



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUIMICA

CARLA CRISTINA VIDAL ALBUQUERQUE

HIDROTALCITAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REMOÇÃO DE PETRÓLEO  
EM EFLUENTES AQUOSOS

São Luís - MA

-2017-

CARLA CRISTINA VIDAL ALBUQUERQUE

HIDROTALCITAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REMOÇÃO DE PETRÓLEO  
EM EFLUENTES AQUOSOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química com área de concentração em Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

APROVADA EM: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra - DEQUI/UFMA  
- Orientador -

---

Profa. Dra. Kiany Sirley Bradão Cavalcante DAQ/IFMA  
- Membro Titular -

---

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques - DEQUI/UFMA  
- Membro Titular -

*“A caminhada é longa, a carga é pesada, mas se confiarmos e acreditarmos, tudo dará certo”  
(Carla Albuquerque).*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por estar sempre comigo e pelas oportunidades concedidas.

À minha família por todo apoio, em especial ao meu pai pelos ensinamentos á mim passados.

À minha mãe Maria Eliete Vidal em memória pelos princípios, coragem e confiança ensinados.

Ao meu namorado Adriano Rogério Silva Lima por ser companheiro e paciente nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Cicero Wellington Brito Bezerra pela paciência, humildade e dedicação. Por sempre está disponível em todos os momentos que precisei e ser não só um amigo mais um pai científico.

Meus agradecimentos ao grupo de pesquisa LIM e LIM-bionânos por me acolherem e por me proporcionarem momentos de alegria junto a essa família.

Aos meus companheiros de pesquisa Marta, Luziane e Antonio, pela amizade, por compartilharem seus conhecimentos e os momentos felizes e inesquecíveis proporcionados ao longo dessa caminhada.

A Roseane Silva Penha por ser um exemplo de garra e força, que sempre está disponível a ajudar a todos, não importa qual seja o momento.

A Liane, Lucy Rose e Chirlene, Suringo e Rayan pela amizade e alegrias durante este período.

Meus agradecimentos a minha amiga Clayane Carvalho dos Santos por toda ajuda e apoio.

A secretaria de pós-graduação em química-UFMA, UFSCAR, Unesp e IFMA pela pelas análises realizadas.

## Resumo

Hidrotalcitas foram sintetizadas na ausência e presença da sacarose, e nas temperaturas de 28 °C (HDL e HDL/S) e 65 °C (HDL/S-65), pelo método da coprecipitação. Todos os materiais foram caracterizados por ICPE, DRX, FTIR, MEV e BET. A formulação geral obtida foi:  $[Mg_{5,4}Al_2(OH)_{14,8}]CO_3 \cdot nH_2O$  para todas as amostras, confirmando o sucesso das sínteses. Os materiais foram empregados como adsorventes por dois métodos (Gravimetria e Turbidimetria), para remoção de petróleo a partir de uma emulsão em meio hidroalcoólico. A ordem de eficiência observada para uma massa de 0,03 g dos adsorventes para o método gravimétrico, foi: HDL/S-65 (92%) > HDL/S-28 (85%) > HDL (59%), indicando o efeito positivo da sacarose na síntese do material. Todas as adsorções seguiram uma cinética de pseudo-segunda ordem, com tempo de equilíbrio aproximado de 50 min. Com base nos resultados obtidos por gravimetria entendeu-se que um outro método seria necessário, para melhor entender o comportamento dos materiais aplicados. O método por turbidimetria apresentou uma cinética de adsorção favorável para a concentração utilizada, mostrando que o processo ocorreu aparentemente em multicamada, porém complexo. Os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e intrapartícula aplicados tem contribuições favoráveis para o entendimento desses processos levando em consideração os diversos fatores que influenciam a adsorção. O sistema nos mostra ainda que o HDL/S-28 tem maior capacidade de remoção que o HDL e HDL/S-65 respectivamente nos tempos de 8h e 24h: HDL (8h) = 3538, HDL/S-28 (8h) = 3907; HDL/S-65 (8h) = 2127; HDL (24h) = 3252, HDL/S-28 (24h) = 5122; HDL/S-65 (24h) = 4201.

Palavras-Chave: Sólidos estruturados, sacarose, direcionador de estrutura, cinética de adsorção

## ABSTRACT

Hydrotalcites were synthesized in the absence and presence of sucrose, and at temperatures of 28 °C (HDL and HDL / S) and 65 °C (HDL / S-65), by the coprecipitation method. All materials were characterized by ICPE, DRX, FTIR, MEV and BET. The general formulation obtained was:  $[Mg_{5.4}Al_2(OH)_{14.8}]CO_3 \cdot nH_2O$  for all samples, confirming the success of the syntheses. The materials were used as adsorbents by two methods (Gravimetry and Turbidimetry), for the removal of petroleum from an emulsion in hydroalcoholic medium. The order of efficiency observed for a mass of 0.03 g of the adsorbents for the gravimetric method was: HDL/S-65 (92%) > HDL/S-28 (85%) > HDL (59%), indicating the positive effect of sucrose on the synthesis of the material. All the adsorptions followed a pseudo-second order kinetics, with an equilibrium time of approximately 50 min. Based on the results obtained by gravimetry it was understood that another method would be necessary, to better understand the behavior of the materials applied. The turbidimetry method showed favorable adsorption kinetics for the concentration used, showing that the process apparently occurred in multilayer, however complex. The models of Pseudo-first order, Pseudo-second order and intraparticle applied has favorable contributions to the understanding of these processes taking into account the several factors that influence the adsorption. The system also shows that HDL / S-28 has a higher removal capacity than HDL and HDL / S-65 respectively at 8h and 24h: HDL (8h) = 3538, HDL / S-28 (8h) = 3907; HDL / S-65 (8h) = 2127; HDL (24h) = 3252, HDL / S-28 (24h) = 5122; HDL / S-65 (24h) = 4201.

Keywords: Structured solids, Sucrose, Hydrotalcites, Structure driver, Kinetics of adsorption

## LISTA DE ABREVIATURAS

A/O	Emulsão água em óleo.
DRX	Difração de DRX.
ICPE	Espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.
IFTR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
HDL	Hidrotalcita.
HDL/S-28	Hidrotalcita mais sacarose a temperatura de 28°C.
HDL/S-65	Hidrotalcita mais sacarose a temperatura de 65°C
Mg-Al	Magnésio e Alumínio.
HT	Hidrotalcita
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo.
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez.
O/A	Emulsão óleo em água.
ODL	Óxido duplo lamelar.
ODL/S-28	Óxido duplo lamelar mais sacarose a temperatura de 28°C.
ODL/S-65	Óxido duplo lamelar mais sacarose a temperatura de 65°C.
SAC	Sacarose
S <sub>BET</sub>	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ).

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação de Pseudo primeira ordem	Eq (1)	$\ln(qe - qt) = \ln qe - k_1 t$
Equação de Pseudo segunda ordem	Eq (2)	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe}$
Equação de difusão intrapartícula	Eq (3)	$q = K_d t^{0,5} + C$
Quantidade de óleo removido	Eq (4)	$qe = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m_{ad}}$
Equação da isoterma de Langmuir	Eq (5)	$qe = \frac{q_{max} K_L C_e}{m_1 + K_L C_e}$
Equação da isoterma de Freundlich	Eq (6)	$q = K_F C_e^{1/n}$
Equação linearizada de Freundlich	Eq (7)	$\log qe = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
Equação de Bragg	Eq (8)	$n\lambda = 2d \sin\theta$
Distância entre as lamelas	Eq (9)	$c = 3xd003$
Distância entre os cátions	Eq (10)	$a = 2xd110$
Quantidade de óleo removido	Eq (11)	$Q = \frac{(m_i - m_f)}{m_{ad}}$
Porcentagem de óleo removido	Eq (12)	$Q\% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar .....	18
Figura 2. Estrutura da Brucita.....	19
Figura 3. Estrutura da Hidrotalcita .....	20
Figura 4. Polítipos de Hidróxidos Duplos Lamelares .....	21
Figura 5. Polímero envolvendo as camadas da matriz lamelar .....	28
Figura 6. Polímero intercalado entre as camadas da matriz lamelar.....	28
Figura 7. Camadas da matriz lamelar esfoliada pelo polímero.....	29
Figura 8. Curva analítica obtida por turbidimetria para a quantificação de petróleo removido (NTU = 255,92C - 32,93) .....	46
Figura 9. DRX dos adsorventes produzidos: HDL; HDL/S-28; HDL/S-65; SAC-sacarose.....	50
Figura 10. FTIR dos adsorventes produzidos: (a)-HDL; (b)- HDL/S-28; (C)-HDL/S-65; (d)- SAC-sacarose.....	53
Figura 11. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos materiais sintetizados na presença e ausência do direcionador: HDL; HDL/S-28 e HDL/S-65 .....	54
Figura 12. Estabilidade da emulsão de petróleo durante o período de 24h .....	57
Figura 13. Cinética de adsorção de emulsão de petróleo (5,0 $\mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas na presença e ausência da sacarose.....	58
Figura 14. Percentagem de remoção de petróleo (5,0 $\mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas em função do tempo.....	59
Figura 15. Modelagem cinética para as curvas de adsorção: a) modelo de pseudo primeira ordem; b) modelo de pseudo segunda ordem. Resultados obtidos a partir da (Fig.13).....	60
Figura 16. Efeito da massa do adsorvente na remoção de petróleo por HDL; HDL/S-28; HDLS-65.....	61
Figura 17. Cinética de adsorção de emulsão de petróleo (3,3 $\mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas na presença e ausência da sacarose.....	63
Figura 18. Percentagem de remoção de petróleo (3,3 $\mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas em função do tempo.....	64
Figura 19. Modelagem cinética para as curvas de adsorção: a) modelo de pseudo primeira ordem; b) modelo de pseudo segunda ordem; c) intrapartícula. Resultados obtidos a partir da (Fig.17). .....	64

Figura 20. Efeito da massa do adsorvente na remoção de petróleo por HDL; HDL/S-28; HDLS-65. (Tempo de contato 8 h) .....	67
Figura 21. Isotermas de adsorção a temperatura ambiente para a remoção de petróleo no período de a) 8 h e b) 24 h para os materiais HDL; HDL/S-28; HDLS-65. ....	68
Figura 22. Modelagens para as isotermas de adsorção do petróleo em água:etanol por HDL, HDL/S-28 e HDL/s-65: a) modelo de Freundlich (8h); b) modelo de Freundlich (24h); c) modelo de Langmuir (8 h), e d) modelo de Langmuir (24 h). ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Minerais naturais e sua composição .....	17
Tabela 2. Combinações de cátions metálicos $M^{2+}$ e $M^{3+}$ em hidróxidos duplos lamelares (HDL's).....	20
Tabela 3. Mecanismos e características que desestabilizam as emulsões.....	32
Tabela 4. Técnicas utilizadas na remoção de óleo em efluentes aquosos.....	34
Tabela 5. Modelos cinéticos e descrição.....	37
Tabela 6. Composição e razão molar das hidrotalcitas sintetizadas .....	48
Tabela 7. Parâmetro de rede e diâmetro dos cristais.....	51
Tabela 8. Comparação do atual trabalho com outras pesquisas recentes existentes na literatura: Hidróxidos duplos lamelares e seus óxidos.....	56
Tabela 9. Equações e coeficiente de Pearson do modelo de pseudo segunda ordem para os adsorventes HDL; HDL/S-28 e HDL/S-65 .....	60
Tabela 10. Percentagem de remoção de petróleo para diferentes adsorventes .....	62
Tabela 11. Equações e coeficientes de Pearson para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens. Dados relativos aos resultados experimentais da Fig. 19. ....	65
Tabela 12. Parâmetros cinéticos obtidos segundo o modelo de difusão intrapartícula. Dados relativos aos resultados experimentais da (Fig. 19).....	66
Tabela 13. Valores dos Parâmetros de equilíbrio calculados e dados de correlação de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Dados para 8 h de contato..	70
Tabela 14. Valores dos Parâmetros de equilíbrio calculados e dados de correlação de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Dados para 24 h de contato. ....	70

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	17
2.1	<i>HIDROTALCITAS: Definição e Aspectos históricos</i> .....	17
2.1.1	<i>Estrutura dos HDL'S</i> .....	18
2.1.2	<i>Sínteses, propriedades e aplicações</i> .....	22
2.2	SACAROSE .....	24
2.2.1	<i>Definição e fonte</i> .....	24
2.2.2	<i>Composição Química, Estrutura, Propriedades e Aplicações</i> .....	24
2.2.3	<i>A sacarose atuando como direcionador de estrutura em materiais compósitos</i> .. .....	26
2.3	<i>Materiais compósitos</i> .....	27
2.4	PETRÓLEO .....	30
2.4.1	<i>Definição e aspectos gerais</i> .....	30
2.5	<i>Emulsões: Definição e estabilidade</i> .....	31
2.6	<i>Técnicas utilizadas para a remoção de petróleo</i> .....	33
2.7	Adsorção .....	34
2.7.1	<i>Definição e características</i> .....	34
2.7.2	<i>Estudo cinético de adsorção</i> .....	35
2.7.3	<i>Modelos cinéticos</i> .....	36
2.7.4	<i>Isotermas</i> .....	37
2.7.5	<i>Modelo de Langmuir</i> .....	38
2.7.6	<i>Modelo de Freundlich</i> .....	39
3	OBJETIVOS .....	41
3.1	<i>Objetivo Geral</i> .....	41
3.2	<i>Objetivos Específicos</i> .....	41
4	MATERIAIS e MÉTODOS .....	42
4.1	<i>Reagentes</i> .....	42
4.2	<i>Caracterização dos materiais sintetizados</i> .....	42
4.2.1	<i>ICPE- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado</i> .....	42
4.2.2	<i>DRX- Difrações de Raios X</i> .....	42
4.2.3	<i>IFTR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de FOURIER</i> .....	43

4.2.4	<i>MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo</i>	43
4.2.5	<i>BET- Área superficial específica total</i>	43
4.2.6	<i>Adsorção</i>	43
4.3	<i>Preparação das HT's de Mg-Al Método da Coprecipitação</i>	43
4.4	<i>Digestão da amostra</i>	44
4.5	<i>Preparo das emulsões</i>	44
4.6	<i>Testes de adsorção</i>	44
4.6.1	<i>Gravimetria (Standard Methods; ELANCHEZHIAN &amp; MEENAKSHI, 2017; RICE et al, 2012)</i>	45
4.7	<i>Turbidimetria</i>	46
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	47
5.1	<i>Caracterização das Amostras Sintetizadas</i>	47
5.1.1	<i>ICPE- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado</i>	47
5.1.2	<i>DRX- Difrações de Raios X</i>	49
5.1.3	<i>IFTR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de FOURIER</i>	52
5.1.4	<i>MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo</i>	53
5.1.5	<i>BET- Área superficial específica total</i>	55
5.2	<i>Aplicação dos materiais como adsorventes de petróleo</i>	57
5.2.1	<i>Estabilidade da emulsão de petróleo</i>	57
5.2.2	<i>Estudo Cinético e efeito da massa (gravimetria)</i>	58
5.2.3	<i>Ensaio de Adsorção (turbidimetria)</i>	62
6	<b>CONCLUSÃO</b>	71
7	<b>REFERÊNCIAS</b>	72

## 1 INTRODUÇÃO

A hidrotalcita é um mineral de ocorrência natural. Foi encontrado pela primeira vez na Suécia, por Carl Christian Hochstetter (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991). Este mineral, em virtude das suas características físico-químicas, exhibe lamelas com cargas positivas e a presença de ânions no espaço interlamelar, juntamente com moléculas de água (WANG et al, 2015; MARAPPA; KAMATH, 2015). Esta estrutura possibilita a obtenção de uma diversidade de compostos devido as substituições isomórficas dos íons de metais envolvidos ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ), bem como aos possíveis ânions e moléculas intercaladas. Por estas características, são também denominadas de “argilas aniônicas”, “hidróxidos duplos lamelares (HDL's)” ou “compostos tipo-hidrotalcita” (MA et al, 2012; MALLAKPOUR; DINARI, 2016).

As hidrotalcitas apresentam estrutura derivada da brucita, um hidróxido simples de magnésio, mas com camadas constituídas por íons  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , envolvidos em uma estrutura octaédrica de hidróxidos ( $OH^-$ ) e intercaladas por ânions carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) hidratados (MILLS et al, 2015; WAN et al, 2015). A fórmula geral para estes compostos pode ser representada por:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ , os metais divalentes e trivalentes desse mineral podem ser qualquer metal desde que tenham raios semelhantes aos respectivos  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , ou “x” na razão  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  (SHAN et al, 2015; THEISS et al, 2016).

Esses materiais vêm despertando o interesse dos pesquisadores devido as suas similaridades com as propriedades das argilas catiônicas, apresentando elevada área superficial, capacidade de troca iônica, porosidade, funções adsorventes, condutividade elétrica, resistência mecânica, sítios ácido de Bronsted e base de Lewis e como propriedade particular a capacidade de regeneração em meio aquoso proporcionando aplicações diversas (WU et al, 2013; NARASIMHARAO et al, 2013; SAJID et al, 2016).

