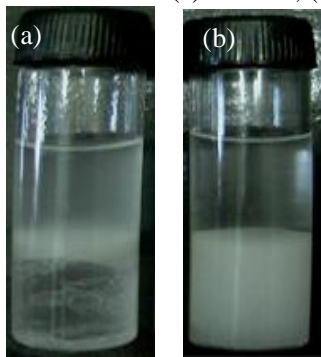
Figura 11. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K sobre, (a) HDL-C; (b) HDL-SDS2.



Através da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foi possível classificar as isotermas da HDL-C como tipo IV característica de materiais com poros razoavelmente grandes, o que esta coerente com os valores encontrados para o diâmetro dos poros entre 34 e 45Å, observados para as amostras em estudo, que são classificados como mesoporos (DABROWSKI, 2001). Também foi observado uma histerese do tipo H3, característica de materiais que apresentam placas paralelas, como as HDLs (GREGG e SING, 1982).

A fim de confirmar a hidrofobicidade das hidrotalcitas preparadas, uma pequena quantidade das amostras HDL-C e HDL-SDS2 foi adicionada em um sistema de duas fases contendo uma mistura de água (pH neutro) e clorofórmio (SASAKI e TANAKA, 2011). A Figura 12 mostra a dispersão das amostras nos sistemas de suas fases.

Figura 12. Teste de hidrofobicidade: (a) HDL-C; (b) HDL-SDS2



Observa-se que a HDL-C permaneceu preferencialmente na fase aquosa (Figura 12a), enquanto a HDL contendo o surfactante migrou seletivamente para a fase orgânica no fundo do recipiente (Figura 12b), permanecendo dispersa nesta fase. Evidenciando a modificação de sua superfície hidrofílica para hidrofóbica, uma vez que ocorrem interações entre as moléculas do líquido apolar e a superfície em contato do adsorvente modificado com SDS.

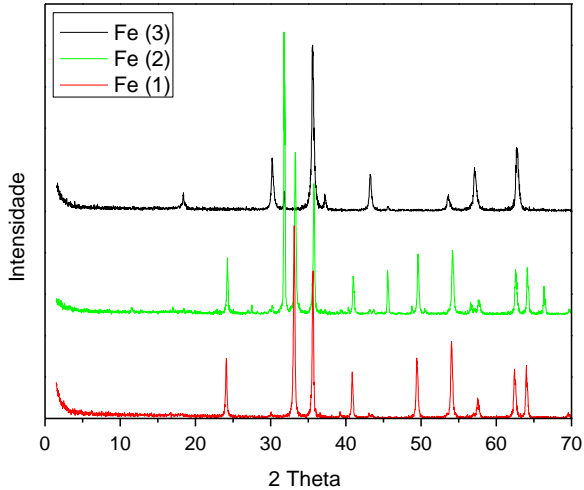
5.2 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais obtidos para as diferentes condições experimentais empregadas na síntese das partículas magnéticas.

Observa-se que as três amostras sintetizadas apresentam cristalinidade. No entanto, apenas na síntese Fe(3), conduzida na temperatura de 250°C, ocorreu formação da estrutura magnetita (Fe_3O_4), identificada pelos picos de difração 18,5 (d_{111}), 30,1° (d_{220}), 35,6° (d_{311}), 37,2 (d_{222}), 43,4° (d_{400}), 52,5° (d_{422}), 57,2° (d_{511}) e 62,8° (d_{440}) (JEAN, NACHBAUR e BRETON, 2012). Para as amostras sintetizadas na temperatura de 200°C Fe (1) e Fe (2), independente do tempo reacional, observam-se picos em regiões não características da

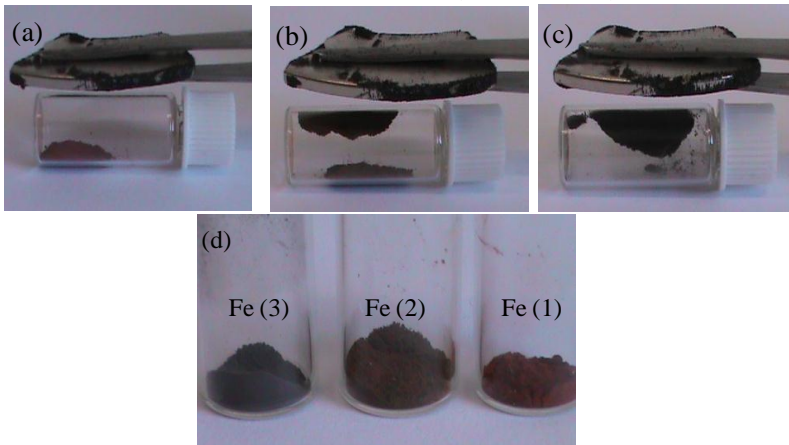
fase magnetita, indicando que ocorreu formação de diferentes fases de óxido de ferro, distintas da magnetita.

Figura 13. Difratogramas de raios X das partículas das magnéticas sintetizadas.



Para avaliar o magnetismo as amostras foram submetidas a um campo magnético (Figura 14).

Figura 14. Teste de magnetização das partículas de ferro sintetizadas: (a) Fe (1), (b) Fe (2), (c) Fe (3) e (d) observação da coloração das amostras.



Observam-se comportamentos distintos para as três amostras avaliadas. A amostra Fe (01), de coloração vermelha, sintetizada empregando a menor temperatura e o menor tempo reacional, não apresentou comportamento magnético quando exposta ao campo magnético (ímã). A amostra Fe(02), de coloração marrom, a qual empregou um maior tempo reacional em relação a anterior, apresentou uma magnetização parcial, ou seja, apenas uma parte da amostra apresentou comportamento magnético. A amostra Fe (03), de coloração preta (característica de magnetitas), sintetizada empregando a maior temperatura, teve todas suas partículas atraídas pelo ímã, indicando um elevado índice de partículas magnetizadas. Corrobora com estes resultados, o difratograma de raios X da amostra, o qual evidencia a formação da fase magnetita que apresenta propriedades magnéticas (AY, KONUK e ZÜMREOGLU-KARAN, 2011).

Os resultados demonstram que para este método empregado na síntese das partículas magnéticas, temperaturas maiores favorecem a formação de Fe_3O_4 . Sendo que quanto maior a temperatura menor foi tempo necessário para a síntese das partículas magnéticas.

O tamanho médio dos cristais calculado mediante a Equação de Scherrer (LUTHER, et al., 2012) foi de 40,5 nm, indicando que estas podem ser consideradas nanopartículas, uma vez que apresentam dimensões menores que 100 nm (BUZEA, PACHECO e ROBBIE, 2007).

As partículas referentes à amostra Fe (3) foram empregadas na etapa de síntese das HDLs magnéticas.

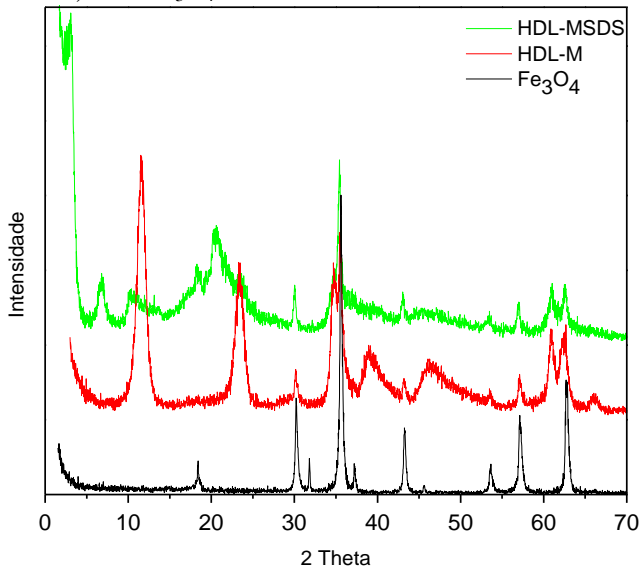
5.3 HIDROTALCITA MAGNÉTICA E HIDROFÓBICA-MAGNÉTICA

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X das hidrotalcitas hidrofóbica (HDL-SDS), padrão (HDL-C) sintetizadas com a incorporação de Fe_3O_4 , bem como das partículas de Fe_3O_4 empregadas na síntese. Para as duas HDLs observa-se a presença dos picos característicos da estrutura hidrotalcita, evidenciando a formação da mesma. Os espaçamentos basais calculados para as amostras HDL-M e HDL-MSDS foram de 7,67 e 29,7 respectivamente, e estão coerentes com os valores obtidos nas sínteses anteriores, para as amostras não magnéticas.

Observa-se também picos de difração característicos do Fe_3O_4 em

30,1° (d_{220}), 35,6° (d_{311}), 43,4° (d_{400}), 53,5° (d_{422}), 57,2° (d_{511}) e 62,7° (d_{440}) em ambas as amostras de HDLs magnéticas, indicando a incorporação das partículas magnéticas em suas estruturas.

Figura 15. Difratoograma de raios X das hidrotalcitas sintetizadas (HDL-C e HDL-SDS) com Fe_3O_4 .

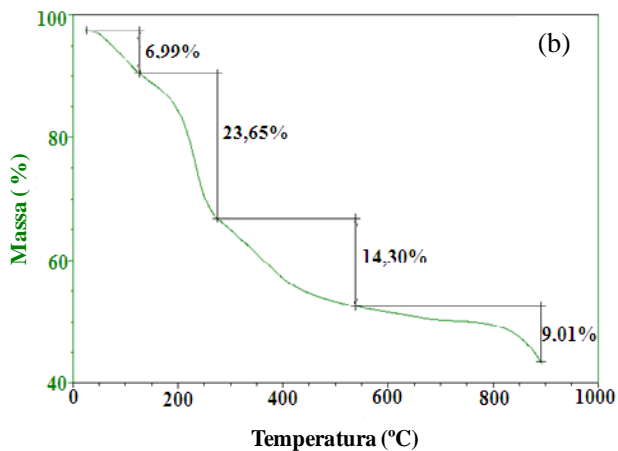
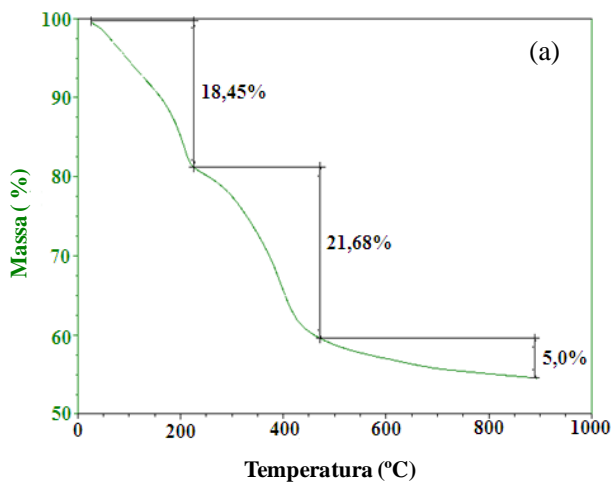


As curvas das análises termogravimétricas obtidas para as amostras sintetizadas com Fe_3O_4 estão apresentadas na Figura 16.

O contornos/perfil das curvas para as amostras magnéticas são similares aos das amostras sintetizadas sem Fe_3O_4 , apresentando as mesmas regiões de perda de massa. As amostras magnéticas HDL-M e HDL-MSDS, com perdas de massas total de 43,7% e 49,5%, respectivamente, apresentaram menores perdas de massa total, que suas correspondentes não magnéticas (HDL-C e HDL-SDS2, com perdas de 47,5% e 57,1% respectivamente). Esta tendência foi atribuída a presença do óxido de ferro nas amostras magnéticas, os quais não sofrem degradação na faixa de temperatura estudada, apresentando um maior teor inorgânico residual.

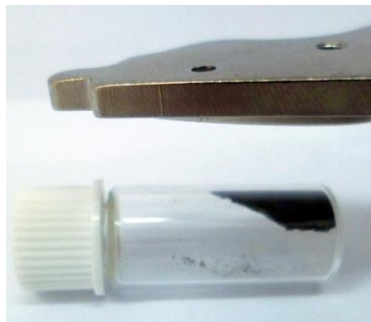
Os teores de ferro nas HDL magnética e HDL hidrofóbica e magnética, determinados por espectroscopia de absorção atômica, foram de $3,03 \pm 0,08$ e $4,07 \pm 0,09$ %, respectivamente.

Figura 16. Curva da análise termogravimétrica para as hidrotalcitas: (a) HDL-M e (b) HDL-MSDS



As propriedades magnéticas das HDLs sintetizadas incorporando as partículas de Fe_3O_4 foram avaliadas submetendo as amostras a um campo magnético, gerado por um ímã (Figura 17)

Figura 17. Teste de magnetização mediante exposição da amostra a um ímã magnético.



Ambas as HDLs foram atraídas pelo ímã, evidenciando a presença das propriedades magnéticas, bem como que o processo de incorporação das partículas magnéticas não afetou seu magnetismo.

O teste de hidrofobicidade foi repetido para as amostras magnéticas (Figura 18) e verificou-se novamente que a amostra com SDS (frasco a direita) migrou para a fase orgânica (inferior), enquanto que a amostra com carbonato, de características hidrofílicas, migrou preferencialmente para a fase aquosa (superior).

Figura 18. Teste de hidrofobicidade: (a) HDL-M; (b) HDL – MSDS.



Este resultado indica que o processo de magnetização da HDL-SDS não interferiu na sua hidrofobicidade.

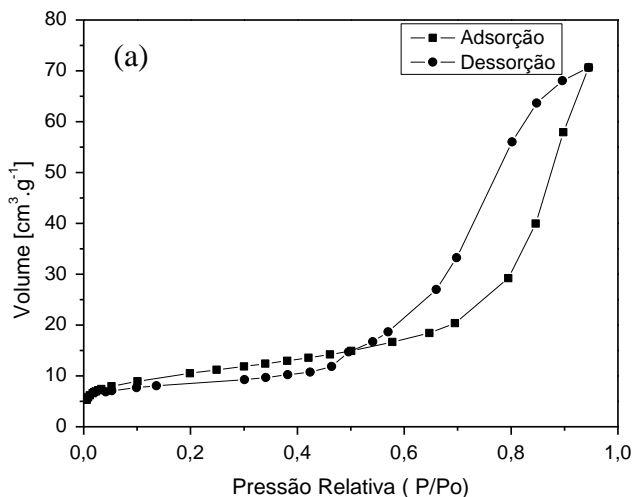
Os resultados de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro estão apresentados na Tabela 8.