Dentre as aplicações citadas recentemente na literatura tem-se a liberação controlada de fármacos (SAJID et al, 2016; HUANG et al, 2016), precursores de óxidos catalizadores (KIKHTYANIN et al, 2016), purificação de água (GU; ATHERTON; XU, 2015), suporte para eletrodos (SALINAS; ARAYA; GUERRERO, 2012), sensores eletroquímicos (ZHAN et al, 2017), biosensores (TONELLI et al, 2013), adsorção de gases (VITILLO, 2015) e contaminantes ambientais (DUTTA; PRAMANIK, 2013), fotocatalisadores (SILVA et al, 2014) e outros. Aplicações estas dependentes da composição química, proporções dos cátions na estrutura, propriedades do material e

dos métodos de síntese empregados (coprecipitação, reconstrução ou sal-óxido, síntese hidrotérmica e troca iônica) (WU et al, 2013; HALABI et al, 2012).

O método de preparo mais utilizado é o da co-precipitação, devido a rapidez, homogeneidade e simplicidade no controle das condições que favorecem a constituição dos materiais obtidos (WAN et al, 2015; SHAN et al, 2015).

O empilhamento das lamelas da estrutura dos HDL's para a formação da rede cristalina independe do método de obtenção. Entretanto, diferentes polítipos podem ser formados influenciados pelo grau de hidratação e pelo tamanho dos cristais, os quais são responsáveis pela quantidade de água absorvida ou adsorvida do ambiente (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; MALLAKPOUR; DINARI, 2015). Apresentando estruturas romboédricas e hexagonais, os polítipos do sistema cristalino para esses materiais são classificados como: 3R, 2H, 1H ou combinações simultâneas 3R-2H em um mesmo HDL, mostrando que a água influencia diretamente na simetria dos cristais. Esses sistemas cristalinos são importantes para a obtenção e aplicação de novos materiais estruturados (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; DARDER et al, 2007; MILLS et al, 2015).

Durante a síntese destes materiais, algumas substâncias podem ser inseridas para conferir alterações ou melhorias tanto na estrutura e morfologia dos materiais, quanto nas propriedades. Estes materiais atuam como modeladores da forma, nucleadores ou agentes direcionadores da estrutura, não participando da composição final do material preparado GRECO et al, 2013; VIEIRA et al, 2014. Dentre estas substâncias, cita-se a sacarose, a qual possui ampla variedade conformacional e ligações de hidrogênio multifuncionais em sua estrutura, favorecendo assim as interações intermoleculares (ZHENG et al, 2014; QUENEAU, et al, 2016; PATYK et al, 2012).

Apesar da diversidade de aplicação destes materiais, é com frequência que se observa na literatura, a modificação e a aplicação de materiais porosos para a remoção de contaminantes em efluentes naturais e industriais, devido principalmente ao seu baixo custo e acessibilidade (ZHOU et al, 2016; ZHONG et al, 2012).

Um desses contaminantes indesejáveis é o petróleo, ou derivados, oriundos de derramamentos ou vazamentos. Porém, a formação polifásica de uma camada superficial complexa de óleo em água formando as emulsões de petróleo ou lama oleosa podem causar sérios problemas à saúde humana, aos ecossistemas e ao meio

ambiente, fazendo com que se desenvolvam estudos na produção de novos materiais adsorventes para a sua remoção das áreas afetadas. Dentre estes materiais, destacam-se: areia (YANG et al, 2011), argilas organofílicas (UGOCHUKWU et al, 2014), zeólitas (SAREMNIA et al, 2016), fibras de algodão (YANG et al, 2011) e quitosana (BARROS et al, 2014).

A remoção dos contaminantes produzidos pela indústria petrolífera se constitui em um desafio. Apresentam baixa solubilidade em água e biodegradabilidade. Até a mais tênue lâmina de óleo é capaz de reduzir tanto a transferência de oxigênio entre o ar e água como a passagem da luz inibindo o desenvolvimento do ambiente aquático. Por este e outros motivos, é essencial o controle da quantidade dessas substâncias em ambientes hídricos, bem como o desenvolvimento de métodos seguros de recuperação de áreas impactadas (ZHOU et al, 2016; PINTOR et al, 2016).

Dentre estes métodos, destaca-se o da remoção por substâncias adsorventes. Esta técnica tem se mostrado eficiente, de fácil aplicação e de baixo custo, a depender do adsorvato e do meio. O adsorvente mais comum para esta aplicação, em função da sua porosidade e área superficial, é o carvão ativado. Entretanto, o custo substancial e a baixa seletividade deste adsorvente tem motivado a busca e o desenvolvimento por outros materiais adsorventes, com maior potencial de remoção e menor custo (ZHOU et al, 2016; PINTOR et al, 2016; ADEGOKE; BELLO, 2015; LENG, et al, 2015).

Este trabalho teve como objetivo, a produção de hidrotalcitas na ausência e presença de sacarose, bem como a verificação da eficiência destes materiais quanto à remoção de petróleo a partir do aquoso.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 HIDROTALCITAS: Definição e Aspectos históricos

O hidroxicarbonato de magnésio e alumínio,  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , foi descoberto na Suécia em 1842 por Carl Christian Hochstetter. (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991). Este mineral foi denominado de hidrotalcita (HT) pelo fato de algumas das suas propriedades, em especial a dureza, coloração e facilidade de pulverização, serem semelhantes às do talco (silicato de magnésio hidratado) (CAVANI et al, 1991)

Imediata a descoberta deste mineral, outras formulações com estruturas semelhantes foram descobertas, a exemplo da piroaurita,  $(Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ , bem como observadas diversas substituições isomórficas (Tabela 1). Desde então compostos do tipo (HT) vem despertando atenção de diversos pesquisadores, interessados não apenas na riqueza de informações estruturais, mas principalmente no aproveitamento das suas propriedades (MALLAKPOUR; DINARI, 2015; MALLAKPOUR; DINARI, 2016).

Estes materiais, em virtude das suas características químicas, são identificados como “argilas aniônicas”, hidróxidos duplos lamelares (HDL's) ou "compostos tipo-hidrotalcita" apresentando uma nomenclatura diversificada Tab.1 de acordo com a composição e o tipo (CAVANI et al, 1991; NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2013; WAN, et al 2015).

Tabela 1. Minerais naturais e sua composição

Cátions		Ânions	Nome do Mineral	
M <sup>II</sup>	M <sup>III</sup>	N <sup>-n</sup>	Romboédrico	Hexagonal
Mg	Al	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Hidrotalcita	Manasita
Mg	Al	OH <sup>-</sup>	Meixnerita	-
Mg	Cr	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Stichita	Barbetonita
Mg	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Pirourita	Sjogrenita
Mg	Fe	Cl <sup>-</sup>	Iowaita	-
Mg	Mn	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Desautelsita	-
Mg, Fe	Al	Cl <sup>-</sup>	Cloromagalumita	-
Ni	Al	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Eardliyita	Takovita
Ni	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Reevesita	honesita

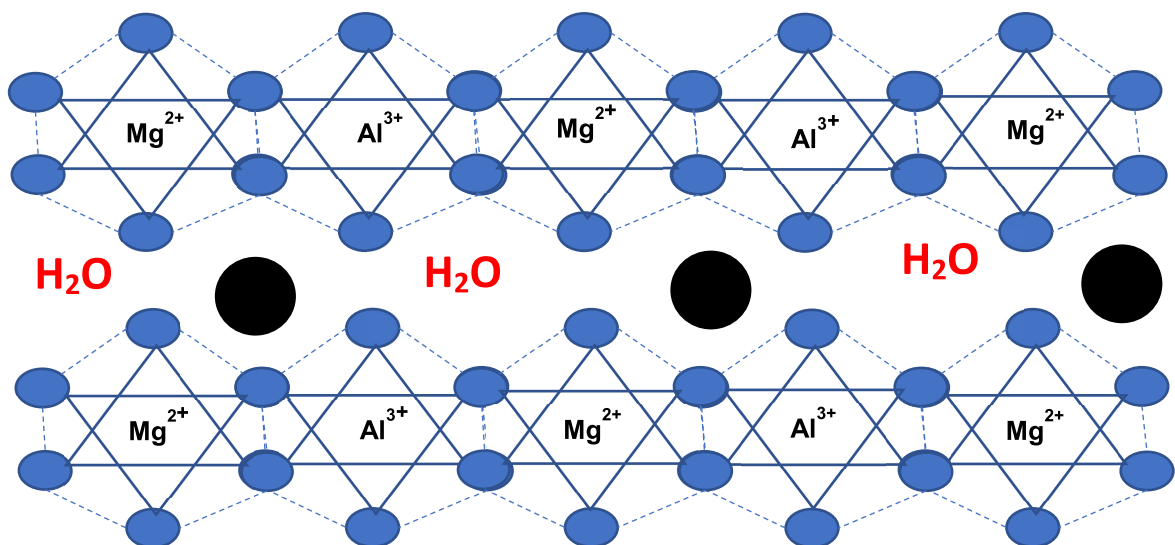
Fonte: CAVANI et al, 1991

Sendo que a síntese desses compostos foi preparada pela primeira vez em 1933 por Feitknecht (CREPALDE; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; WAN, et al 2015). Os quais podem ser obtidos facilmente em laboratórios por diferentes métodos apesar da sua escassez natural produzindo assim, uma variedade de compostos referentes a seu arranjo químico e ao baixo custo empregado na sua obtenção (CAVANI et al, 1991; WAN, et al 2015; MILLES et al, 2012).

### 2.1.1 Estrutura dos HDL'S

Inicialmente imaginava-se que os HDL's possuíam sua estrutura intercalada por camadas de hidróxidos (Fig. 1), fato este, refutado muitos anos depois após a análise desses cristais pela técnica de difração de raios X (DRX), mostrando em seu aspecto morfológico que os cátions metálicos localizavam-se na superfície lamelar, envolvidos por íons hidroxilas e seus ânions na região interlamelar (CAVANI et al, 1991).

Figura 1. Estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar

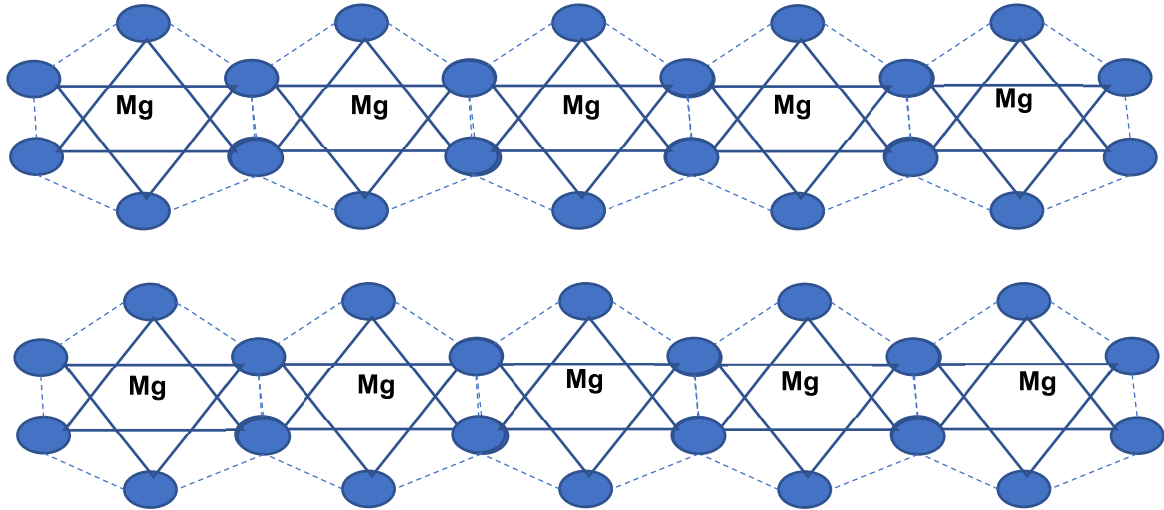


Fonte: Próprio autor

Posteriormente, também se observou que as estruturas dos HDL's são derivadas da brucita (Fig. 2), que é um hidróxido duplo simples, de forma plana, neutra e unidimensional, constituído por magnésio Mg em seu centro e ligados em seus vértices por ânions hidroxilas (OH<sup>-</sup>) coordenando-se octaedricamente, formando folhas infinitas de (Mg (OH)<sub>2</sub>) em sua superfície unidas por ligações de hidrogênio,

apresentando a seguinte estrutura (CREPALDE; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; MILLS et al, 2012).

Figura 2. Estrutura da Brucita

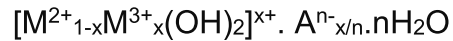


Fonte: Próprio autor

Desta forma, semelhantemente a estrutura do hidróxido simples de magnésio temos as hidrotalcitas (Fig. 3) que são hidróxidos duplos, formada por lamelas sobrepostas que podem ser constituídos por um metal divalente ( $M^{2+}$ ) e um metal trivalente ( $M^{3+}$ ), onde o magnésio e alumínio atuam como átomos centrais, ligados a ânions hidroxilas, formando lamelas positivas, organizando-se em uma rede octaédrica bidimensional podendo seus cátions serem substituídos isomorficamente de acordo com a Tab. 2 (CREPALDI; VALIM, 1998; ZHAO et al, 2011; WIMONSONG et al 2013).



Além de possuírem cátions trocáveis, este mineral também possui galerias que comportam ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{A}^{-n}$ ) e moléculas de água compensadoras de carga entre suas lamelas que podem ser igualmente trocados, sendo representados pela fórmula geral a seguir (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; THEISS; AYOKO; FROST, 2016).



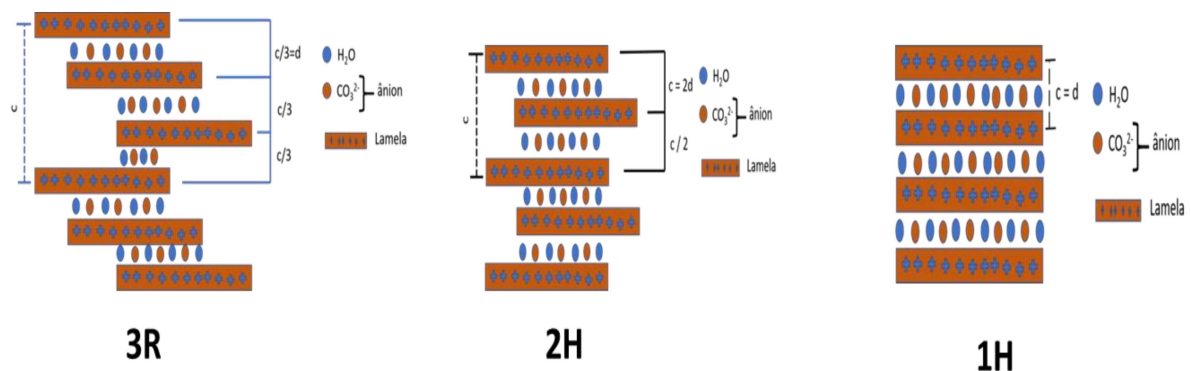
Sendo:

- $\text{M}^{2+}$  simbolizado por um cátion metálico divalente;
- $\text{M}^{3+}$  simbolizado por um cátion metálico trivalente;
- $\text{A}^{n-}$  simbolizado por um ânion intercalado com carga  $n^-$ .

Fato interessante observar que de acordo com o grau de hidratação pode-se obter também novos compostos como no caso o similar da Hidrotalcita formada por  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e como contra íon o carbonato na região interlamelar apresentando estrutura romboédrica (3R) e a Manessita de mesma composição, porém, com estrutura hexagonal (2H) (CAVANI et al, 1991; MILLS et al, 2012).

Atualmente se tem conhecimento de dois tipos de estruturas cristalinas (Fig. 4), que se diferenciam pela sequência organizacional das suas lamelas que são a 3R que é igual a três vezes a distância basal do parâmetro “c” da célula unitária hexagonal, 2H igual a duas vezes a distância basal do parâmetro “c” e à 1H. Esses polítipos estão intimamente ligados ao número de moléculas de água, incorporados a sua estrutura ou grau de hidratação (CREPALDE; VALIM, 1998; MILLS et al, 2012).

Figura 4. Polítipos de Hidróxidos Duplos Lamelares



Fonte: Próprio autor

Os polítipos de hidróxidos duplos lamelares estão organizados em ordem crescente de hidratação, sendo o mais comum entre a estrutura desses compostos o polítipo 3R, o qual o espaçamento basal deve ser medido baseando-se na espessura da lamela mais o tamanho do ânion interlamelar (CREPALDE; VALIM, 1998; MILLS et al, 2012).

Entretanto para que um composto seja classificado como um HDL, não é necessário que o mesmo possua somente dois cátions metálicos, outras formas também são possíveis. (WAN, et al 2015, MILLS et al, 2012).

### *2.1.2 Sínteses, propriedades e aplicações*

Embora estes materiais não sejam muito abundantes na natureza, podem facilmente ser preparados em laboratório e a um custo relativamente acessível. (WAN, et al 2015; DARDER; RUIZ-HITZKY, 2005; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017; RUIZ-HITZKY, MARGARITA; ARANDA, 2005).

O método mais comum utilizado para a síntese desses materiais é o da coprecipitação ou método sal-base (podendo ser a pH constante ou variável) realizado pela primeira vez em 1933 por Feitknecht. (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017).

Esse método consiste basicamente na adição da solução contendo os cátions divalentes e trivalentes desses sais a uma solução que contém os hidróxidos e o ânion a ser intercalado, sendo que a natureza das concentrações, velocidade de adição, agitação, pH final, devem ser controlados constantemente. (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; CAVANI et al, 1991; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017).

As condições acima citadas são favoráveis para uma melhor estrutura dos cristais de HDL's formados, prevenindo à obtenção de fases indesejáveis, boa homogeneidade, a precipitação dos óxidos duplos esperados e ainda facilitar a troca iônica existente nesses materiais. (WAN, et al 2015, MALLAKPOUR; HATAMI, 2017; VACCARI, 1998). Outros métodos de síntese são citados na literatura.

Método do sal-óxido: Reação entre a solução do óxido  $M^{2+}$  com o óxido  $M^{3+}$ , sobre o ânion de interesse. Desvantagem, demora na síntese, controle rígido do pH. Vantagens, materiais apresentam boa organização lamelar (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017, VACCARI, 1998).

Síntese hidrotérmica: Os cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são usados na forma de óxidos, sobre o ânion a ser intercalado. Desvantagem, presença de temperaturas e pressões

elevadas (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017; GUALANDI et al, 2015).

Hidrólise Induzida: Reação do hidróxido do  $M^{2+}$  sobre o sal do  $M^{3+}$  junto com o ânion a ser intercalado. Desvantagem, apresenta baixa cristalinidade. Vantagem, menor tempo de síntese (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017).

Síntese por via eletroquímica: Utiliza o eletrodo do  $M^{2+}$  com a solução do mesmo sal e o nitrato do  $M^{3+}$ . Desvantagem, apresenta baixa cristalinidade. Vantagem, pode ser aplicado como eletrodo (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991).

Método sol-gel: Reação da solução alcoólica do óxido de magnésio, dissolvido em HCl com uma solução alcoólica de tri-sec-butóxido de alumínio aquecida em refluxo e agitada. Desvantagem, cuidado durante formação do gel. Vantagem, apresentam elevada organização estrutural (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017).

Síntese por via troca iônica: O HDL é colocado em contato com o ânion de interesse em concentração superior ao presente na estrutura. Desvantagem, utiliza-se concentrações elevadas para que haja a troca, porém eficiente (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; MALLAKPOUR; HATAMI, 2017).

Síntese por reconstrução: calcinação da hidrotalcita. O óxido misto produzido é colocado na solução do ânion que se deseja intercalar. Desvantagem, dificuldade em se controlar o pH. Vantagem, através da regeneração, se pode intercalar até macromoléculas (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; INDRASEKARA; KOTTEGODA, 2011).

A versatilidade e propriedades previamente citadas destes materiais justificam os investimentos e esforços em sínteses e modificações, especialmente na forma de nanocompósitos, que assistimos atualmente na literatura (DARDER; RUIZ-HITZKY; 2005; WAN, et al, 2015).

Por apresentarem elevada área superficial, baixa condutividade térmica, alta refratariedade, capacidade de troca abrangente e melhor biocompatibilidade, estes materiais podem ser utilizados: Na liberação controlada de fármacos (HUANG et al, 2016; SAJID; BASHEER, 2016); precursores de óxidos catalizadores (KIKHTYANIN et al, 2016); purificação de água (GU; ATHERTON; XU, 2015); suportes (SALINAS; ARAYA; GUERRERO, 2012); sensores eletroquímicos (ZHAN et al, 2017);

biosensores (TONELLI et al, 2013); adsorventes de gases (VITILLO, 2015) e contaminantes ambientais (DUTTA; PRAMANIK, 2013); fotocatalisadores (SILVA et al, 2014) dentre outros.

## 2.2 SACAROSE

### 2.2.1 Definição e fonte

A sacarose é um carboidrato classificado como um dissacarídeo não redutor de origem vegetal, composto por dois monossacarídeos e que possui uma das menores massas moleculares entre os carboidratos (BOSCOLO, 2003).

Apresentando fórmula molecular ( $C_{12}O_{11}H_{22}$ ), é conhecida popularmente como açúcar ou açúcar de mesa. Proveniente principalmente da cana de açúcar (*Saccharum Officinarum*) e da beterraba (*Beta Vulgaris*), sendo um dos açúcares mais utilizados em escala mundial (LU et al, 2017). Comercialmente sua extração, refino e cristalização é originalmente realizado através dessas duas fontes, devido sua ampla distribuição nas plantas vasculares superiores podendo-se obter até 99,8% de sacarose. (LU et al, 2017, EVERARD et al 2017).

Estas características ocorrem por causa da composição e da estrutura apresentada por esses compostos mostrando-se altamente estável em diversos meios (MATHLOUTHI et al, 1995).

### 2.2.2 Composição Química, Estrutura, Propriedades e Aplicações

Os carboidratos apresentam fórmula geral  $[C_n (H_2O)_x]$  onde n e x são números inteiros. Composta por carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H), a sacarose é a molécula orgânica mais pura e abundante produzida em escala industrial e mundial a partir de recursos renováveis. (KHAN; JONES, 1988; BOSCOLO, 2003; QUENEAU; FITREMANN; TROMBOTTO, 2004).

A mesma apresenta em sua estrutura dois monossacarídeos, a  $\beta$ -D-Frutofuranosil e  $\alpha$ -D-glicopiranosose onde é unida por uma ligação O-glicosídica, proveniente da hidroxila de uma molécula de glicose, ligados ao carbono anomérico da molécula de frutose, que são facilmente hidrolisáveis liberando os componentes de origem (MATHLOUTHI; REISER, 1995; KHAN; JONES, 1988; WIERCIGROCH et al, 2017; QUENEAU; FITREMANN; TROMBOTTO, 2004).



A elevada interação da água com a sacarose mostra seu aspecto essencialmente hidrofílico apresentando ligações de hidrogênio fortes tanto com a água como com as moléculas de sacarose entre si. Essas interações são especificamente localizadas, podendo haver restrições estéricas a hidratação que dependem do tamanho e da estereoquímica da molécula de hidrato de carbono (BOSCOLO, 2003; QUENEAU et al, 2008; SHIMIZU, 2013; CARDOSO et al, 2012; WIERCIGROCH et al, 2017).

A reatividade e a seletividade da sacarose são dependentes de alguns fatores como: a capacidade de hidratação, a temperatura e o pH, que promovem as substituições das hidroxilas da estrutura e as interações intermoleculares que abrangem os oito grupos hidroxilas que envolvem toda a sua estrutura (SHIMIZU, 2013; QUENEAU et al, 2008; QUENEAU; FITREMANN; TROMBOTTO, 2004 QUENEAU et al, 2008;)

A fusão da sacarose está em torno de 160°C – 192° C dependendo do grau de pureza e do grau de hidratação. Temperatura acima desta se obtém a formação de compostos caramelizados mais complexos, de alto peso molecular, até a total carbonização por volta de 600°C (KHAN; JONES, 1988, MATHLOUTHI; REISER, 1995; LU et al, 2017; CAI et al, 2014; BOSCOLO, 2003).

A temperatura tem papel fundamental na decomposição e formação de novas substâncias. Em temperaturas brandas a sacarose perde água e carbono na forma de CO<sub>2</sub> a uma temperatura mínima de 93 °C (KHAN; JONES, 1988; LU et al, 2017; STARZAK; MATHLOUTHI, 2006; PINTO et al, 2009).

Com capacidade calorífica entre 0-100°C e densidade maior que água 1,57g/cm<sup>3</sup>, a sacarose tanto sólida quanto em meio aquoso é utilizada frequentemente para diversas finalidades (KHAN; JONES, 1988; MATHLOUTHI; REISER, 1995).

A mesma quando combinada com outros materiais pode exibir propriedades como a plasticidade, nucleação ou encapsulamento e ainda propriedades osmóticas. (EVERARD et al, 2017; TACKENBERG ET AL, 2014; EBRAHIMI; SADEGHI, 2016)

Desta forma a sacarose pode ser aplicada: Na produção de catalizadores para a hidrolização da sacarose por zeólitas (PINTO et al, 2012), em óxidos mistos como template a base de tipo hidrotalcitas para a síntese catalítica de biodiesel (COELHO et al, 2017), modificação de hidrotalcitas com sacarose para a produção de biohidrogênio (LE; NITISORAVUT, 2015).

Recentemente este carboidrato também é inserido em materiais porosos, produzindo nanocompósitos a base de sacarose com argila para aplicações catalíticas (ANADÃO et al, 2011), compósito de carbono para a adsorção de corantes (KAZAC et al, 2017); Nanocompósitos com açúcar caramelizado (DARDER; RUIZ-HITZKY, 2005) e ainda nanocompósitos esfoliados para aplicação na liberação controlada de fármacos (INDRASEKARA; KOTTEGODA, 2011).

### *2.2.3 A sacarose atuando como direcionador de estrutura em materiais compósitos*

As características apresentadas pela sacarose em função da composição estrutural e seletividade reacional faz com que a mesma atue como modelador estrutural já que age como um ligante e formador de poros em diversas matrizes em especial nos materiais porosos (MATHLOUTHI et al, 1995, VIEIRA et al, 2014; KUMAN et al, 2015).

Seu tamanho, neutralidade e densidade quando combinados com outros materiais faz com que suas moléculas se alojem em volta das superfícies porosas envolvendo-as de forma a proteger esses locais, interagindo de alguma forma com os componentes superficiais. Quando em excesso a sacarose impõe limitações à difusão de reagentes e outras moléculas volumosas impedindo que haja contato direto com a fase inorgânica, estruturando a matriz (GRECCO et al, 2013; VIEIRA et al, 2014).

Essa limitação na difusão de outros componentes é um fator determinante para o controle seletivo dessa molécula para um determinado produto da reação, que ao não apresentar toxicidade, ter custo acessível e ainda haver a possibilidade de ocorrer várias modificações ou substituições ao longo da sua estrutura vem despertando o interesse de pesquisadores constantemente (BOSCOLO, 2003; GRECCO et al, 2013; VIEIRA et al, 2014; REZVANI; AKBARI, 2015).

O seu efeito direcionador consiste em moldar ou estruturar certos materiais contribuindo para a sua cristalinidade, controlar o tamanho dos poros, interagir com a superfície do material e de certo modo contribuir para aumentar a estabilidade do material poroso (LEE, DONG-WOOK; LEE, KEW-HO, 2011; COELHO et al, 2017; QUENEAU et al, 2014; BOSCOLO, 2003, Lu et al, 2017).

Esses direcionadores quando submetidos a condições térmicas brandas tendem a formar espécies poliméricas, diminuindo a densidade de carga e a temperaturas elevadas não participam da composição final do material produzido,

apresentando, portanto, propriedades funcionais atrativas (GRECCO et al, 2013; VIEIRA et al, 2014; LEE, DONG-WOOK; LEE, KEW-HO, 2011).

Um dos prováveis mecanismos utilizando esses direcionadores de estrutura consiste na produção de compósitos de natureza inorgânica-orgânica. Onde ocorrem interações de origem eletrostáticas e de hidrogênio atuando no processo de auto-organização estrutural como aumento da área superficial e no volume dos poros (JIN et al, 2016; COELHO et al, 2017, VIEIRA et al, 2014).

As interações formadas pela combinação desses materiais devido à presença de sítios ácidos e básicos, estabilidade química e térmica, os tornam materiais potenciais para a obtenção de materiais compósitos multifuncionais em diversas matrizes. Pois essas características apresentada a exemplo da sacarose e da hidrotalcita atuam no sentido de acentuar propriedades já existentes formando os materiais compósitos (COELHO et al, 2017).

### 2.3 *Materiais compósitos*

Várias combinações são realizadas para se obter materiais com características e propriedades ainda melhores que satisfaça as perspectivas tecnológicas, econômicas e que sejam ambientalmente corretas (OLIVATO et al, 2017; CAMPILHO, 2017).

Diante desta realidade se destacam os materiais nanocompósitos que são constituídos por duas ou mais fases sólidas, onde geralmente a fase contínua é um polímero orgânico e a fase dispersa é um sólido inorgânico em escala nanométrica, o qual atua como agente de reforço (DARDER et al, 2007; RAY; OKAMOTO, 2003).

Os materiais compósitos e nanocompósitos são obtidos por diversas rotas de síntese e a natureza dos seus componentes, podem ser de origem orgânica-orgânica, inorgânica-inorgânica ou inorgânica-orgânica (DARDER et al,2007; RUIZ-HITZKY et al;2005).

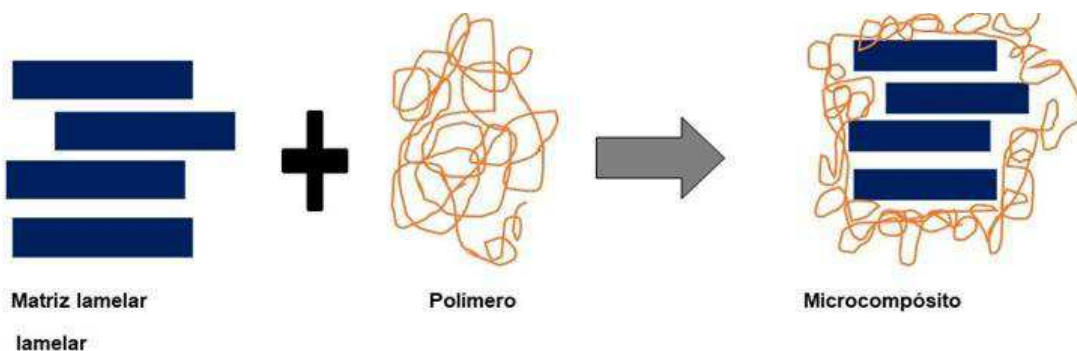
Esses compósitos se mostram interessantes, já que se podem produzir novos materiais a partir de substâncias naturais e ambientalmente corretas a sacarose e a hidrotalcita são citadas como exemplo, constituindo os bionanacompósitos com propriedades estruturais atraentes e com a finalidade de proteção ou revestimento (DARDER et al, 2007; RUIZ-HITZKY, 2005;

Desta forma, os materiais compósitos estruturados com polímeros, cuja matriz é um composto lamelar possui a seguinte classificação (Compósitos convencionais

ou microcompósitos, Nanocompósito intercalado, Nanocompósito esfoliado) de acordo com a literatura (MALLAKPOUR; HATAMI, 2017; MITTAL, 2009; RUIZ-HITZKY, 2005; OKAMOTO, RAY, 2003; DARDER et al, 2007).

Compósitos convencionais ou microcompósitos: nesse tipo de material geralmente o polímero fica adsorvido na superfície do composto lamelar (Fig. 5) e duas fases diferentes são observadas. Materiais dessa natureza são capazes de melhorar algumas propriedades da fase dispersa quando há interações entre as partes.

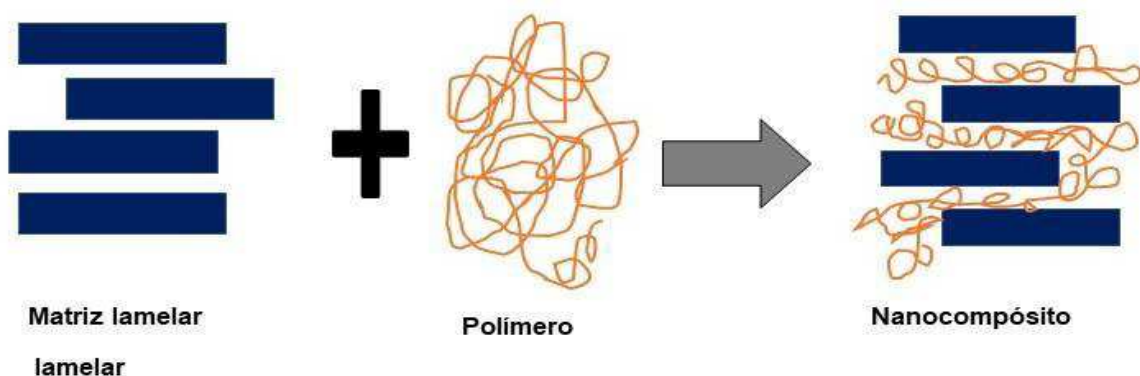
Figura 5. Polímero envolvendo as camadas da matriz lamelar



Fonte: Próprio autor

Nanocompósito intercalado: nesse caso tem-se o polímero de interesse intercalado entre as lamelas do composto lamelar (Fig. 6), confirmado pelo aumento do espaço entre as lamelas, favorecida por uma maior interação entre a fase dispersa e a fase contínua. Obtendo-se, portanto propriedades e características diferenciadas.

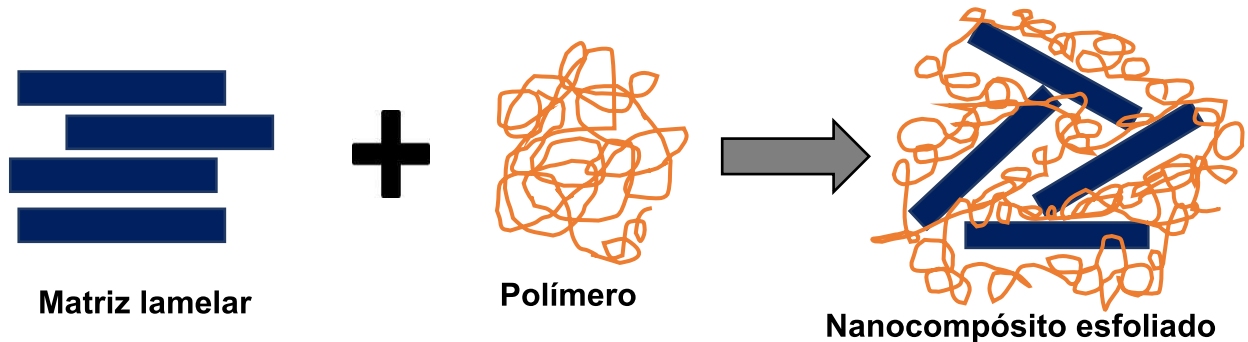
Figura 6. Polímero intercalado entre as camadas da matriz lamelar



Fonte: Próprio autor

Nanocompósito esfoliado: para esse tipo tem-se a desorganização das lamelas do composto lamelar (Fig. 7), ou seja, a quebra das ligações existentes entre as substâncias da região interlamelar com as que estão presentes nas lamelas, tornando as lamelas independentes.