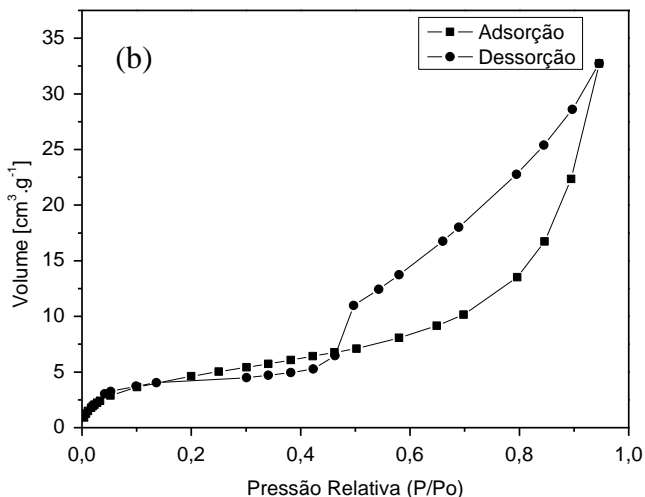
Tabela 8. Área Superficial Específica das amostras sintetizadas empregando os ânions carbonato e dodecilsulfato de sódio.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Fe_3O_4	24,1	0,06	16,16
HDL-M	37	0,10	19,30
HDL-M SDS	6,3	0,04	19,30

Observa-se um decréscimo de área para a hidrotalcita magnética quando comparado com a hidrotalcita padrão (HDL-C). Esta redução de área observada para a hidrotalcita magnética foi vinculada à presença de do óxido de ferro em sua composição, o qual por apresentar uma área superficial muito menor que da HDL, quando presente na estrutura desta, tende a reduzir a área do novo composto gerado (HDL + Fe_2O_3).

A Figura 19 apresenta as isotermas adsorção/dessorção de N_2 a 77K sobre, (a) HDL-M; (b) HDL-MSDS.





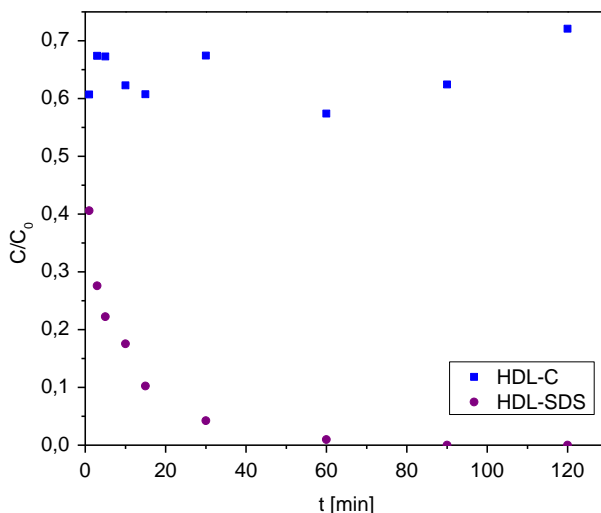
As isotermas obtidas para as amostras magnéticas apresentam as mesmas características das isotermas das amostras sintetizadas anteriormente (não magnéticas), sendo também classificadas como isotermas como tipo IV, com histerese do tipo H3.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO PARA AZUL DE METILENO

5.3.1 Ensaio de adsorção para HDLs padrão (HDL-C) e hidrofóbica (HDL-SDS)

Foi realizado um teste comparativo de adsorção, a fim de verificar o comportamento das hidrotalcitas padrão/hidrofílica (HDL-C) e hidrofóbica (HDL-SDS) na remoção do corante azul de metileno (AM). Os resultados cinéticos obtidos para os dois adsorventes encontram-se apresentados na Figura 20.

Figura 20. Cinética de adsorção de azul de metileno em HDL. Condições experimentais: [HDL] = 2g.L⁻¹; [pH] = 6,3; [AM] = 20 mg.L⁻¹.



Ambas as HDLs apresentam uma rápida adsorção, com a HDL-C apresentando uma condição de equilíbrio, com aproximadamente 35% de remoção (equivalente a uma capacidade adsortiva (q) de 4,26 mg.g⁻¹), nos 5 minutos iniciais. No decorrer do experimento as remoções oscilaram entre 30 e 40%. Esta oscilação na quantidade removida com o passar do tempo está vinculada à reversibilidade do processo, e, considerando a baixa quantidade removida, em relação a HDL-SDS, que a adsorção está sendo desfavorecida.

Esta tendência está coerente com as características positivas da HDL, as quais tendem a repelir o azul de metileno, um corante também de características catiônicas. A repulsão atua negativamente sobre o processo adsortivo, desfavorecendo a adsorção.

Para a hidrotalcita hidrofóbica (HDL-SDS) observa-se uma remoção de aproximadamente 60% do corante azul de metileno com 1 minuto de contato e, diferentemente do observado para a HDL-C, a quantidade removida continua a aumentar com o passar do tempo, apresentado uma remoção total com 90 minutos de contato, a qual corresponde a um q de no mínimo 20 mg.g⁻¹.

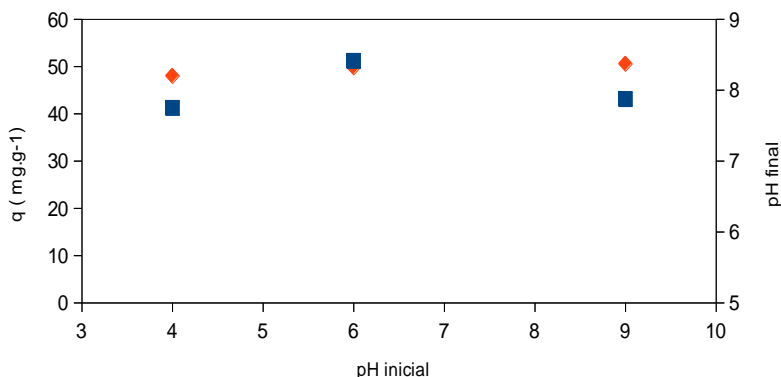
A maior capacidade adsortiva observada para a HDL-SDS está

coerente com suas características hidrofóbicas, obtidas pela incorporação do surfactante na estrutura da HDL. A incorporação via interações iônicas do grupo sulfônico do surfactante proporciona uma compensação das cargas positivas da HDL, diminuindo seu efeito repulsivo pelo corante e permitindo as interações hidrofóbicas entre a cadeia carbônica do SDS com a molécula do corante.

Efeito similar, foi observado por Oliveira et al. (2007) ao avaliarem a capacidade adsortiva dos couros curtido *wet blue* e natural para o corante azul de metileno. A baixa capacidade adsortiva (3 mg.g^{-1}) observada para o couro *wet blue*, em relação ao couro natural (83 mg.g^{-1}), foi vinculada pelos autores ao seu maior caráter positivo, proporcionado pela presença de cromo III (Cr^{3+}) em sua estrutura, o qual atua neutralizando as cargas negativas dos grupos carboxílicos da rede protéica do couro. O caráter positivo do couro *wet blue* atua repelindo o azul de metileno, um corante também de características catiônicas.

Considerando que o pH é um dos principais fatores que afeta os processos adsortivo, interferindo no ponto isoelétrico do adsorvente, ou seja, nas cargas superficiais, bem como no grau de dissociação do soluto, foi conduzido um ensaio com a hidrotalcita hidrofóbica (HDL-SDS), avaliando o efeito do pH sobre capacidade adsortiva deste adsorvente para o azul de metileno. Os resultados obtidos para este ensaio encontram-se apresentados na Figura 21.

Figura 21. Efeito do pH sobre a capacidade adsortiva da HDL-SDS para o corante azul de metileno. Condições experimentais: $[\text{HDL-SDS}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{AM}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, tempo de contato de 60 min. [♦ q (mg.g^{-1}); ■ pH final].