Figura 7. Camadas da matriz lamelar esfoliada pelo polímero



Fonte: Próprio autor

Nesse trabalho, o material produzido é classificado como um compósito ou microcompósito (Fig. 5) composto por sacarose e hidrotalcitas. As interações existentes entre as duas fases se caracterizam como químicas em relação tanto ao solvente como a fase dispersa devido a sua composição que favorecem interação de hidrogênio entre os dois compostos. (QUENEAU, 2016; BOSCOLO 2003; ZHENG et al, 2017, MILLER, 2015).

As melhoras observadas nas propriedades físicas desses materiais se devem ao contato íntimo existente entre essas duas fases, capazes de providenciar um melhor desempenho ou destacar uma funcionalidade obtida no material (LV et al., 2012; MILLER, 2015; QUENEAU et al, 2016, QUENEAU, 2004; BOSCOLO 2003; DAVAR; SHAYAN, 2017).

Geralmente os compósitos produzidos se destacam por apresentarem área superficial elevada e volume de poros pequenos, fazendo com que a quantidade de moléculas e átomos presentes na superfície seja maior, o que é interessante para o processo de adsorção de contaminantes em matrizes aquosas (SHENG, et al, 2014).

## 2.4 PETRÓLEO

### 2.4.1 Definição e aspectos gerais

O petróleo é conhecido como óleo cru, que tem por definição ser uma substância formada por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, o qual se encontra outros derivados orgânicos que são os nitrogenados, oxigenados e sulfurados integrados a sua constituição (VARJANI, 2017; VISWANATHAN, 2017; GONZALEZ; TAYLOR, 2016).

Contendo em sua composição grande parte de compostos orgânicos, o petróleo também apresenta matéria inorgânica contendo alguns metais classificados como contaminantes ou impurezas. Tais como; ferro (Fe), níquel (Ni), Manganês (Mn), vanádio (V), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), selênio (Se), cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu), estanho (Sn), cromo (Cr) que são decorrentes dos locais aos quais são formados (D'COSTA; SHYAMA; KUMAR, 2017; ANASTOPOULOS et al, 2017; MAGOMEDOV; PRIPAKHAYLO; MARYUTINA, 2017).

Um dos problemas encontrados pela presença desses metais diz respeito à toxicidade apresentada durante a queima dos seus derivados, já que, a liberação destes contaminantes durante a combustão é nociva ao ambiente e a saúde humana (D'COSTA; SHYAMA; KUMAR, 2017; ANASTOPOULOS et al, 2017).

Devido aos diferentes locais de formação do petróleo, vários tipos de óleo são encontrados e as percentagens de seus elementos constituintes também alteradas, interferindo assim em suas propriedades (MARTINS et al, 2015; SARUCHI et al, 2016).

Como as suas características são dependes das quantidades dos seus componentes individuais o petróleo extraído pode apresentar, cores diferentes, acidez, corrosividade devido à proporção dos metais e outras impurezas, cheiro desagradável, densidade menor que a água e viscosidade variadas, provocando diversos impactos ambientais (WONG et al, 2015; MAGOMEDOV; PRIPAKHAYLO; MARYUTINA, 2017; HU et al, 2017).

Entende-se por impactos ambientais qualquer alteração física, química ou biológica sofrida pelo ambiente natural, sendo esta positiva ou negativa, cujo, os resultados afetam a qualidade dos recursos naturais, a disposição apropriada dos organismos vivos (MARTINS et al, 2015; D' COSTA et al, 2017).

Embora o petróleo impulse o desenvolvimento econômico, tecnológico e social de uma nação, a sua exploração excessiva pode causar diversas catástrofes, oriundas de acidentes ou vazamentos comprometendo a fauna, a flora e os recursos naturais (TANSEL, 2014; D' COSTA et al, 2017; VARJANI, 2016).

Os impactos ambientais afetam principalmente o ar, a vida aquática e os dependentes dela incluindo plantas, aves e o ser humano. Pois a baixa densidade desses compostos em água, unido a sua composição tóxica inviabiliza a continuação da vida no ambiente contaminado (TANSEL, 2014; BEYER et al, 2016; MENG, 2016; ELANCHEZHIAN et al, 2017).

Um dos recursos naturais mais propensos a serem afetados de forma direta são os recursos hídricos, uma vez que, as fontes de extração dessa substância estão localizadas em alto mar (TANSEL, 2014; HAN et al, 2015)

A cobertura superficial da água provocada pela presença do petróleo impede a penetração da luz na água e de calor evitando que as plantas do ambiente realizem o processo de fotossíntese, causando a morte desses organismos ou então a proliferação das algas no ambiente (SHUN-XING et al, 2014; ROMERO-LOPEZ et al, 2012).

Sem esses produtores primários ou o excesso, vários outros seres vivos morrerão ou por falta de alimento, ou por estarem em contato com a água contaminada por algas e óleo, gerando um desequilíbrio ecológico (SHUN-XING et al, 2014; ROMERO-LOPEZ et al, 2012).

Como podemos observar o impacto ambiental causado por óleos e graxas ao ambiente, alcança proporções imensuráveis ainda mais nos recursos hídricos, onde as correntes oceânicas e de ar contribuem para a dispersão do óleo pelas águas, espalhando o óleo por vários quilômetros (TANSEL, 2014).

## *2.5 Emulsões: Definição e estabilidade*

As emulsões são formadas constantemente, desde a etapa de extração até a finalização do processo para a obtenção dos produtos derivados do petróleo. A presença de água junto ao óleo se configura em um desafio para a indústria petrolífera, já que, interferem principalmente nas questões econômicas (WONG et al, 2015; ANTES et al, 2017).

Entretanto, as etapas de produção e a passagem do petróleo provocam a formação de dois tipos de emulsões: do tipo água em petróleo (A / O) e petróleo em

água-(O / A) que são as mais comuns (TIR; MOULAI-MOSTEFA, 2008; ZOLFAGHARI et al, 2016).

Água em petróleo - (A / O): esse tipo de emulsão é formado geralmente na extração do petróleo e durante seu refino causando sérios problemas funcionais e mecânicos, provocado pela estabilidade da emulsão devido à presença de surfactantes naturais no petróleo. Sendo a fase dispersa a água e o óleo é a fase contínua (ZOLFAGHARI et al, 2016; ZADYMOVA et al, 2017; DE SOUZA, 2017).

Petróleo em água (O / A): nesse caso as emulsões são provenientes de acidentes ou vazamentos em auto mar, onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua. Os quais são fortemente influenciados pelos tamanhos das gotas formadas e pelos surfactantes existentes. Esse tipo de emulsão é o mais utilizado por alguns métodos de recuperação de petróleo (LI et al, 2016; HAN et al, 2015; ZOLFAGHARI et al, 2016).

Tanto nas emulsões (A / O), como nas (O / A) a quantidade de agentes emulsificantes presentes são importantes para o equilíbrio das emulsões, sendo os mais comuns os compostos asfáltênicos, resinas, ceras e sólidos (ANTES et al, 2017; ZHANG et al, 2017).

Esses componentes são considerados surfactantes naturais que facilitam a interação do petróleo com o meio ao qual estão em contato, já que possuem moléculas de natureza polar e apolar em sua composição e afinidades hidrofóbicas e lipofílicas responsáveis pela estabilidade das emulsões (AN et al, 2017).

Os mecanismos que influenciam a desestabilização das emulsões são descritos na Tab. 3.

Tabela 3.Mecanismos e características que desestabilizam as emulsões.

Mecanismos	Características
Floculação/ agregação ou coagulação	Inicia-se com a junção de pequenas gotas e posteriormente vão formando agregados, que não modificam a superfície total da emulsão, porém há o princípio da coalescência (YANG, 2007; HU et al, 2017).
Coalescência	A coalescência se configura na quebra do filme interfacial e na união de duas gotas ou mais, as tornando maiores e mais densas reduzindo a área superficial. Essas gotas provocam a



	separação das fases favorecendo a sedimentação (POLITOVA et al, 2017; HU et a, 2017).
Sedimentação	A sedimentação ocorre pela diferença de densidade entre a fase dispersa e o dispersante. Causado pelo acúmulo das gotas formadas na coalescência, produzindo fases diferentes na emulsão e por fim sedimentado-as por ação do campo gravitacional (ZOLFAGHARI et al, 2016; HU et al, 2017).

Para evitar que esses mecanismos ocorram geralmente se adicionam alguns surfactantes as emulsões, porém partículas sólidas porosas também podem contribuir para estabiliza-las como: argilas, areia, partículas sólidas porosas e outros (AN et al, 2017; WONG et al, 2015).

Desta forma tem-se que as emulsões são definidas como um sistema de dois líquidos imiscíveis onde um deles é o dispersante e o outro é a fase dispersa compondo assim uma mistura estável (WONG et al, 2015).

Como as emulsões se constituem em um problema devido a sua periculosidade aos organismos vivos e aos danos econômicos sofridos a indústria petrolífera em geral, há o interesse de vários pesquisadores no sentido de desenvolver técnicas para retirar o óleo das regiões afetadas (CHENG et al, 2017).

## 2.6 Técnicas utilizadas para a remoção de petróleo

Em consequência do elevado desenvolvimento populacional e econômico houve também aumento nas atividades industriais, contribuindo ainda mais para o agravamento dos problemas ambientais (ANIFOWOSE et al, 2016; CHENG et al, 2017).

O meio ambiente sempre foi uma preocupação para os estudiosos e a humanidade, tendo em vista que os recursos naturais são fontes de vida e alimento. Por estes e outros motivos várias técnicas são propostas Tab. 4 para a recuperação das áreas afetadas, levando em consideração contextos econômicos, a facilidade de obtenção e a eficiência do processo, apontados pelos autores a seguir (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004; AN et al, 2017; PRENDERGAST; GSCHWEND, 2014; LIN et al, 2016) os quais destacam: processos físicos e; Processos biológicos; processos oxidativos avançados; eletrocoagulação; separação por membranas.

Tabela 4. Técnicas utilizadas na remoção de óleo em efluentes aquosos

Técnicas	Vantagens	Desvantagens
Processos Biológicos	Decompõe as substâncias em outras mais simples; não tóxicas; barata e seguro.	Complexidade do processo (CHENG et al, 2017).
Processos Oxidativos Avançados	Baixo custo, simples e eficiente na degradação de contaminantes.	Fonte de luz artificial e dificuldades na penetração da luz (CAI et al, 2017).
Processos de separação por membranas	Ideal para médias e pequenas partículas	Custo operacional, entupimento e dependência do teor de óleo (AN et al, 2017).
Processo de separação por eletrocoagulação	Baixo custo, fácil de operar, equipamentos simples.	Troca dos metais de sacrifício e energia elétrica (AN et al, 2017)
Processos físicos e químicos (adsorção)	Barato, simples de operar, eficiente na remoção.	Não degrada o contaminante (SOKOLOVIC et al; 2009).

A adsorção se configura em uma das técnicas físico-químicas mais eficientes quando se trata da utilização dos adsorventes naturais. Por causa da pouca utilidade de produtos sintéticos, elevada capacidade de adsorção, custo baixo e boa disponibilidade. Uma das desvantagens é que a técnica é mais eficiente para óleos solúveis (SOKOLOVIC et al; 2009; ALI et al, 2017).

## 2.7 Adsorção

### 2.7.1 Definição e características

A poluição da água por contaminantes de natureza orgânica e inorgânica estimulou o desenvolvimento de técnicas eficientes e de baixo custo para a remoção dos mesmos tanto de meios líquidos como gasosos. Uma das técnicas mais utilizadas e possuem grande eficiência até hoje, são as realizadas pelo processo de adsorção (SOKOLOVIC et al; 2009; LIN et al, 2016).

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico que utiliza um material sólido geralmente poroso com a habilidade de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em líquidos ou gasosos, fazendo com que haja a separação destes componentes (NASCIMENTO et al, 2014; MANNARSWAMY et al, 2009).

As interações desses componentes entre o adsorvente e o adsorvato podem ser de natureza química ou física, chamadas de quimissorção ou fisissorção como mostra (NASCIMENTO et al, 2014).

A quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, formando interações químicas fortes. Porém nem sempre essas interações são de natureza iônica ou covalente, devido ao número de sítios ativos do adsorvato produzindo, portanto, deformações parciais dos orbitais.

Já na fisissorção as interações envolvidas nesse tipo de adsorção são geralmente fracas, atribuídas às forças de van der Waals, ocorrendo entre as partículas e os átomos superficiais do sólido. O equilíbrio desse tipo de interação é alcançado rapidamente, desde que não aconteça difusão intrapartículas.

Os adsorventes aplicados podem sofrer diversos mecanismos dentre eles estão: interação ácido-base, ligação de hidrogênio, interação eletrostática, empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e interação hidrofóbica (LIN et al, 2016) e os materiais que se destacam para a remoção de petróleo e seus derivados são: as argilas (HONG, 2016), areia (GONZALEZ; TAYLOR, 2016), zeólitas (LIN et al, 2016), lignocelulósicos (CHEU et al, 2016, ONWUKA et al, 2016) hidróxidos duplos lamelares (ELANCHEZHIAN; MEENAKSHI, 2017) e outros.

### *2.7.2 Estudo cinético de adsorção*

O estudo cinético de adsorção é de fundamental importância para se observar o estabelecimento do tempo mínimo de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato e ainda a velocidade em que a remoção do poluente estudado ocorre (LI et al, 2017; EFTEKHARDADKHAH et al, 2017).

Estes ensaios são capazes de delinear as resistências apresentadas à transferência de massa à partícula adsorvente, incluindo tanto a fase líquida externa como as áreas microporosas do adsorvente.

De acordo com (VIDAL et al, 2014) o princípio do estudo cinético pode acontecer por diferentes processos como: transferência de massa externa; difusão no poro e difusão na superfície.

- Na Transferência de massa externa, as moléculas da fase fluída são transferidas para a superfície externa do adsorvente, envolvendo a partícula como um filme (FAKHARI et al, 2014; ZOLFAGHARI et al, 2016; MATOS et al, 2016).

- A difusão no poro ocorre com a transferência das moléculas do fluido para o interior dos poros (MORTARI et al, 2010).
- A difusão na superfície acontece, quando as moléculas estão adsorvidas totalmente ao longo de toda área (MA et al; 2017)

Esses mecanismos são influenciados por diversos fatores que contribuem para o processo de adsorção dentre eles estão: a concentração do adsorvato, sistema de agitação, a temperatura, pH, dimensão das partículas, a força iônica e a organização do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al, 2014).

Sabe-se que os materiais porosos exibem uma ampla distribuição de poros, pois qualquer material poroso possui um grau de porosidade, onde podem conter poros abertos ou fechados em sua superfície (ZOLFAGHARI et al, 2017; FERREIRA, ALVES 2007).

Mesmo que os poros fechados sejam inativos, esses poros contribuem para a densidade do material, condutividade térmica e ainda com as propriedades mecânicas. Porém a dimensão das partículas, a forma e a distribuição desses poros facilitam em muito o mecanismo de adsorção em materiais do tipo microporoso, mesoporoso, e macroporoso tornando-os potenciais adsorventes (ZOLFAGHARI et al, 2017; LI et al; 2016; IUPAC, 1919).

Dessa forma, pode-se perceber que o tempo de equilíbrio é dependente de fatores condicionados ao processo, ao adsorvente utilizado e do composto a ser removido, incidindo, em regra, um aumento da remoção com a ampliação do tempo de contato até o equilíbrio ser atingido (NASCIMENTO et al, 2014).

Para a investigação desses mecanismos e fatores, vários modelos cinéticos vêm sendo desenvolvidos para contribuir para o entendimento das interações existentes entre adsorvente e adsorvato.

### *2.7.3 Modelos cinéticos*

Os modelos são empregados para avaliar as etapas determinantes que influenciam os mecanismos de adsorção, como as reações químicas, controle de difusão e a transferência de massa. Os modelos mais empregados são os de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, Tab. 5.

Onde  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_d$  são constantes relacionada a taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem; pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente. Sendo  $q_e$  a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg. g-

1);  $q_t$  a quantidade adsorvida em determinado tempo (mg. g<sup>-1</sup>);  $t$  o tempo de contato em minutos (min) e  $C$  a constante de resistência a difusão (NASCIMENTO, 2014).