Os valores calculados da capacidade adsorção foram muito próximos para os três pHs iniciais avaliados (4, 6, 9), indicando que a HDL-SDS remove o corante catiônico com a mesma eficiência nesta faixa de valores de pH. Também se observa uma tendência de deslocamento do pH final para ≈ 8 , independente do pH de partida ser ácido (4 ou 6) ou básico (pH = 9). Esta tendência a um pH de estabilização, neste caso a pH ≈ 8 , independente do pH de partida, foi vinculada às propriedades tamponantes da hidrotalcita. Tendência similar em relação ao efeito do pH na presença de hidrotalcitas foi observada por Netpradit, Thiravetyan e Towprayoon (2004) em ensaios adsorptivos para de remoção de corantes aniônicos e por Zhang et al., (2012) na adsorção de substâncias húmicas em hidrotalcitas hidrofóbicas.

A partir destes resultados, os demais ensaios de adsorção foram conduzidos em pH livre, ou seja, o da água, o qual foi de 6,3.

5.3.2 Cinética de adsorção

Os resultados cinéticos para a hidrotalcita magnética (HDL-M) apresentaram comportamentos similares, tanto de tendência quanto de quantidade de corante removida, aos observados para a hidrotalcita padrão (HDL-C), por isso não serão apresentados aqui.

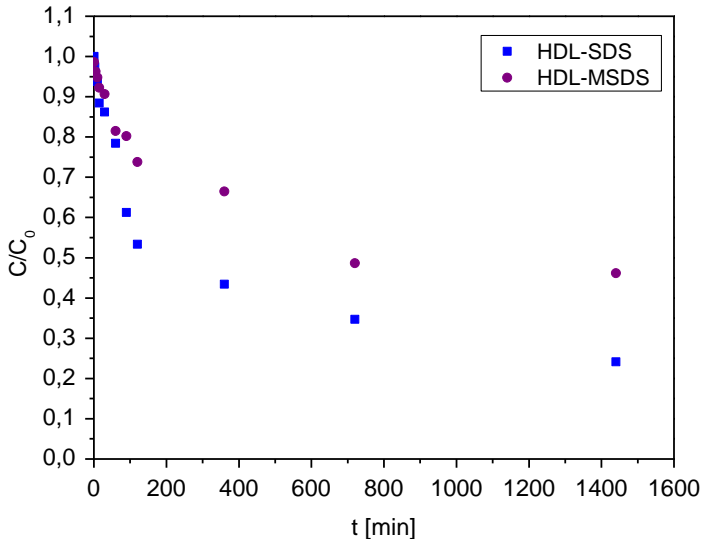
Considerando a remoção total do corante observada para a HDL hidrofóbica no ensaio anterior, o qual não permitiu uma nítida visualização do tempo de equilíbrio, bem como da quantificação da capacidade adsorptiva deste adsorvente para o AM, para os ensaios cinéticos da HDL hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) foram empregadas novas condições experimentais, aumentando a concentração do corante para 100 mg.L^{-1} e diminuindo a concentração do adsorvente para 1 g.L^{-1} . Estas alterações foram conduzidas com o intuito de proporcionar uma condição de saturação do corante em relação ao adsorvente, onde a quantidade de corante presente é maior que a capacidade de remoção do adsorvente. Para fins comparativos ensaios em paralelo, empregando a HDL hidrofóbica (HDL-SDS), também foram conduzidos nesta mesma condição.

Os resultados cinéticos obtidos para as hidrotalcitas hidrofóbica (HDL-SDS) e hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) encontram-se apresentados na Figura 22.

Diferentemente do ensaio anterior, nesta nova condição foi

possível a visualização da condição de equilíbrio.

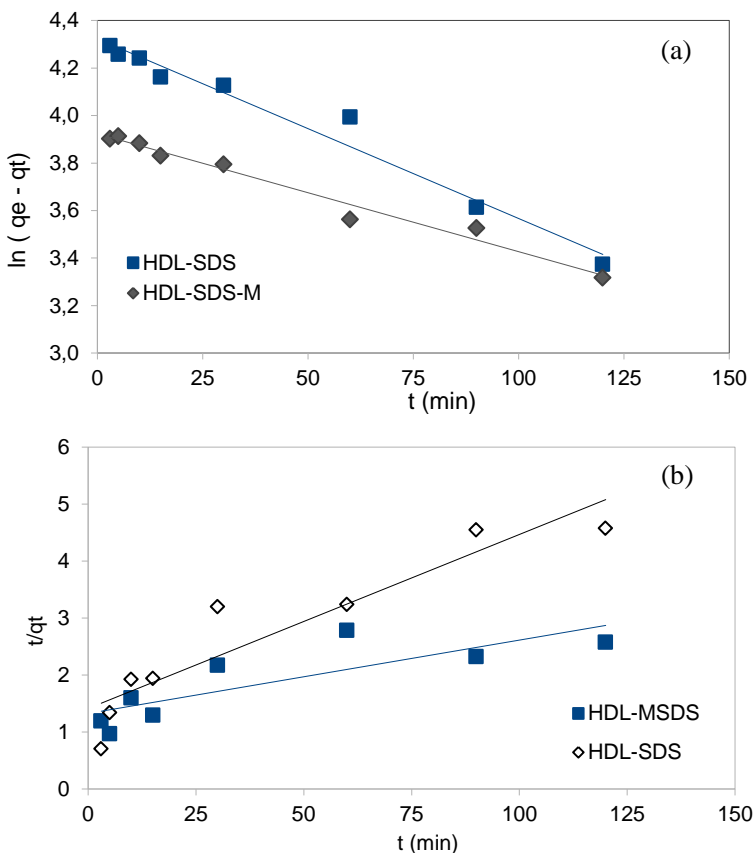
Figura 22. Cinética de adsorção de azul de metileno em HDLs hidrofóbicas. Condições experimentais: $[HDL] = 1\text{g.L}^{-1}$; $[pH] = 6,3$; $[AM] = 100\text{mg.L}^{-1}$.



Ambos os adsorventes apresentam uma mesma tendência, uma adsorção mais rápida nos tempos iniciais do processo, tornando-se mais lenta próxima ao equilíbrio, o qual ocorre em aproximadamente 720 minutos de contato. Este comportamento está relacionado à elevada quantidade de sítios disponíveis no início do processo, favorecendo a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios disponíveis diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas de corante já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

Os resultados do ensaio cinético de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem. As constantes de velocidade k_1 , k_2 e q_e (mg.g^{-1}) foram calculadas a partir da inclinação e intersecção do gráfico plotado de $\ln(q_e - q_t)$ ou t/q_t versus t respectivamente, conforme Figura 23.

Figura 23. Cinética de remoção da corante Azul de Metileno pelas hidrotacitas hidrofóbica (HDL-SDS) e hidrofóbica magnética (HDL-SDS-M) ajustadas aos modelos de (a) 1ª e (b) 2ª pseudo ordem.



Os valores de q_e e k_1 e k_2 estão listados na Tabela 9. Os resultados mostram que o modelo de pseudo 1ª ordem, com um valor do coeficiente de correlação (R^2) maior para ambas as HDLs se ajusta melhor aos dados experimentais.

Entre os dois adsorventes, a HDL-SDS, com uma capacidade adsorvente (q) de $75,46 \text{ mg.g}^{-1}$, apresentou uma remoção aproximadamente 50% superior em relação a sua forma correspondente magnética (HDL-MSDS), com uma capacidade adsorvente (q) de $50,55 \text{ mg.g}^{-1}$. Também é possível observar que a HDL-SDS apresenta uma velocidade de adsorção ($k = 0,0076 \text{ min}^{-1}$) maior que a HDL-MSDS,

com um $k = 0,005 \text{ min}^{-1}$.

Tabela 9. Valores referentes às constantes de velocidade k_1 , k_2 e de q_e para as amostras de HDL hidrofóbica e hidrofóbica magnética referente ao ajuste das cinéticas de adsorção aos modelos de pseudo 1ª e 2ª ordem.

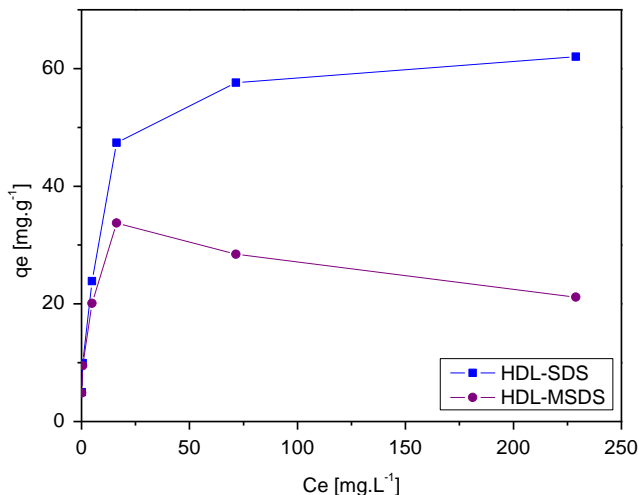
Adsorventes	Pseudo 1ª Ordem		
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
HDL-SDS	75,46	0,0076	0,9724
HDL-MSDS	50,55	0,0050	0,9776
Adsorventes	Pseudo 2ª Ordem		
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
HDL-SDS	77,52	$1,18 \times 10^{-4}$	0,8691
HDL-MSDS	32,75	$7,04 \times 10^{-7}$	0,6760

Ambas as tendências foram vinculadas à presença de óxido de ferro (4,07%) na forma magnética, pois quando incorporado na hidrotalcita o Fe_3O_4 gerou uma diminuição na área superficial e no diâmetro de poro das hidrotalcitas magnéticas, afetando assim a capacidade de adsorção. Além disso, os experimentos foram conduzidos empregando a mesma massa de adsorvente, comparativamente a forma magnética, considerando o balanço de massa, apresenta uma menor quantidade de HDL e surfactante (SDS) em relação à amostra não magnética, onde toda a massa corresponde ao composto HDL-SDS.

5.3.3 Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção das HDLs hidrofóbica e hidrofóbica e magnética para os corante azul de metileno foi avaliada mediante isotermas de adsorção. A Figura 24 apresenta as isotermas de adsorção obtidas para os dois adsorventes (HDL-SDS e HDL-MSDS).

Figura 24. Isotermas de adsorção do corante azul de metileno obtidas para as HDLs hidrofóbicas. Condições experimentais: 25°C; [HDL] = 2g.L⁻¹; [óleo] = 0,3% (v/v), pH = 7,6.



Em geral observa-se uma mesma tendência em relação às capacidades de adsorção dos adsorventes empregados, sendo que a HDL-SDS apresenta maior capacidade de adsorção quando comparada com a HDL-MSDS. As isotermas foram ajustadas aos modelos Langmuir e Freundlich e os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros de ajuste da adsorção da solução aquosa do corante azul de metileno sobre HDLs aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir				
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	k_L (L.mg ⁻¹)	R^2	R_L
HDL-SDS	62,11	0,826	0,999	0,019
HDL-MSDS	21,23	0,275	0,992	0,171
Freundlich				
	n_F (mg.g ⁻¹)	k_F (L.mg ⁻¹)	R^2	
HDL-SDS	2,97	22,12	0,914	
HDL-MSDS	2,54	11,21	0,995	

Os elevados valores de coeficiente de correlação ($R^2 > 0,9$) observados para os dois modelos, indicam um bom ajuste dos dados experimentais a ambos os modelos de Langmuir e Freundlich. No entanto a forma apresentada pelas isotermas de adsorção sugere que estas seguem o modelo de Langmuir, ou seja, adsorção em monocamada (DABROWSKI, 2001).

Para ambos os modelos observa-se, como nos ensaios cinéticos, uma maior capacidade adsorptiva para a HDL-SDS em relação a sua forma magnética (HDL-MSDS). Para o modelo de Langmuir, a HDL-SDS apresentou uma capacidade de adsorção ($61,7 \text{ mg.g}^{-1}$) aproximadamente o triplo da observada para a sua forma magnética, HDL-MSDS, com um $q_{\text{max.}} = 21,23 \text{ mg.g}^{-1}$. Como anteriormente, esta tendência foi vinculada a presença do óxido de ferro na forma magnética, o qual interfere negativamente sobre o processo adsorptivo para o corante azul de metileno.

Os valores referentes aos parâmetros de equilíbrio (R_L) encontram-se no intervalo entre $0 < R_L < 1$, indicando que o sistema é favorável para ambos adsorventes (YEDDOU e BENSMAILI, 2005)

A isoterma de Langmuir também nos permitiu calcular, por meio da constante $k_L (\text{L.mol}^{-1})$, a energia livre de Gibbs, ΔG_{ads}^0 , pela qual é possível estimar se o processo de adsorção é físico ou químico (Liu, 2006). Para as HDLs hidrofóbica (HDL-SDS) e hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) foram encontrados valores de $-30,9$ e $-28,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente, os quais indicam que o processo de adsorção é físico. O valor negativo sugere que o processo de adsorção ocorre espontaneamente (FERNANDES et al., 2012).

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO OLEOSO

5.4.1 Cinética de adsorção

Os ensaios adsorptivos para o efluente sintético oleoso (ESO) foram conduzidos em pH livre, neste caso em $\text{pH} = 7,6$. Foram realizados ensaios empregando como adsorvente as hidrotalcitas padrão e hidrofóbicas, nas suas formas natural (HDL-C e HDL-SDS) e magnética (HDL-M e HDL-MSDS). Como resposta acompanhou-se a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) e Turbidez.

As amostras padrão, tanto natural (HDL-C), quanto magnética

(HDL-M), não apresentaram capacidade de remoção de COT nem turbidez do efluente sintético, indicando a ausência de afinidade pelo adsorbato (ESO). Diante deste fato apenas os ensaios com as hidrotalcitas hidrofóbica natural (HDL-SDS) e magnética (HDL-MSDS) serão apresentados.

Nas Figura 25 e 26 estão apresentadas as cinéticas de adsorção do efluente sintético oleoso (ESO), considerando a remoção de COT e Turbidez, respectivamente.

Figura 25. Cinética de adsorção do efluente sintético oleoso em HDLs hidrofóbicas acompanhada pela remoção de COT. Condições experimentais: $[HDL] = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $[pH] = 7,6$; $[ESO] = 0,3 \text{ \% (v/v)}$.