Tabela 5. Modelos cinéticos e descrição

Modelos	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Difusão intrapartícula
Equação	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (Eq. 1)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$ (Eq. 2)	$q = k_d t^{0,5} + C$ (Eq. 3)
Descrição	A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato que do adsorvente, ocorre em monocamada e geralmente a adsorção é física.	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato quanto do adsorvente, ocorrem em vários sítios ativos e caracteriza uma adsorção química.	Adsorção ocorre em multicamada e se difundi entre e dentro dos poros, pode formar filmes superficiais.
Referências	(BAGHERIFAM et al, 2014)	(NASCIMENTO, 2014)	(NASCIMENTO, 2014)

Através da linearização da reta há a possibilidade de se avaliar, com base nos dados experimentais obtidos, se a adsorção é favorecida por um desses modelos tendo em vista o coeficiente de Pearson, pois quanto mais próximo de 1, mais favorável é a adsorção para o modelo aplicado (NASCIMENTO, 2014).

#### 2.7.4 Isotermas

As isotermas de adsorção estão relacionadas com o equilíbrio da concentração do adsorvato em relação a concentração do adsorvente em determinada temperatura. As curvas obtidas indicam como o adsorvente poderá se comportar ao adsorver o meio fluído, além de propiciar uma estimativa da quantidade máxima de adsorvato que o mesmo adsorverá (EFTEKHARDADKHAH et al, 2017).

Para se obter a isoterma utiliza-se um meio simples que consiste em adicionar a massa do adsorvente em um certo volume de adsorvato em concentrações diferentes e temperatura conhecidas. Podendo ser classificadas em quatro classes: Tipo S (Spherical), L (Langmuir), H (High affinity) e C (Constant partition) conforme (MELO et al, 2014)

O tipo de isoterma é dependente do adsorvente em relação a classificação do tamanho do poro conforme (SING et al, 1985; FERREIRA; ALVES, 2007) podem ser microporoso, mesoporoso e macroporoso.

A quantidade removida ( $q_e$ ) e a concentração ( $C_i$ ) do adsorvato pode ser obtida por diferentes técnicas as mais conhecidas são: cromatografia líquida ou gasosa, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados, no caso a turbidimetria. De acordo com a Eq. (4) (ELANCHEZHIAN; MEENAKSHI, 2017).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m_{ad}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Sendo:

$q_e$ : capacidade de adsorção;  $C_i$  concentração inicial do adsorvato;  $C_f$ : concentração do adsorvato no equilíbrio;  $V$ : volume da solução;  $m_{ad}$ : massa do adsorvente.

Vários modelos foram propostos baseados em parâmetros que expressassem adequadamente os dados experimentais relacionados aos valores de  $q$  e  $C_e$ , os quais se destacam: as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. Porém destacaremos aqui somente os dois primeiros.

### 2.7.5 Modelo de Langmuir

Este modelo apresenta o mecanismo mais simples para se descrever o processo de adsorção e uma equação fácil de ser aplicada. De acordo com a Eq. (5) (ELANCHEZHIAN; MEENAKSHI, 2017; BAGHERIFAM et al, 2014).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{m_1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

$q$ : quantidade adsorvida do soluto por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{\max}$ : capacidade máxima de adsorção em ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação do adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A teoria desse modelo propõe explicar a ocorrência da adsorção sobre superfícies simples, não porosas, uniformes e infinitas. Tendo como princípio a ideia

do choque entre as moléculas que são adsorvidas na superfície do adsorvente, o qual serão distribuídas uniformemente na superfície do sólido dependendo do número de moléculas adsorvidas formando, portanto, uma monocamada (CHUNG et al, 2015; GHOSAL; GUPTA, 2017).

A mesma ainda aponta que:

- Não há uma interação efetiva entre as moléculas;
- A entalpia de adsorção independe da cobertura superficial;
- A quantidade de sítios é definida e possuem energias equivalentes;
- Ocorre em monocamada;
- E outro ponto importante é que a isoterma de Langmuir tem uma adsorção reversível.

#### 2.7.6 Modelo de Freundlich

Esse modelo foi o pioneiro em relacionar a quantidade do material adsorvido com a concentração do material em solução empregando condições experimentais, onde pode ser aplicado em meios não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MELO et al, 2014).

Neste modelo o sólido heterogêneo considera a variedade de sítios ativos presente no processo adsorativo e as diferentes energias envolvidas na adsorção. Que podem ser obtidas pela Eq. 6 ou 7 a forma linearizada (MANNARSWAMY et al, 2009; ELANCHEZHIAN; MEENAKSHI, 2017) respectivamente.

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (6)}$$

ou

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. (7)}$$

Sendo que:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente em ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante heterogênea da superfície;

$K_F$ : constante da capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g-1}) \text{L}^{1/n}$ ).

Desta forma os parâmetros determinados  $K_F, 1/n$  em um gráfico de  $q$  versus  $\log C_e$  compreenderá uma inclinação de  $1/n$  e um intercepto  $\log K_F$ .

A isoterma de Freundlich não limita a formação da cobertura da monocamada deve ser completa, para se aproximar de um valor constante correspondente, à medida que  $C_e$  aumenta. E, de acordo com a expressão dada o valor de  $q$  deve aumentar à medida que  $C_e$  aumenta (GHOSAL; GUPTA, 2017).

Desta forma, tem-se que alguns sítios podem ser altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido interage fortemente, enquanto que outros sítios são muito pouco energéticos apresentando baixas interações, o que significa estarem ligados mais fracamente.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivo Geral*

Desenvolver rotas de síntese de hidrotalcitas funcionalizadas na presença e na ausência de sacarose bem como a verificação da eficiência destes materiais quanto a remoção de petróleo em meio aquoso.

#### 3.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar hidrotalcitas pelos métodos da co-precipitação (MCP), em presença e ausência da sacarose.
- Caracterizar os materiais obtidos em termos de composição e estrutura por diferentes técnicas, a exemplo de FTIR, MEV, DRX; BET e ICPE;
- Aplicar os materiais produzidos como adsorventes para a remoção de contaminantes em meio aquoso.

## 4 MATERIAIS e MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Todos os reagentes, para a síntese das HT's, foram de grau analítico (Merck e Aldrich):  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , NaOH,  $NaCO_3$ , Sacarose -  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (Aldrich). A água empregada no preparo de soluções e emulsões foi do tipo deionizada.

O petróleo utilizado apresenta viscosidade 95. mLcm<sup>2</sup>.s e densidade 0,918 g/cm<sup>3</sup>.

### 4.2 Caracterização dos materiais sintetizados

#### 4.2.1 ICPE- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

As determinações dos metais das amostras (HDL; HDL/S-28; HDL/S-65) foram realizadas por espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICPE) empregando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo ICPE-9820, com potência de radiofrequência 1,20 KWc, fluxo do plasma 10 L/min, fluxo de gás auxiliar 0,60 L/min e fluxo de gás carregador 0,70L/min.

#### 4.2.2 DRX- Difrações de Raios X

As fases morfológicas dos materiais preparados (HDL; HDL/S-28; HDL/S-65) foram caracterizadas por DRX utilizando-se um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro, com radiação de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), 35 kV, 25 mA. A escala de varredura foi de 5 a 80  $2\theta$ . Os cálculos do espaçamento basal, do parâmetro "c" da célula unitária e do parâmetro "a", distância dos cátions das lamelas, foram realizados pelas Eqs. 8 - 10, respectivamente, em que n é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda, d a distância entre os planos dos cristais, e  $\theta$  o ângulo de incidência. (WIMONSONG; NITISORAVUT, 2013; HUANG et al, 2013).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta, \quad (\text{Eq. 8})$$

$$c = 3xd003 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$a = 2 \times 10^{11} \quad (\text{Eq. 10})$$

#### 4.2.3 *IFTR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de FOURIER*

Os espectros vibracionais foram obtidos em um Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IR-Prestige, empregando-se pastilhas de KBr, em uma faixa espectral de 4000-400 nm e passo de varredura de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4 *MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo*

A morfologia e o tamanho das partículas foram obtidos por (MEV-FEG) específico para análise de materiais nanoestruturados, modelo supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 Kv equipado com detector "in lens" que permite resolução elevada para altas magnificações.

#### 4.2.5 *BET- Área superficial específica total*

A área superficial dos materiais foram obtidas pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) empregando nitrogênio líquido (77 K), modelo Gemini VII 2390 - Micromeritics®, que mede a área superficial específica total. Sendo que 0,2 g de cada amostra foram aquecidas a uma temperatura de aproximadamente 383K por 1 hora para remover gases, umidade e outras impurezas superficiais antes da análise, para eliminar alterações no resultado final (COELHO et al, 2017).

#### 4.2.6 *Adsorção*

Os ensaios de adsorção foram realizados em uma Mesa Agitadora Orbital, com controle de temperatura (28 °C) e de rotação (120 rpm), da Oxylab, modelo OXY-305. As emulsões foram preparadas em um banho ultrassom marca Quimis. com potência de 20 Hz.

### 4.3 *Preparação das HT's de Mg-Al Método da Coprecipitação*

As hidrotalcitas (HDL) foram sintetizadas na ausência e presença da sacarose pelo método da co-precipitação (pH entre 8-9), a partir da mistura controlada das soluções aquosas dos cátions precursores: Mg ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,75 molL<sup>-1</sup>) e

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 \text{ molL}^{-1}$ ). A razão molar estabelecida para os cátions Mg: Al foi de 3:1. O ânion intercalado foi o carbonato, a partir do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ), e o pH da suspensão foi controlado com adições de NaOH ( $1,7 \text{ molL}^{-1}$ ) sob agitação vigorosa e constante. Ao fim da reação, o sistema foi mantido por agitação durante um período de 24 h. O precipitado obtido foi centrifugado, lavado até pH neutro, seco em estufa à temperatura de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e pulverizado para as devidas caracterizações (WANG *et.al* 2012).

As sínteses na presença da sacarose seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente, apenas acrescentado a sacarose  $1,5 \text{ molL}^{-1}$ , juntamente com o ânion a ser intercalado. Para estas sínteses, duas temperaturas foram empregadas, a temperatura ambiente  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  (HDL/S-28) e a  $65^\circ\text{C}$  (HDL/S-65).

#### 4.4 Digestão da amostra

As análises de Mg e Al foram realizadas em duplicata, após digestão das amostras em  $\text{HNO}_3$   $8 \text{ molL}^{-1}$ . Em resumo: a 100,0 mg de cada amostra foram adicionados 20 mL da solução  $\text{HNO}_3$   $8 \text{ molL}^{-1}$ , e o sistema foi aquecido a uma temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 min. Após este tempo, uma alíquota de 0,5 mL de cada solução foi adicionada a 5 mL de uma solução de HCl 2 % v/v e a solução final aferida em balão volumétrico para 100 mL com água deionizada (OLSZÓWKA *et al*, 2017) adaptada.

#### 4.5 Preparo das emulsões

As emulsões de petróleo em água: etanol (40%) foram obtidas pela adição de quantidade de petróleo ( $\mu\text{L}$ ) em volumes previamente definidos do solvente. Em seguida, o sistema foi sonicado por 30 min até a total homogeneização e estabilização. (ELANCHEZHIAN; MEENAKSHI, 2017)

Para o ensaio por gravimetria, a emulsão preparada foi de  $5,0 \mu\text{L mL}^{-1}$  e os estudos envolvendo turbidimetria as concentrações variaram de  $0,89 \mu\text{L mL}^{-1}$  a  $3,3 \mu\text{L mL}^{-1}$  para os estudos cinéticos respectivamente.

#### 4.6 Testes de adsorção

O acompanhamento das adsorções foi realizado inicialmente por duas técnicas: gravimetria e turbidimetria. Em virtude da maior rapidez e precisão

observadas nos resultados, os ensaios de equilíbrio (isotermas) foram realizados apenas por turbidimetria. Entretanto, os dois métodos serão descritos.

4.6.1 *Gravimetria (Standard Methods; ELANCHEZHIAN & MEENAKSHI, 2017; RICE et al, 2012)*

Os ensaios cinéticos para o estabelecimento dos tempos de contato foram realizados em batelada. Aproximadamente 10 mg de cada material foram colocados em contato com 20 mL de emulsão ( $5,0 \mu\text{L mL}^{-1}$ ) nos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 min.

Para o estudo do efeito da massa, utilizaram-se os valores de 10, 30, 50 e 70 mg, nas condições de tempo ótimo de equilíbrio (240 min), e para 20 ml de emulsão. Após este tempo, as amostras foram centrifugadas, o petróleo extraído do sobrenadante com 20 mL de hexano, rota evaporado e pesado (massa final,  $m_f$ ) em seguida.

Procedimentos semelhantes foram realizados com amostras de emulsões, sem o contato com o adsorvente, para o cálculo da massa inicial ( $m_i$ ). As Eqs. 11 e 12 descrevem, respectivamente, o teor de óleo removido e o percentual de remoção:

$$Q = \frac{(m_i - m_f)}{m_{ad}} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$Q\% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que:

Q= quantidade removida em  $\text{mg g}^{-1}$

$m_i$  = massa inicial (mg)

$m_f$  = massa final (mg)

$m_{ad}$  = massa do adsorvente adicionado (g)

Os modelos cinéticos aplicados foram os de: pseudoprimeira ordem e pseudo segunda ordem, nas suas formas linearizadas, conforme descritas pelas Eqs. 1 e 2, respectivamente.

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - K_1 t \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{1}{qe t} \quad \text{Eq. (2)}$$

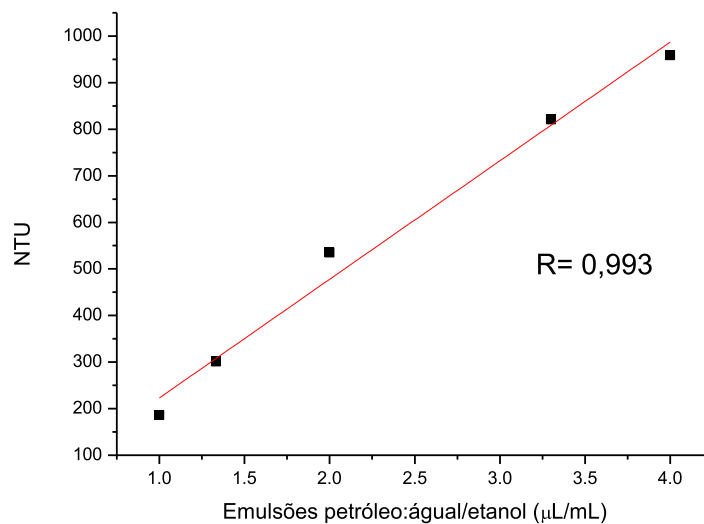
#### 4.7 Turbidimetria

Este procedimento requer emulsões estáveis, já que o resultado dependerá da quantidade de matéria em suspensão, a qual interferirá na luz que chega ao detector. Por esta razão monitorou-se cada emulsão preparada por um tempo superior ou equivalente ao do experimento de adsorção.

Todos os ensaios também foram realizados em batelada. Para o estudo cinético por este método, utilizaram-se 30 mg de cada um dos adsorventes, que foram colocados em contato com 25 ml da emulsão de petróleo ( $3,3 \mu\text{L mL}^{-1}$ ) nos seguintes tempos: 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 min. Todos os materiais foram centrifugados para eliminar partículas em suspensão e, em seguida, levados ao turbidímetro para a leitura dos mesmos. As concentrações iniciais das emulsões (branco, sem contato com os adsorventes) foram consideradas após as etapas de agitação e centrifugação.

As concentrações das emulsões foram obtidas a partir de curvas analíticas. A título de ilustração, a (Fig. 8) apresenta uma destas curvas analíticas.

Figura 8. Curva analítica obtida por turbidimetria para a quantificação de petróleo removido ( $\text{NTU} = 255,92C - 32,93$ )



Fonte: próprio autor

A partir do valor da densidade do petróleo ( $0,918 \text{ g cm}^{-3}$ ), previamente determinados valores das concentrações das emulsões eram convertidas de  $\mu\text{L mL}^{-1}$

para  $\text{mg mL}^{-1}$ , e a quantidade removida ( $Q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) calculada a partir da expressão 14.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V \text{ (mL)}}{m_{\text{ad}} \text{ (g)}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

$C_i$ : é a concentração inicial do adsorvente ( $\text{mg mL}^{-1}$ );

$C_f$ : a concentração final em ( $\text{mg mL}^{-1}$ );

$V$ : é o volume do adsorvato em (L);

$m_{\text{ad}}$ : é a massa adicionada do adsorvente em (g).

A avaliação do efeito da massa na remoção do petróleo foi realizada nas condições de equilíbrio (480 min) e para 25 mL de emulsão. As massas consideradas foram: 10, 20 e 30 mg dos adsorventes.

Para as isotermas de adsorção, foram preparadas as seguintes emulsões: 0,8  $\text{g L}^{-1}$ ; 1,22  $\text{g L}^{-1}$ ; 1,42  $\text{g L}^{-1}$ ; 1,82  $\text{g L}^{-1}$ ; 2,24  $\text{g L}^{-1}$ ; 2,76  $\text{g L}^{-1}$ ; 2,89  $\text{g L}^{-1}$ ; 2,95  $\text{g L}^{-1}$ . 25 ml de cada emulsão foram colocadas em contato e sob agitação constante (120 rpm) com 10 mg dos adsorventes HDL, HDL/S-28 e HDL/S-65, por um período de 8h e outro de 24h. Passado este tempo, centrifugavam-se todas as amostras para tirar qualquer partícula em suspensão, e em seguida levadas para a leitura no turbidímetro. O mesmo procedimento era realizado com amostras de emulsões (branco) sem contato com os adsorventes. As concentrações eram, então, determinadas mediante curvas analíticas (Fig. 9) e as quantidades adsorvidas calculadas conforme a Eq. 4.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das Amostras Sintetizadas

#### 5.1.1 ICPE- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

Na Tab. 6 estão apresentados os resultados das análises (convertidos para valores de mols) para os íons de metais  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , para todos os materiais preparados.