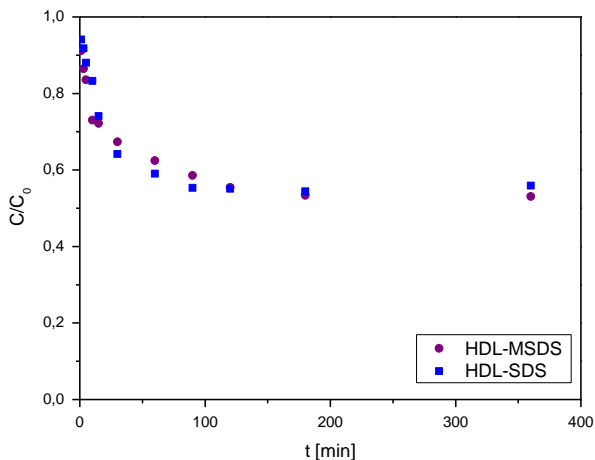
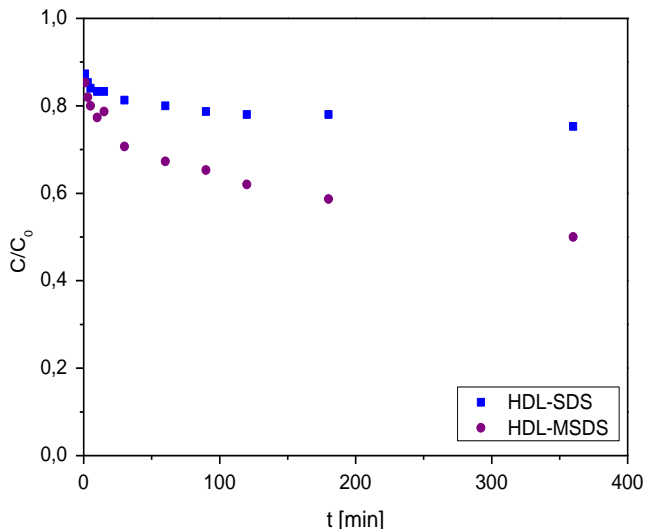


Figura 26. Cinética de adsorção do efuente sintético oleoso em HDLs hidrofóbicas acompanhada pela remoção da turbidez. Condições experimentais: $[HDL] = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $[pH] = 7,6$; $[ESO] = 0,3 \text{ \% (v/v)}$.



Para a resposta de remoção de COT, ambos os adsorventes apresentaram tendências e valores muito similares no decorrer do experimento. Observa-se uma rápida remoção de COT nos instantes iniciais, apresentando uma remoção de 28% com 15 minutos de contato, a qual torna-se mais lenta próxima ao equilíbrio, que ocorre em aproximadamente 90 minutos de contato.

A resposta turbidez, diferentemente do COT, apresenta comportamento distintos entre os adsorventes. A HDL hidrofóbica (HDL-SDS) apresenta uma rápida adsorção inicial, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 60 minutos, com uma remoção de 20 % da turbidez. Para a HDL hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) os resultados experimentais não apresentam uma região nítida de equilíbrio, a turbidez apresenta um decaimento contínuo durante os 360 minutos em que foi conduzido o experimento. Este decaimento é mais acentuado no início do processo, apresentando uma remoção de 30% com 30 minutos de contato, a qual corresponde a 60% da remoção total da turbidez (50%) obtida no final do experimento, ou seja, com 360 minutos de contato.

Para descrever melhor o processo cinético de adsorção os

ensaios cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo 1ª e 2ª ordem, as Tabelas 11 e 12 apresentam os parâmetros cinéticos calculados aplicando estes dois modelos.

Tabela 11. Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção de efluente oleoso sobre as hidrotalcitas sintetizadas para o modelo de pseudo 1ª ordem. (a)

Pseudo 1ª Ordem				
Adsorventes	Carbono Orgânico Total			
	q _e (exp)	q _e (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
HDL-SDS	578,3	457,14	3,50 x 10 ⁻²	0,9859
HDL-MSDS	595,5	435,28	2,47 x 10 ⁻²	0,9718
Turbidez				
Adsorventes	q _e (exp)	q _e (UT.L.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
HDL-SDS	555,0	262,64	4,23 x 10 ⁻²	0,8406
HDL-MSDS	1125,0	734,73	1,15 x 10 ⁻²	0,9198

Tabela 12. Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção de efluente oleoso sobre as hidrotalcitas sintetizadas para o modelo de pseudo 2ª ordem.

Pseudo 2ª Ordem				
Adsorventes	Carbono Orgânico Total			
	q _e (exp)	q _e (mg.g ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²
HDL-SDS	578,3	625,00	1,0 x 10 ⁻⁴	0,9968
HDL-MSDS	595,5	625,00	1,6 x 10 ⁻⁴	0,9956
Turbidez				
Adsorventes	q _e (exp)	q _e (UT.L.g ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²
HDL-SDS	555,0	500,00	6,0 x 10 ⁻⁴	0,9989
HDL-MSDS	1125,0	909,09	1,2 x 10 ⁻⁴	0,9902

O modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou, em relação ao modelo de pseudo primeira ordem, melhor ajuste para os dados experimentais tanto para a remoção de carbono orgânico quanto para a turbidez. Este fato foi vinculado aos maiores valores dos

coeficientes de correlação ($R^2 < 0,99$) e aos valores calculados para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), os quais são muito próximos dos valores experimentais.

Estes resultados sugerem que o modelo de pseudo segunda ordem descreve de forma satisfatória o mecanismo de adsorção neste sistema, sugerindo que a velocidade de adsorção pode ser controlada pelo processo de quimissorção, ou seja, pelas interações químicas entre o adsorvente e o adsorbato. O modelo cinético de pseudo segunda ordem tem sido amplamente aplicado para a adsorção de poluentes (pesticidas, corantes, ions metálicos, óleos e outros compostos orgânicos) em soluções aquosas (HO, 2006).

5.4.2 Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção das HDLs hidrofóbica e hidrofóbica magnética para o efluente sintético oleoso foi avaliada mediante isotermas de adsorção. As Figura 27 e 28 apresentam as isotermas de adsorção para as respostas COT e Turbidez, respectivamente, obtidas para os dois adsorventes (HDL-SDS e HDL-MSDS).

Figura 27. Isotermas de adsorção de efluente oleoso obtidas para as HDLs hidrofóbicas, acompanhada pela remoção de COT. Condições experimentais: 25°C; [HDL] = 2g.L⁻¹; [óleo] = 0,3% (v/v), pH = 7,6.

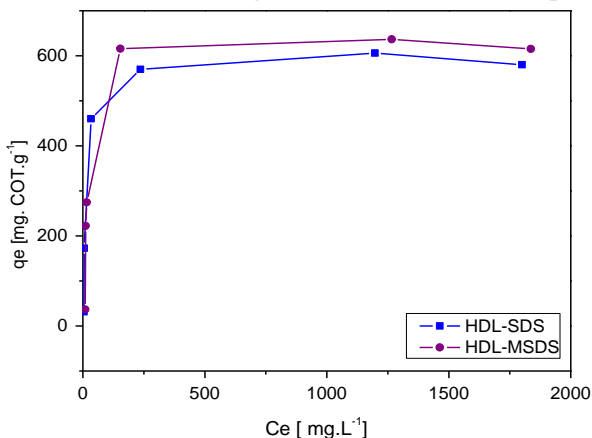
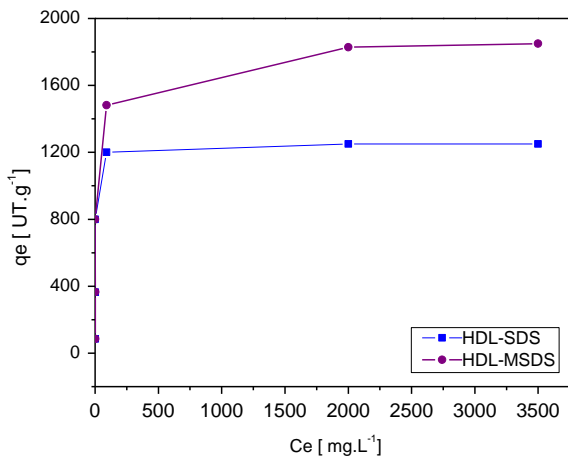


Figura 28. Isotermas de adsorção de efluente oleoso obtidas para as HDLs hidrofóbicas, acompanhada pela remoção da turbidez. Condições experimentais: 25°C; [HDL] = 2g.L⁻¹; [óleo] = 0,3% (v/v), pH = 7,6.



De acordo com a classificação Giles et al. (1960), as isotermas de adsorção do óleo apresentam forma de L. Este tipo de isoterma sugere condição favorável de o equilíbrio entre a concentração do adsorbato em suspensão e a concentração na superfície do adsorvente

As isotermas foram ajustadas aos modelos Langmuir e Freundlich e os parâmetros calculados para as respostas COT e Turbidez são apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13. Parâmetros de ajuste da adsorção de COT aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir				
	$q_{\max} \text{ Exp. (mg.g}^{-1}\text{)}$	$q_{\max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	R^2
HDL-SDS	606,0	588,2	0,041	0,998
HDL-MSDS	636,0	625,0	0,020	0,994
Freundlich				
	$n_F \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K_F \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	R^2	
HDL-SDS	2,83	59,08	0,6371	
HDL-MSDS	3,04	21,83	0,5686	

Tabela 14. Parâmetros de ajuste da adsorção de Turbidez aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir				
	$q_{\max \text{ Exp.}} (\text{UT.L.g}^{-1})$	$q_{\max} (\text{UT.L.g}^{-1})$	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$	R^2
HDL-SDS	1505	1250	4,000	0,999
HDL-MSDS	1850	2000	0,167	0,999
Freundlich				
	$n_F (\text{UT.L.g}^{-1})$	$K_F (\text{L.mg}^{-1})$	R^2	
HDL-SDS	5,48	325,0	0,507	
HDL-MSDS	4,20	308,0	0,655	

Os elevados valores de coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$) observados, em ambas as respostas, indicam um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. Segundo as hipóteses do modelo Langmuir, a adsorção ocorreu com formação de monocamada, sendo que o valor estimado de q_{\max} consiste na saturação da monocamada do adsorvente.

O fator de separação R_L calculado para as amostras HDL-SDS e HDL-MSDS foi de 0,039 e 0,074 para o COT e $1,1 \times 10^{-4}$ e $2,9 \times 10^{-3}$ para a turbidez respectivamente. Como todos resultados encontram-se no intervalo $0 < R_L < 1$ a adsorção é considerada favorável.

Para as duas respostas avaliadas (COT e Turbidez) a forma hidrofóbica e magnética (HDL-MSDS) apresentou maiores capacidades adsorptivas em relação à forma hidrofóbica (HDL-SDS) indicando um efeito positivo das partículas magnéticas de óxido de ferro na remoção do efluente oleoso. Este efeito positivo atribuído ao óxido de ferro está coerente com resultados encontrados na literatura, pois em estudo recente Flores (2012), verificou que adsorventes de óxido de ferro apresentaram uma elevada capacidade de remoção de efluentes também oleosos contendo fluido de usinagem.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nestes estudos concluímos que:

O surfactante dodecilsulfato de sódio foi intercalado com sucesso na estrutura da hidrotalcita por meio da síntese pelo método de coprecipitação sob atmosfera de nitrogênio. Sua incorporação alterou propriedade hidrofílica da hidrotalcita para hidrofóbica, possibilitando a adsorção de moléculas orgânicas via interações hidrofóbicas com a superfície da adsorbente.

As diferentes quantidades de SDS empregadas na síntese apresentaram influência no valor dos espaçamentos basais, sugerindo diferentes arranjos das moléculas no espaço interlamelar. Um arranjo paralelo das moléculas em relação as lamelas foi sugerido quando aplicada uma quantidade de 0,01 mol SDS. Para as quantidades de 0,02 e 0,03 mol, um arranjo das moléculas em bicamada parcialmente sobreposta foi sugerido.

A síntese de partículas magnéticas de Fe_3O_4 é favorecida com o aumento da temperatura de síntese, e conduz à formação de partículas em escala nanométrica.

As partículas magnéticas foram incorporadas nas hidrotalcitas sem interferir nas suas estruturas nem na sua hidrofobicidade.

As hidrotalcitas preparadas com o ânion carbonato, tanto a natural (HDL-C), quanto a magnética (HDL-M) não apresentaram afinidade pelos adsorbatos orgânicos (óleo e azul de metileno) como prevê sua característica hidrofílica. Já as hidrotalcitas hidrofóbicas preparadas com SDS apresentaram capacidade de remoção para ambos compostos.

Os dados cinéticos da adsorção de azul de metileno sobre as hidrotalcitas hidrofóbicas HDL-SDS e HDL-MSDS ajustaram-se bem ao modelo de pseudo primeira ordem e as isotermas ao modelo de Lagmuir. Sendo que a HDL-MSDS apresentou uma menor capacidade adsorptiva em relação a HDL-SDS, a qual foi vinculada a presença do óxido de ferro na hidrotalcita que provoca uma diminuição de área superficial e diâmetro de poro.

Nos ensaios de remoção de óleo no efluente sintético, as hidrotalcitas HDL-SDS e HDL-MSDS apresentaram boa capacidade de adsorção para o efluente oleoso, indicada pelas elevadas remoções de carbono orgânico total (COT) e turbidez. Os dados cinéticos ajustaram-

se melhor ao modelo cinético de pseudo segunda ordem indicando que as interações químicas influenciam no processo de adsorção. As isothermas de equilíbrio da adsorção ajustaram-se ao modelo Lagmuir, sendo que para a remoção de COT a capacidade de adsorção calculada foi de 588,2 mg.g⁻¹ para a HDL-SDS e 625,0 mg.g⁻¹ para a HDL-MSDS. A maior adsorção para a HDL-MSDS sugere um efeito positivo do óxido de ferro na remoção deste adsorbato.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos durante do desenvolvimento deste estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Avaliar o efeito do pH e os parâmetros termodinâmicos na adsorção do efluente oleoso;
- Testar ciclos;
- Avaliar a capacidade de tratamento frente um efluente real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR-ARTEAGA K.; RODRIGUEZ, J.A; BARRADO,E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, p. 157–165, 2010.

ANBARASAN,R. LEE, W.D.; IM, S.S. Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides—XRD study. *Bull. Mater. Sci.*, v. 28, n. 2, p. 145–149, 2005.

ATIA, A.A.; DONIA, A.M.; AL-AMRANI, W.A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. **Chemical Engineering Journal**, v.150, p. 55-62, 2009)

AY, N.; KONUK, D.; ZÜMREOĞLU-KARAN, B. Magnetic nanocomposites with drug-intercalated layered double hydroxide shell supported on commercial magnetite and laboratory-made magnesium ferrite core materials. **Materials Science and Engineering** , v.31, p. 851–857, 2011.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York, Taylor & Francis, 2005

BENITO, J.M.; CAMBIELLA A.; LOBO, A.; GUTIÉRREZ, G.; COCA, J.; PAZOS, C. Formulation, characterization and treatment of metalworking oil-in-water emulsions. **Clean Techn Environ Policy**, v. 12, p. 31-41, 2010.

BERCOFF, P.G.; BERTORELLO H.R.; SAUX C.; PIERELLA L.B.; BOTTA P.M.; KANAZAWA, T.; ZHANG Y. Magnetic properties of Co-impregnated zeolites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** ,v. 321, p. 3813–3820, 2009.