Embora a síntese desses materiais seja relativamente simples, a literatura chama a atenção para alguns fatores que necessitam ser controlados, tais como: pH,

temperatura, agitação, velocidade de adição, concentração do ânion a ser intercalado e o tamanho dos raios dos cátions, no caso de substituição ou troca (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; SHAN et al, 2015). Estes cuidados são necessários para que o processo de síntese não conduza a formação de agregados, isto é, sais e/ou hidróxidos de magnésio e de alumínio precipitados de forma isoladas. Estas fases são melhor perceptíveis por difração de Raios - X.

Tabela 6. Composição e razão molar das hidrotalcitas sintetizadas

Amostras	HDL		HDL/S-28		HDL/S-65	
	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
ppm*	35,5	14,5	40,2	16,1	43,4	18,0
n <sub>teórico</sub> (mol)	0,75	0,25	0,75	0,25	0,75	0,25
n <sub>exp</sub> (mol)*	1,46(10 <sup>-4</sup> )	5,37(10 <sup>-5</sup> )	1,65(10 <sup>-4</sup> )	5,97(10 <sup>-5</sup> )	1,78(10 <sup>-4</sup> )	6,67(10 <sup>-5</sup> )
n <sub>Mg</sub> /n <sub>Al</sub> (teo)	3		3		3	
n <sub>Mg</sub> /n <sub>Al</sub> (Exp)	2,72		2,76		2,67	
Fórmula	[Mg <sub>5,4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14,8</sub> ]CO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O					

\*100 mL de solução

A razão teórica molar para os metais Mg e Al nas hidrotalcitas preparadas foi igual a 3, correspondendo a valores respectivos de mols de 0,75 e 0,25. Os resultados experimentais obtidos variaram de 2,67 a 2,76, portanto, se aproximam do valor teórico para os HDL's sintetizados, tanto na ausência como na presença da sacarose.

Portanto, Olszówka et al, 2017, aponta em seu recente trabalho que todos os materiais sintetizados apresentam razões experimentais menores que de seus valores teóricos devido a dissolução dos componentes metálicos durante a lavagem do material produzido, podendo haver variações em alguns materiais modificados.

A razão existente entre os metais divalentes e trivalentes influenciam diretamente em suas propriedades, onde o aumento ou a diminuição de um dos metais precursores que constituem a rede octaédrica, podem ser responsáveis pela organização estrutural, porosidade e área superficial total (CREPALDI; VALIM, 98; OLSZÓWKA et al, 2017).



Como estes compostos (HDL's) caracterizam-se por apresentar a fórmula genérica:  $[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2]^{x+}A^{m-x/m}.nH_2O$ , em que a razão  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  é dada por  $(1-x)/x$ , a partir das razões determinada para os íons de metais, foi possível estabelecer uma formulação correspondente para os materiais sintetizados, desconsiderando os teores de hidratação. (CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; MALLAKPOUR; DINARI, 2016). Para todos os casos, e por regras de arredondamento (dois significativos),  $x = 0,27$ , conduzindo todos, praticamente, à mesma formulação, a qual está apresentada também na tabela 5. De acordo com a literatura (CREPALDI; VALIM, 1998) a variação possível para este parâmetro é  $0,14 < x < 0,5$ , o que indica, a partir da análise elementar, que as sínteses foram concordantes com materiais hidrotalcitas.

### 5.1.2 DRX- Difrações de Raios X

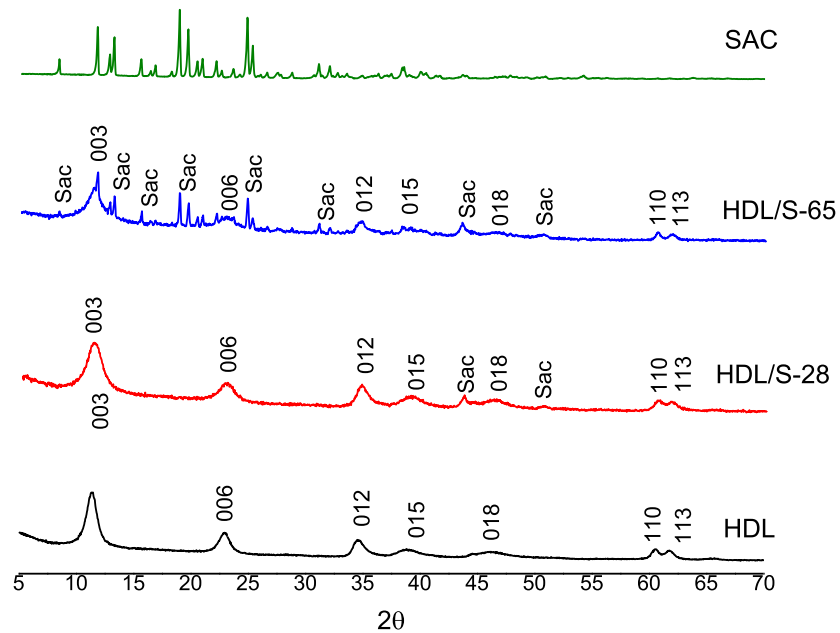
Os difratogramas apresentados na (Fig. 9) apresentam reflexões em (003); (006); (012); (015); (018); (110) e (113). Tais reflexões são típicas de hidrotalcitas e estão conforme esperado para materiais preparados na proporção Mg:Al de 3:1. (WANG et al 2012; WAN et al, 2015; SHAN et al, 2015; WU et al, 2013)

A difração de DRX para a sacarose (SAC) mostra picos bem definidos em função da sua elevada cristalinidade, apresentando o primeiro pico em  $2\theta$  igual a  $8,22^\circ$ . (COMELLI et al, 2013; INDRASEKARA; KOTTEGODA , 2011; TAKEHIRA; 2017).

Os HDL's sintetizados pertencem ao sistema cristalino 3R com a inserção de fragmentos do polítipo 2H na estrutura, evidenciados nas difrações assimétricas 015 e 018. Devido às falhas de empilhamento originadas pela formação desordenada dos cristais durante a síntese, apresentando elevada cristalinidade, a qual consiste em uma organização estrutural bem definida (BELSKAYA et al, 2013).

Para estes materiais se destacam três parâmetros de rede. Um deles é o espaço interlamelar,  $d$ , o qual é calculado de acordo com a equação de Bragg (Eq. 8) e que mede a distância entre as lamelas. O parâmetro  $c$ , que mede a distância entre a primeira e a última lamela, é calculado com base na Eq. 9 e baseado na reflexão de maior intensidade ( $d_{003}$ ). O último parâmetro é o  $a$ , obtido conforme a Eq. 10 e do qual se obtém a distância entre os cátions formadores da rede cristalina. (WIMONSONG et al, 2013; HUANG et al, 2013). Os valores observados para estes parâmetros estão apresentados na tabela 6.

Figura 9. DRX dos adsorventes produzidos: HDL; HDL/S-28; HDL/S-65; SAC-sacarose.



Fonte: Próprio autor

De acordo com a Tab. 7 não há diferença significativa entre tais parâmetros que permita inferir sobre o efeito da sacarose durante a síntese dos materiais, bem como a sua presença nos sólidos obtidos. Para o HDL e o HDL/S-28, os parâmetros *d* e *c* apresentaram os mesmos valores, 0,78 nm e 2,34 nm, respectivamente, evidenciando que não há moléculas de sacarose presentes na região interlamelar, ou que a sua presença, ao contrário do esperado, não afetaria de modo significativo este parâmetro. Em condições de forno de micro-ondas, Darder e Ruiz-Hitzky (2005) observaram um aumento do espaçamento basal de 1,78 nm para 1,92, o qual foi atribuído à intercalação da sacarose no produto final. Como as hidrotalcitas consistem de camadas carregadas positivamente do tipo brucita, separadas por ânions intercalados, está elevada estabilidade em função das fortes interações, deve ter inibido a intercalação da sacarose, já que se trata de molécula neutra. (CREPALDI; VALIM, 1998)

Outros métodos de preparo (reconstrução ou regeneração após a calcinação, troca aniônica, síntese em atmosfera inerte, etc) podem facilitar a oclusão ou intercalação de moléculas, facilitando o aumento do espaçamento basal da hidrotalcita. (BELSKAYA et al, 2013; THAO et al, 2016; BERBER et al, 2011;

CHOWDHURY et al, 2015; INDRASEKARA; KOTTEGODA, 2011; CREPALDI; VALIM, 1998; MALLAKPOUR; DINARI, 2015; MALLAKPOUR; DINARI, 2016; DARDER et al, 2007; COMELLI et al, 2013). No presente trabalho, se estudou apenas o efeito da temperatura e em condições brandas de aquecimento, a fim de avaliar se a presença da sacarose, de alguma forma, alteraria as características e propriedades estruturais das hidrotalcitas.

Tabela 7. Parâmetro de rede e diâmetro dos cristais

Amostras	Parâmetros (nm)			
	$d_{003}$	$c=3d_{003}$	$d_{110}$	$a=2d_{110}$
HDL	0,78	2,34	0,153	0,306
HDL/S-28	0,78	2,34	0,154	0,308
HDL/S-65	0,75	2,31	0,154	0,308

Para esta duas hidrotalcitas, HDL e HDL/S-28, foi observada uma diferença nos valores de  $a$ , indicando um aumento na distância entre os cátions da lamela para a síntese na presença da sacarose. Esta diferença pode ser devido à presença da sacarose adsorvida na superfície, fato este observado a partir dos difratogramas (Fig. 10c). As interações que ocorrem na superfície do mineral formado pela rede de hidróxidos dos íons de metais com a sacarose são, basicamente, de natureza eletrostática (forças de Van der Waals), permitindo a adesão das moléculas de sacarose a superfície, na presença de água e carbonato superficial (WIMONSONG et al, 2013; MATHLOUTHI, GENOTELLE, 1998; CREPALDI; VALIM, 1998; CAVANI et al, 1991; WANG et al, 2012; TAKEHIRA; 2016).

O efeito da temperatura na síntese com a sacarose pode ser apreciado pela análise dos difratogramas das amostras HDL/S-28 e HDL/S-65. Nitidamente a temperatura favorece à adsorção da sacarose. Este favorecimento pode estar associado à facilidade da saída de moléculas de água da superfície, permitindo a maior interação com as moléculas do açúcar. O HDL/S-65, além de apresentar as mesmas reflexões características das hidrotalcitas, apresenta também vários picos relativos às reflexões da sacarose. (MATHLOUTHI, GENOTELLE, 1998; WANG et al, 2012, TAKEHIRA; 2016).

Embora tenha sido mais nítida a presença da sacarose na amostra HDL/S-65, não houve variação significativa (três significativos) para o parâmetro de rede  $a$ .

Provavelmente a perda de água interlamelar, motivada pela temperatura da síntese, pode ter sido a responsável pelo encolhimento do espaço interlamelar (diminuição dos parâmetros  $d$  e  $c$ ) para o HDL/S-65. (MATHLOUTHI, GENOTELLE, 1998; MARTINS et al, 2013; DOS SANTOS; CORRÊA, 2011).

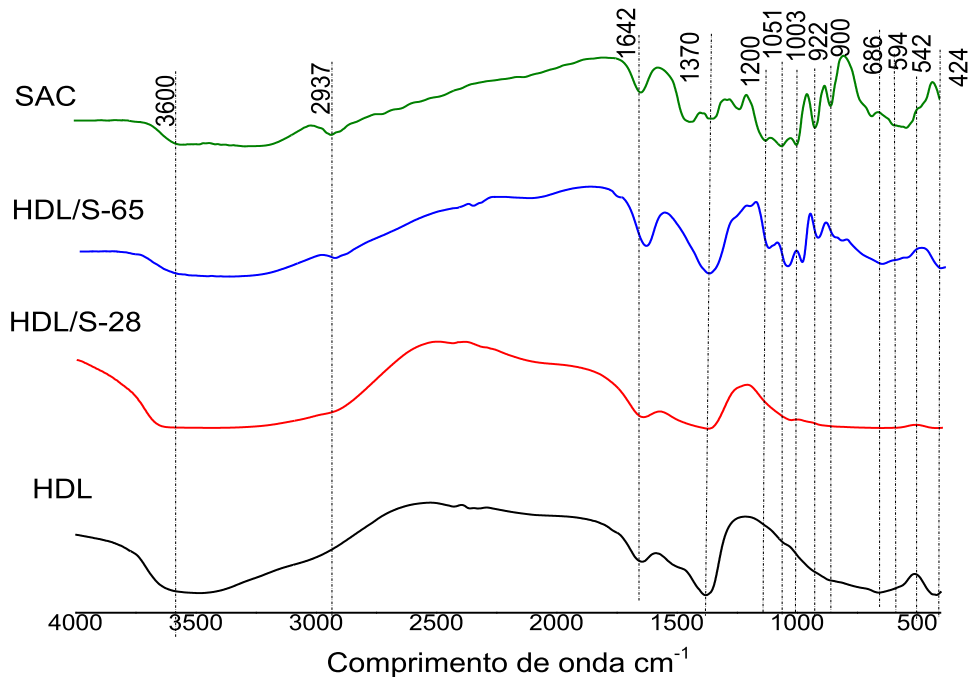
### 5.1.3 IFTR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de FOURIER

Na (Fig. 10) estão apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de hidrotalcitas e para a sacarose. Todos os espectros revelaram bandas típicas, características de seus compostos e em conformidade com a literatura.

O espectro de FTIR para a sacarose empregada nas sínteses do HDL/S-65 exibiu transições características para os hidratos de carbono. Em resumo: uma banda de absorção forte, em aproximadamente  $3.568\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo vibracional  $\nu(\text{OH})$ ; banda na região de  $2.937\text{-}2.888\text{ cm}^{-1}$ , decorrente do alongamento da ligação C-H; banda em  $1.600$ , atribuída a  $\delta(\text{OH})$ ; deformação angular em  $1.434\text{ cm}^{-1}$ , em virtude das ligações C-H, e modos vibracionais abaixo de  $1.200\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos essencialmente à ligação glicosídica C-O-C. (MALLAKPOUR; DINARI, 2015; MALLAKPOUR; DINARI, 2016; INDRASEKARA; KOTTEGODA, 2011; TAKEHIRA; 2017).

As amostras sintetizadas apresentaram bandas semelhantes e características de hidrotalcitas. Os principais modos vibracionais observados foram:  $3.500\text{-}3.400\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos assimétricos  $\nu(\text{OH})$  existentes nas lamelas e de moléculas de água presentes; uma pequena banda em  $3.021\text{ cm}^{-1}$  correspondente à interação dos íons carbonatos com as moléculas de água na região interlamelar; modo vibracional em  $1.642\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{OH})$ ;  $1.370\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de ânions carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$  interlamelar; e demais bandas oriundas das ligações M-O-M, situadas em regiões menores  $700 - 421\text{ cm}^{-1}$ . (SHAN et al, 2015; WU et al, 2013; INDRASEKARA; KOTTEGODA, 2011; WIMONSONG et al, 2013; MALLAKPOUR; DINARI, 2015; MALLAKPOUR; DINARI, 2016; HUANG et al, 2016; WANG et al, 2012; WAN et al, 2015; YU-WEI HUANG; SOOFIN, 2014; LE., NITISORAVUT, 2015).

Figura 10. FTIR dos adsorventes produzidos: (a)-HDL; (b)- HDL/S-28; (C)-HDL/S-65; (d)- SAC-sacarose



Fonte: Próprio autor

A presença da sacarose no produto final pode melhor ser apreciado na amostra HDL/S-65 (Fig. 11), corroborando com os dados de Raios-X. Há, para esta amostra, modos vibracionais característicos de ambos: sacarose e hidrotalcita.