BERCOFF, P.G.; BERTORELLO, H.R; SAUX, C.; PIERELLA, L.B.; BOTTA,P.M.; KANAZAWA, T.; ZHANG, Y.Magnetic properties of Co-impregnated zeolites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 3813–3820, 2009.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos**

de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BOURAADAA, M.; LAFJAH , MAMA.; OUALI, M. S.; MENORVAL, L.C. Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 15, p. 911–918, 2008.

BRUNA, F.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 33, p. 116–124, 2006.

BUZEA, C.; PACHECO, I.I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v.2, p. 17-71, 2007.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. LTC, São Paulo, 2002- John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ C.; RODRIGO, M. A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 44-51, 2008.

CAVANI, F.; TRIFIR, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 1773-301, 1991.

CHANG, Y.; REN, C.; YANG, Q.; ZHANG, Z.; DONG, L.; CHEN X.; XUE, D. Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8610– 8616, 2011.

CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG, J.; ZHOU, J.; GUO, Y.; LIU, H. Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal** , v.185, p. 120– 126, 2012.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. **Journal of**

Membrane Science, v. 151, p. 13-28, 1998.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Segunda ed.: Editora da Universidade de São Paulo, 1923.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CLEARFIELD, A.; KIEKE, M.; KWAN, J.; COLON, J.L.; WANG, R.C. Intercalation of dodecyl sulfate into layered double hydroxides, **J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.**, v. 11 p. 361–378, 1991.

COCA-PRADOS, J.; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ, G.. Water Purification and Management. Espanha: Springer, 2009

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER S.B.C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA L.C.A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30 p. 1077-1081, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), **Resoluções do CONAMA: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**, n.357, de 17/08/2005, Brasília, SEMA, 2005

COSTA, F.R.; LEUTERITZ, A.; WAGENKNECHT, U.; JEHNICHEN, D.; HÄUBLER, L.; HEINRICH, G. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 153–164, 2008.

COSTANTINO, U.; NOCCHETTI, M.; SISANI, M.; VIVANI, R.. Recent progress in the synthesis and application of organically modified hydrotalcites. **Z. Kristallogr**, v. 224, p. 273-281, 2009.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**. v. 21, p. 300-311, 1998.

CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, A.M.C.; CONSTANTINO, V.R.L.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2001.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FERNANDES, A.N.; ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N.A.; SIERRA, M.M.S. Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat. **Journal of Molecular Structure**, v. 982, p. 62–65, 2010.

FLORES, R.G. **Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

GILES, C. H.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Chem Soc**, v. 3, p. 3973-3998, 1960.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface area and Porosity**, Acad. Press Londres, 1982.

GRYTA, M.; KARAKULSKI, K.; MORAWSKI, A.W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. **Water Research**, v.35, n. 15, p. 3665–3669, 2001.

HEMPOONSERT, J.; TANSEL, B.; LAHA, S. Effect of temperature and pH on droplet aggregation and phase separation characteristics of flocs formed in oil–water emulsions after coagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 353, p. 37-

42, 2010.

HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

JEAN, M.; NACHBAUR, V.; BRETON, J.L. Synthesis and characterization of magnetite powders obtained by thensolvothermal method: Influence of the Fe³⁺ concentration. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 425-429, 2012.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 274, p. 34-36, 2006.

LUTHER, S.; BORGFELD, N.; KIM, J.; PARSONS, J.G. Removal of arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 30-36, 2012.

MINGSHUN, Y.; QIANG, X.; JUN, Z.; JUAN, L.; YAN, W.; ZHANG, X.; QINGWU, Z. Effects of coal rank, Fe₃O₄ amounts and activation temperature on the preparation and characteristics of magnetic activated carbon. *Mining Science and Technology*, v. 20, p. 0872-0876, 2010.

MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y. Treatment of oily waters using vermiculite. **Water Research**, v. 39, p. 2643-2653, 2005.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 255-261, 2004.

OLIVEIRA, L.C.A., GONCALVES, M, OLIVEIRA, D, GUERREIRO, M, GUILHERME, L, DALLAGO, R.M., Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. **Journal of Hazardous Materials**, v.141, p.344 - 347, 2007.

OLIVEIRA, L.C.A.; PETKOWICZ, D.I.; SMANIOTTO, A.; PERGHER S.B.C. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. **Water Research**, v.38, p. 3699–3704, 2004.

OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A; FABRIS J.D.; SAPAG K.; GARG V.K.; LAGOA R.M.; Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 169– 177, 2003.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E.. **Applied colloid and surface chemistry**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. L. **Materiais Laminares Pilarizados preparação, caracterização, propriedades e aplicações**. Edifapes, 2005.

REICHLER, WALTER T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, v. 22, p. 135-141, 1986.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 139–155, 2002.

SASAKI, T.; TANAKA, S. Adsorption behavior of some aromatic compounds on hydrophobic magnetite for magnetic separation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 327–334, 2011.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2005.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K.R O.; RODRIGUES, M. G.F; WIEBECK, H; DIAZ ,F. R.V. Uso de argilas organofílicas na purificação de efluentes oleosos. **In: CBECIMAT**, 17, Foz do Iguaçu, 2006.

TOLEDO, T.V.; BELLATO, C.R.; PESSOA, K.D.; FONTES, M.P.F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de

equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 419-425, 2013.

TOLEDO, T.V.; BELLATO, C.R.; ROSÁRIO, R.H.; NETO, J.O.M. Adsorção de arsênio (V) pelo composto magnético hidrotalcita – óxido de ferro. **Química Nova**, v.34, p. 561-567, 2011.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-17, 1998.

WANG, B.; ZHANG, H.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 190-196, 2005.

WANG, J.; ZHOU, J.; LI, Z.; LIU, Q.; YANG, P.; JING, X.; ZHANG, M. Design of magnetic and fluorescent Mg–Al layered double hydroxides by introducing Fe₃O₄ nanoparticles and Eu³⁺ ions for intercalation of glycine. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 640–645, 2010.

WANG, L.; LI, BIN L.; ZHANG, X.; CHEN, C.; ZHANG, F. Effect of intercalated anions on the performance of Ni–Al LDH nanofiller of ethylene vinyl acetate composites. **Applied Clay Science**, v.56, p.110-119, 2012.

YAMAURA, M.; HORITA, A.S.; ODA H.T.Y. Eficiência das partículas magnéticas de quitosana na adsorção do corante reativo laranja 16. **7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, 2008.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; TIAR, C.; ARAB, L.; GARIN F. Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl–SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 176, p. 36-41, 2011.

Zaghouane-Boudiaf, H.; Boutahala, M.; Arab, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, v.187, p.142–149, 2012.

ZHANG, G.; WU, T.; LI, Y.; HUANG, X.; WANG, Y.; WANG, G.

Sorption of humic acid to organo layered double hydroxides in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal** , v. 191, p. 306–313, 2012.

ZHANG, H.; ZOU, K.; SUN, H.; DUAN, X. A magnetic organic–inorganic composite: Synthesis and characterization of magnetic 5-aminosalicylic acid intercalated layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 3485–3493, 2005.

ZHAO, H. E AND NAGY, K. L. Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 613–624, 2004.

ZHOU, Y; TANG, X.; HU, X; FRITSCHI S.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 400 – 406, 2008.

ZHU, JIANXI; YUANA, PENG; HE, HONGPING; FROST, RAY; TAOA, QI; SHEN, WEI; BOSTROM, THOR. In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 498–504, 2008.

ZÜMREOGLU-KARAN, B.; AY, A. N. Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, 2011.