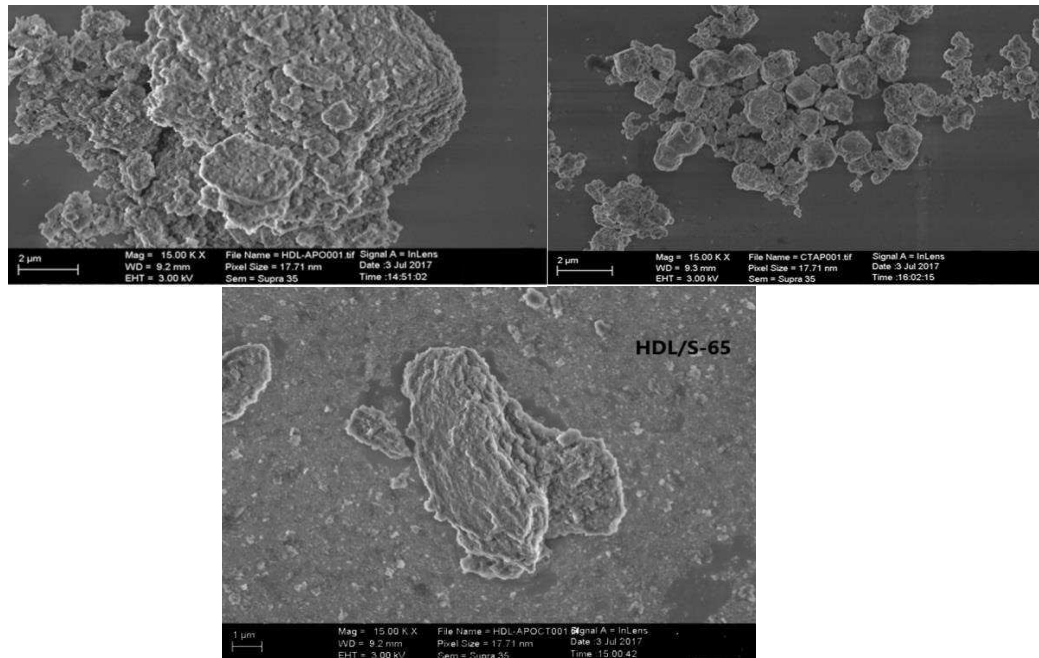
Um outro ponto que merece observação é com relação à região característica da água adsorvida, em torno de 3.800-3.000  $\text{cm}^{-1}$ . A presença da sacarose durante a síntese parece ter efeito sobre esta região, diminuindo intensidades. Provavelmente há diminuição da hidratação do material, com efeito na área superficial e propriedades dos materiais. (MALLAKPOUR; DINARI, 2015; MALLAKPOUR; DINARI, 2016; WIMONSONG et al, 2013; INDRASEKARA; KOTTEGODA, 2011; WIMONSONG et al, 2013)

#### 5.1.4 MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo

As micrografias da (Fig. 11) ilustram, para o mesmo nível de magnificação, as superfícies dos materiais adsorventes sintetizados. As superfícies variaram entre lisas e rugosas, esféricas, placas arredondadas e estruturas hexagonais característicos de

hidrotalcitas. (COELHO et al, 2017; WANG et al, 2012; NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2013; GUALANDI et al; 2015).

Figura 11. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos materiais sintetizados na presença e ausência do direcionador: HDL; HDL/S-28 e HDL/S-65



Fonte: Próprio autor

A amostra de HDL apresentou-se porosa, de superfície rugosa, na forma de placas irregulares e arredondadas sobrepostas com nítida organização individual das suas lamelas. Os tamanhos médios das partículas foram em torno de  $8 \times 10 \mu\text{m}$ , em concordância com dados da literatura. (CHEN et al; 2017; COELHO et al, 2017; GUALANDI et al; 2015; DRABROWSKA et al, 2013)

O HDL/S-28 revelou-se na forma de pequenos aglomerados, esféricos ou arredondados, com algumas estruturas hexagonais, de plano liso, mas peculiar à compostos lamelares e carbonáceos, com dimensões médias inferiores à  $2 \mu\text{m}$ . (COELHO et al, 2017; WIMONSONG et al, 2013; DRABROWSKA et al, 2013). Morfologicamente não apresentou porosidade na extensão do HDL, indicando que a sacarose influenciou como um direcionador da forma, favorecendo o surgimento de superfícies lisas e melhores definidas estruturalmente (planos hexagonais regulares).

Na presença da sacarose, mas com o aquecimento ( $65^\circ\text{C}$ ), o material obtido (HDL/S-65) apresentou-se um tanto rugoso e alongado, em forma de placas com bordas arredondas, semi-hexagonais e organizadas em camadas empilhadas. (NARASIMHARAO et al, 2013; DRABROWSKA et al, 2013).

### 5.1.5 BET- Área superficial específica total

Com o objetivo de avaliar o efeito da sacarose na área superficial, ensaios BET foram realizados nas amostras sintetizadas. Os resultados seriam úteis também para melhor caracterizar os materiais como adsorventes. (NASCIMENTO et al, 2014). Entretanto, não foi possível a verificação deste parâmetro para as amostras HDL/S-28 e HDL/S-65 (Tab. 7) e a causa é, novamente, indicativa da presença da sacarose na estrutura das hidrotalcitas. (COELHO et al, 2017). A temperatura de fusão da sacarose pura é de, aproximadamente, 160°C. O aquecimento da amostra, provocando a fusão do açúcar presente, possibilitou o colapso da estrutura lamelar que, por consequência, impossibilitou a obtenção da área superficial específica do material compósito. (CHEN et al, 2017; KHAN; JONES, 1988, MATHLOUTHI; REISER, 1995; LU et al, 2017; CAI et al, 2014; BOSCOLO, 2003).

A literatura relata que a calcinação de hidróxidos duplos lamelares, em função da sinterização ou a formação de espinelas ou espinélios, sempre produz óxidos com áreas superficiais relativa menores. Assim, considerando este efeito, pode-se ter uma ideia indireta da tendência das áreas das amostras de HDL's com sacarose, analisando as áreas superficiais dos seus respectivos óxidos. Deste modo, todas as amostras foram calcinadas à temperatura de 600°C e avaliadas as áreas. Os resultados estão apresentados na Tab. 8.

De acordo com os resultados, nota-se que houve uma diminuição na área superficial para o HDL com a formação do óxido respectivo. Esperando o mesmo comportamento para as demais amostras, poderíamos supor que a diminuição teria sido mais significativa pela presença da sacarose, ou que os materiais preparados na sua presença já apresentariam menor área superficial. O efeito da temperatura, entretanto, não foi favorável à formação de óxidos duplos lamelares de elevada área. (Coelho et al, 2017; STAWINSKY et al, 2017).

A título de comparação com dados da literatura, a Tab. 8 apresenta as áreas superficiais de todos os materiais sintetizados. Em relação ao HDL, a área foi bastante superior aos demais, provavelmente devido ao tempo de maturação e cuidados durante a precipitação do material. A exceção do HDL/S-65, os demais óxidos obtidos também apresentaram áreas superiores a outros materiais relatados.

Tabela 8. Comparação do atual trabalho com outras pesquisas recentes existentes na literatura: Hidróxidos duplos lamelares e seus óxidos.

Amostras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Proporção	REFERÊNCIAS
HDL	195	3:1	PETROLINI et al, 2017
HDL-Mg/Al	80	3:1	MITRAN et al, 2017
HDL-Mg/Al	178	3:1	COELHO et al, 2017
SU-HDL	146	3:1	COELHO et al, 2017
<b>HDL</b>	<b>496,29</b>	<b>3:1</b>	<b>Este trabalho</b>
OMgAl	250	3:1	STAWINSKY et al, 2017
OMgAl	40,8	3:1	PEREZ et al, 2017
OMgAl	237	3:1	NOWICKI et al, 2016
OMgAl-C	285	3:1	CHEN et al, 2017
<b>ODL</b>	<b>423,29</b>	<b>3:1</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>ODL/S-28</b>	<b>421,11</b>	<b>3:1</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>ODL/S-65</b>	<b>175,04</b>	<b>3:1</b>	<b>Este trabalho</b>

Fonte: Próprio autor

Outro aspecto que se deve levar em consideração relacionado à área superficial desses materiais é a razão teórica e experimental estabelecida entre os metais Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> e o seu respectivo pH obtido na síntese final. Conforme (Olszówka et al, 2017) a medida que se aumenta a razão de magnésio em relação a de alumínio há a diminuição da área superficial do composto sintetizado. Evento este talvez possa ter favorecido a área superficial do HDL obtido pelo atual trabalho.

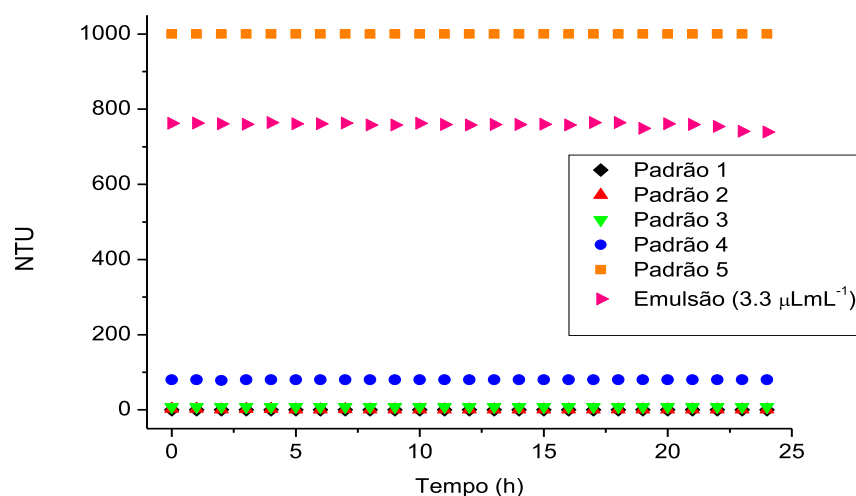


## 5.2 Aplicação dos materiais como adsorventes de petróleo

### 5.2.1 Estabilidade da emulsão de petróleo

Com o objetivo de melhor acompanhar as quantidades removidas por adsorção, optou-se trabalhar com emulsões petróleo: solvente (água: etanol). Essa opção se justifica pelo melhor contato entre adsorvente e adsorvato e pela maior facilidade de monitorar a quantidade residual de petróleo (sem necessidade de extração). Assim, as emulsões mais concentradas foram avaliadas quanto à estabilidade no meio, em função do tempo e da agitação. Para a emulsão  $3,3 \mu\text{L mL}^{-1}$  os resultados estão apresentados na (Fig. 12). Os padrões são relativos aos padrões de turbidez. Observa-se que a emulsão obtida apresenta uma estabilidade suficiente para o monitoramento por um prazo de 24h. Esse fator é de suma importância para a devida aplicação da técnica de turbidimetria, já que a estabilidade da emulsão é garantia de que os seus componentes mais pesados não se sedimentaram e os mais leves não se formaram na superfície favorecendo a coagulação e a coalescência, causando alteração na concentração inicial e desestabilizando a emulsão. (TIR; MOULAI-MOSTEFA, 2008; LI et al, 2016). Quando ocorre um desses fatores citados anteriormente, a homogeneidade da emulsão óleo em água fica comprometida, uma vez que não se tem uma emulsão completa e sim uma dispersão de agregado de compostos parafínicos. (AN et al, 2017; ANTES et al, 2017; ZHANG et al, 2017).

Figura 12. Estabilidade da emulsão de petróleo durante o período de 24h



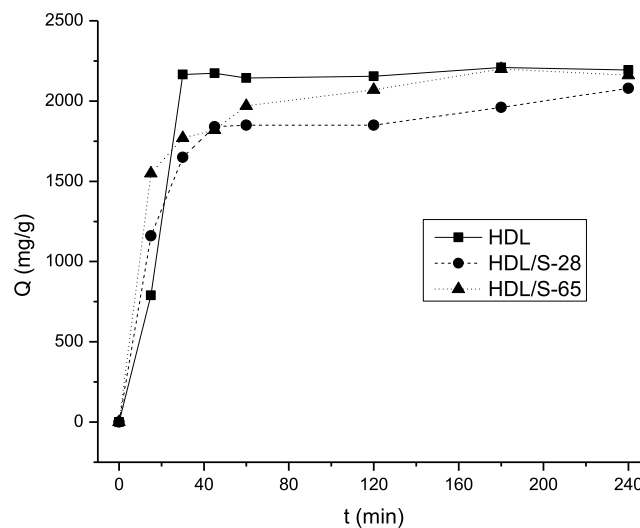
Fonte próprio autor

### 5.2.2 Estudo Cinético e efeito da massa (gravimetria)

Os estudos cinéticos foram conduzidos em batelada, sob condições controladas de temperatura e agitação e por duas técnicas diferentes: extração com hexano e turbidimetria. Os resultados obtidos para extração com petróleo estão apresentados na Fig. 13.

A partir destes resultados é possível estabelecer o tempo mínimo de contato para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado. (ELANCHEZHIAN; MEENAKSHI, 2017). Para o HDL, HDL/S-28 e HDL/S-65 os tempos observados foram 40 min, 50 min e 50 min, respectivamente.

Figura 13. Cinética de adsorção de emulsão de petróleo ( $5,0 \mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas na presença e ausência da sacarose.

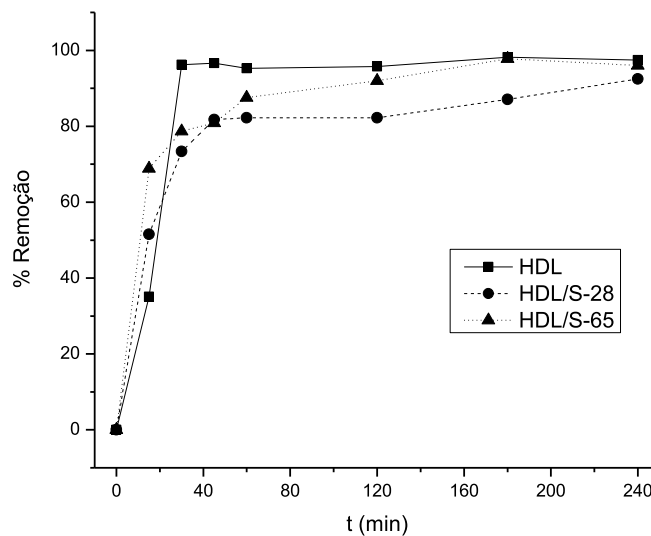


Fonte: próprio autor

Observa-se que, inicialmente, se tem uma adsorção elevada para todos os materiais, em decorrência do número de sítios ativos disponíveis nos adsorventes no início do processo. À medida que os sítios de adsorção são ocupados, processo adsorptivo diminui tendendo ao equilíbrio. As quantidades máximas removidas nestas condições foram: HDL ( $2321,3 \text{ mg g}^{-1}$ ) > HDL/S-65 ( $2252,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) > HDL/S-28 ( $2124,9 \text{ mg g}^{-1}$ ). Em termos de percentagem de remoção, os dados da (Fig. 14) podem ser reapresentados conforme a (Fig. 13), indicando que os sólidos obtidos apresentam excelentes capacidades de remoção, pelo menos para o nível de concentração da emulsão investigada.

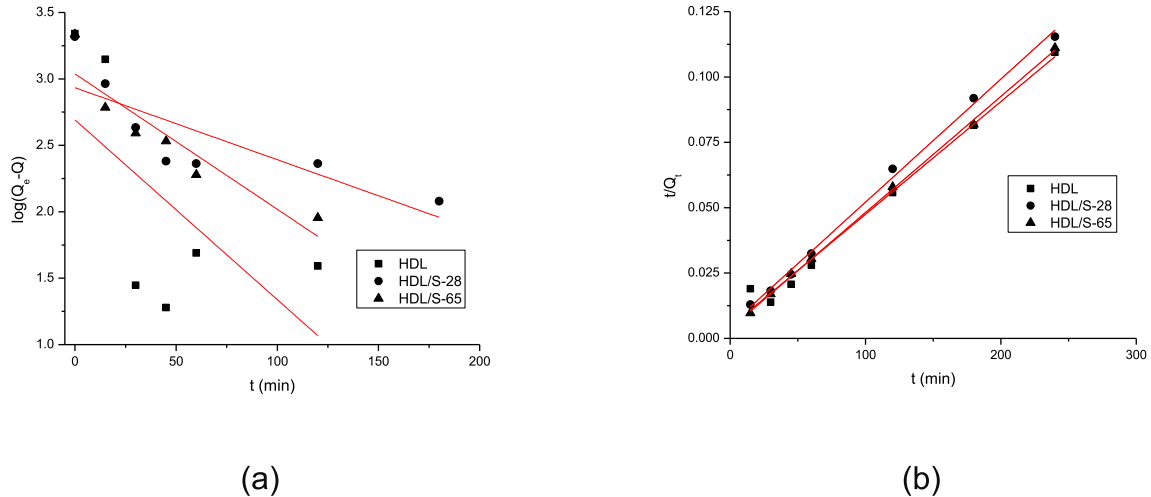
Embora todos os sólidos obtidos apresentassem excelente capacidade de remoção, a hidrotalcita HDL mostrou-se mais efetiva (maior remoção em menor tempo) para este nível de concentração investigado. Talvez isto possa ser justificado pelo fato deste adsorvente (HDL) ter apresentado excelente área superficial ( $496,29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), provavelmente maior que os demais aqui preparados, além de certo nível de porosidade. (PEREZ et al, 2017; CHEN et al, 2017; ALI et al, 2017). Entretanto, considerando um tempo de 240 min, observou-se uma tendência em todos os sólidos removerem quase 100% do adsorvato. Este fato pode indicar mecanismos cinéticos diferenciados, e os resultados experimentais foram modelados quanto as equações linearizadas de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordens. Os resultados estão apresentados nos gráficos da (Fig. 15) e resumidos na Tab. 9.

Figura 14. Percentagem de remoção de petróleo ( $5,0 \mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas em função do tempo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 15. Modelagem cinética para as curvas de adsorção: a) modelo de pseudo primeira ordem; b) modelo de pseudo segunda ordem. Resultados obtidos a partir da (Fig.13)



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9. Equações e coeficiente de Pearson do modelo de pseudo segunda ordem para os adsorventes HDL; HDL/S-28 e HDL/S-65

Amostras	Equações	Coefficiente de Pearson (R)
HDL	$4,3 \times 10^{-4} t + 4,4 \times 10^{-3}$	0,9941
HDL/S-28	$4,7 \times 10^{-4} t + 5,1 \times 10^{-3}$	0,9985
HDL/S-65	$4,4 \times 10^{-4} t + 3,8 \times 10^{-3}$	0,9996

Como podem ser observadas a partir dos coeficientes de Pearson, todas as adsorções seguiram o modelo de pseudo segunda ordem (NASCIMENTO et al, 2014), sendo que a melhor linearização foi para o HDL/S-65.

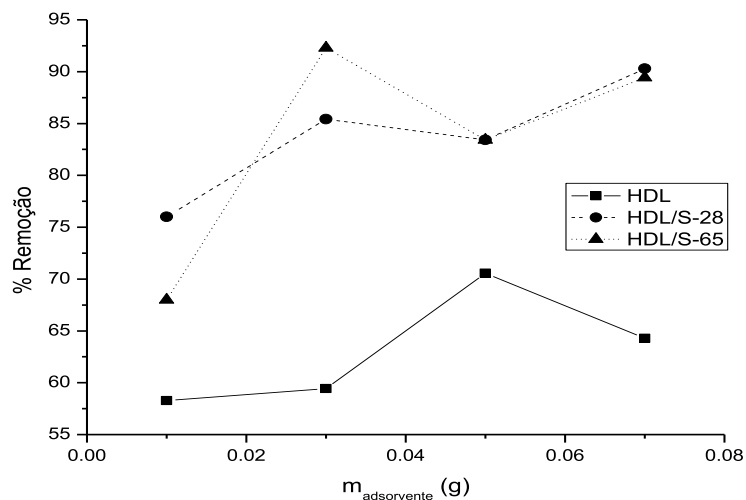
Durante o processo de adsorção observou-se a formação de microesferas nos sistemas investigados à medida que o adsorvato entrava em contato com o adsorvente. Este fato revela a afinidade entre ambos, adsorvente e adsorvato e sugere um mecanismo de adsorção em multicamadas. (LIN et al, 2016; ZHANG et al, 2017; COELHO et al, 2017; WANG et al, 2012; NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2013; GUALANDI et al; 2015; CAI et al, 2014; KHAN et al; 2017).

Em busca de investigar um pouco mais as particularidades de remoção pelas amostras preparadas (ausência e presença de sacarose), estudou-se o efeito da massa do adsorvente na remoção do petróleo. Os resultados estão ilustrados na (Fig. 16).

Como pode ser observado, há uma massa ótima que favorece a remoção deste efluente nas condições investigadas ( $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 120 rpm,  $5\text{ }\mu\text{L mL}^{-1}$  de petróleo) e esta massa é menor para as hidrotalcitas preparadas na presença da sacarose. Outro ponto que ressalta o efeito positivo da sacarose na síntese das HDL's é a quantidade máxima removida, sendo maior para a síntese à temperatura de  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para o caso de 0,03 g do adsorvente. Nestas condições, as percentagens de remoção foram: HDL/S-65 (92%) > HDL/S-28 (85%) > HDL (59%).

Na Tab. 10 estão apresentados alguns materiais adsorventes e suas respectivas capacidades de remoção de petróleo a partir do meio aquoso. Como pode ser observado, os materiais aqui apresentados se destacam, elevadas capacidades de remoção e pouca massa empregada no processo.

Figura 16. Efeito da massa do adsorvente na remoção de petróleo por HDL; HDL/S-28; HDLS-65



Fonte: Próprio autor

Tabela 10. Percentagem de remoção de petróleo para diferentes adsorventes

Adsorventes	Massa (mg)	Adsorvato	% Remoção	Referências
Bentonita	500	Águas residuais de petróleo	94,32	Okiel et al; 2011
Carbônio Depositado	100	Águas residuais de petróleo	54,1	Okiel et al; 2011
Quitosana suportada em hidrotalcita	250	Efluente de petróleo	78	ELANCHEZHIAN ; MEENAKSHI, 2017.
Nanotubo de carbono de parede múltipla	200 mg	Derivados de Petróleo	55%	Liu et al; 2015
<b>HDL</b>	<b>30</b>	<b>Petróleo</b>	<b>59</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>HDL/S-28</b>	<b>30</b>	<b>Petróleo</b>	<b>85</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>HDL/S-65</b>	<b>30</b>	<b>Petróleo</b>	<b>92</b>	<b>Este trabalho</b>

### 5.2.3 Ensaios de Adsorção (turbidimetria)

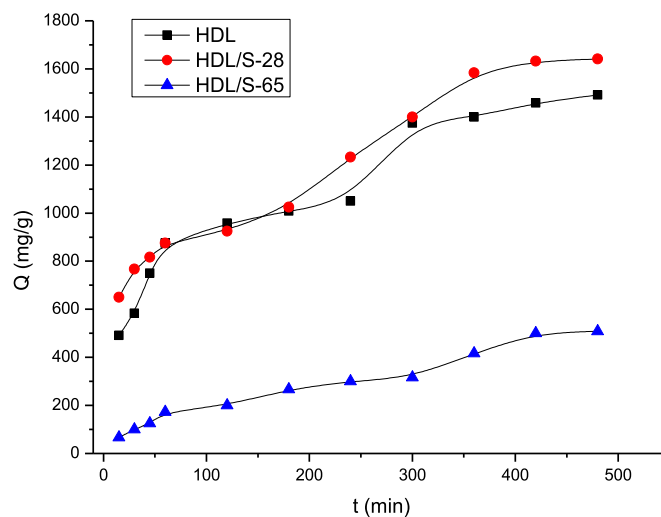
Ensaios de adsorção foram também conduzidos por turbidimetria. As condições experimentais foram levemente diferenciadas dos ensaios anteriores (gravimetria), notadamente pela concentração das emulsões e massa dos adsorventes. A motivação maior para definição de um outro procedimento, além de reduzir o tempo de análise e evitar resíduos de solventes, foi a de minimizar também os erros, diminuindo as manipulações com as amostras.

Curvas analíticas foram construídas a partir de várias emulsões petróleo: água/etano (40%), mas todas as emulsões, independentes de terem entrado em contato ou não com os adsorventes, tinham calculadas sua turbidez em cada tempo específico, de modo que se pudesse levar em conta alterações na leitura decorrentes da agitação ou do tempo.

As (Figs. 17 e 18) apresentam as curvas cinéticas obtidas. Para todas os adsorventes, observam-se adsorções favoráveis, com expressivas taxas de remoção para o HDL/S-28 e para o HDL (Fig. 18). A sequência de eficiência observada está mais coerente com os valores de áreas superficiais dos materiais (Tab. 8)

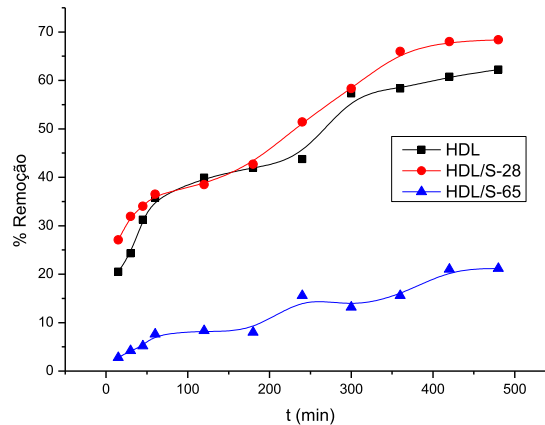
Outro detalhe que chamou a atenção, pelo menos para este nível de concentração da emulsão, é que o processo de adsorção parece não ter acontecido em monocamada (único ponto de inflexão), em que o petróleo recobriria todo o material e definiria um único platô. O perfil das curvas mostra um sistema em multicamada, complexo, o que dificulta a definição de um tempo de contato, bem como um processo de adsorção controlado possivelmente pelo processo de difusão intrapartícula e difusão externa. Este perfil é também consistente com a observação de que, com o tempo, os adsorventes vão adquirindo formatos esféricos, de modo que a camada de petróleo inicialmente adsorvida, outras se agregariam, aumentando o volume das partículas em suspensão.

Figura 17. Cinética de adsorção de emulsão de petróleo ( $3,3 \mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas na presença e ausência da sacarose.



Fonte. Próprio autor

Figura 18. Percentagem de remoção de petróleo ( $3,3 \mu\text{L mL}^{-1}$ ) por hidrotalcitas sintetizadas em função do tempo.

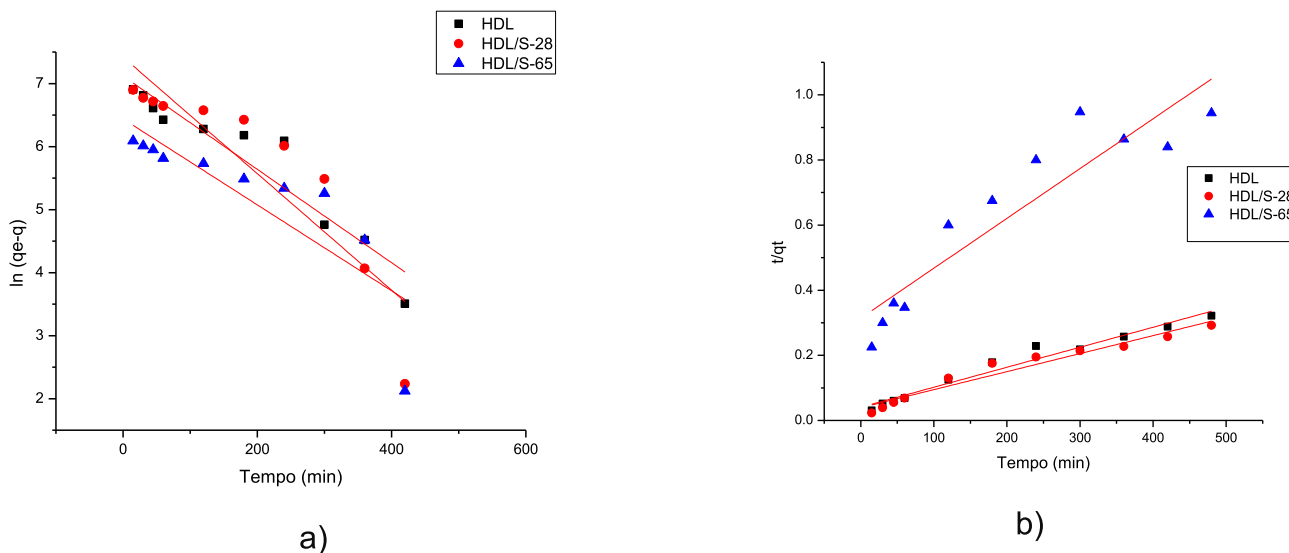


Fonte. Próprio autor

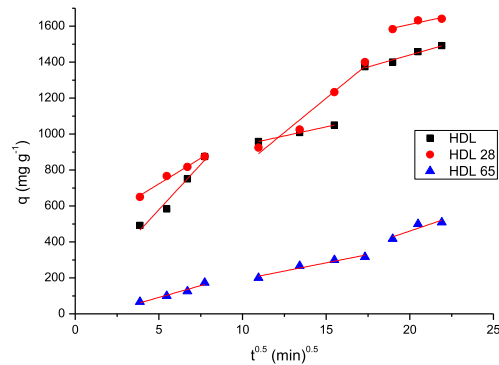
As modelagens cinéticas foram realizadas segundo as equações de pseudo primeira, pseudo segunda ordens e de difusão intrapartícula. Os resultados estão apresentados na Fig. 19 e resumidos nas Tabs. 11 e 12.

Como se pode constatar, os modelos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordens não se aplicam aos resultados experimentais obtidos, indicando mecanismos cinéticos mais complexos, embora os coeficientes de Pearson para os sistemas envolvendo as amostras HDL e HDL/S-28 tenham sido em torno de 0,98.

Figura 19. Modelagem cinética para as curvas de adsorção: a) modelo de pseudo primeira ordem; b) modelo de pseudo segunda ordem; c) intrapartícula. Resultados obtidos a partir da (Fig.17).







c)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 11. Equações e coeficientes de Pearson para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens. Dados relativos aos resultados experimentais da Fig. 19.

Amostras	Pseudo primeira ordem		Pseudo segunda ordem	
	Equações	R*	Equações	R*
HDL	$-7,4 \times 10^{-3} t + 7,1 \times 10^3$	-0,9517	$6,1 \times 10^{-4} t + 4,0 \times 10^{-2}$	0,9839
HDL/S-28	$-9,2 \times 10^{-3} t + 7,4 \times 10^3$	0,8975	$5,5 \times 10^{-4} t + 3,9 \times 10^{-2}$	0,9773
HDL/S-65	$-6,8 \times 10^{-3} t + 6,4 \times 10^3$	0,8414	$1,5 \times 10^{-3} t + 3,1 \times 10^{-3}$	0,9265

\*Coeficiente de Pearson

O modelo de difusão intrapartícula, ou de Weber e Morris, considera se a difusão é o fator determinante da velocidade de adsorção. A quantidade adsorvida varia com a raiz quadrada do tempo, segundo a Eq. 3, em que:  $q$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_d$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$ ), e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão e calculada na primeira porção linear das curvas. (NASCIMENTO et al, 2014).

$$q = K_d t^{0,5} + C \quad \text{Eq. (3)}$$

Portanto, caso a difusão intraparticular seja o passo limitante que determina a velocidade da adsorção, o gráfico  $q \times t^{0,5}$  será uma reta, cujo coeficiente angular representará a constante de difusão. Na prática, normalmente, se observam três segmentos de reta, cada um correspondendo a uma etapa do processo adsorptivo. O

equilíbrio fica determinado quando houver a formação de uma reta horizontal (última etapa). Para o valor de C igual ou próximo de zero (pequena resistência à difusão), a difusão intrapartícula se torna o principal mecanismo de interação.

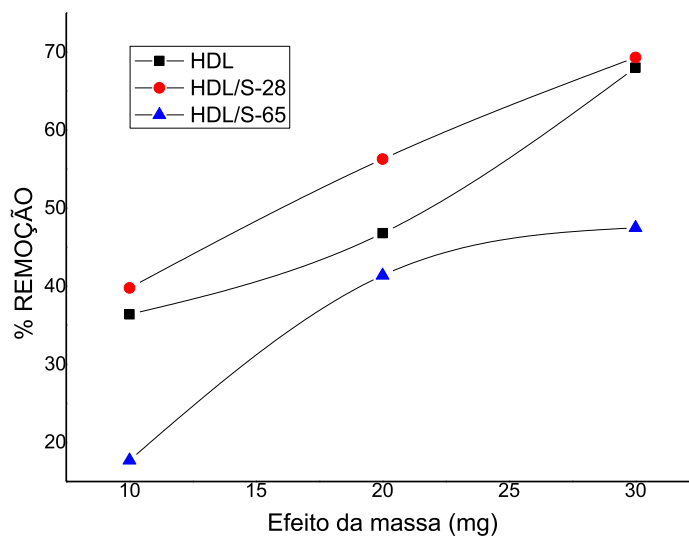
Na (Fig. 19 c) observam-se que todos os adsorventes apresentaram três segmentos lineares de retas, indicando as três etapas dos processos de adsorção. A primeira parte, estágio inicial, corresponde à fase de adsorção na superfície do material. Em seguida tem-se a difusão intrapartícula, isto é, dentro dos poros, após a qual acontecerá a terceira etapa que é a adsorção interna. Os valores de  $K_{d1}$ ,  $K_{d2}$  e  $K_{d3}$ , correspondentes à estas três fases da adsorção estão apresentados na Tab. 12. Normalmente os valores dos  $K_d$  diminuem quando se processa cada etapa. Este fato é devido à diminuição do caminho livre disponível para a difusão, ou ainda pela saturação da superfície dos adsorventes. Em virtude da formação de outras camadas, não se observou a redução dos valores dos coeficientes de difusão com o andamento do processo. Apesar de haver clara contribuição da difusão intrapartícula no processo de adsorção, globalmente a adsorção é controlada por outros mecanismos de transferência de massa e químicos, considerando que o valor de C foi diferente de zero para todos os primeiros segmentos das curvas e que as modelagens para o mecanismo de pseudossegunda ordem não pode ser desconsiderado do todo.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos obtidos segundo o modelo de difusão intrapartícula. Dados relativos aos resultados experimentais da (Fig. 19).

Difusão intraparticular		Parâmetros calculados		
Amostra	Etapas	R	$K_d$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	C (mg.g <sup>-1</sup> )
HDL	1º etapa	0,980	75,3	100,8
	2º etapa	1,000	20,2	737,1
	3º etapa	0,986	26,6	407,3
HDL/S-28	1º etapa	0,993	56,9	438,2
	2º etapa	0,983	76,3	55,4
	3º etapa	0,938	20,0	1209,4
HDL/S-65	1º etapa	0,978	26,3	-40,3
	2º etapa	0,976	18,4	8,2
	3º etapa	0,912	31,5	-169,9

O efeito da massa dos adsorventes na remoção de petróleo, mantidas constantes a concentração da emulsão, temperatura e a agitação, está apresentado na (Fig. 20). A variação observada: maior percentagem de remoção com o aumento da massa, está mais coerente que a obtida pelo método anterior (extração com hexano, Fig. 16). Isto porque o aumento da massa do adsorvente significa maior superfície para a remoção do adsorvato. A tendência é que, com aumento da quantidade de adsorvente (sítios ativos), maior quantidade do adsorvato seja removida, tendendo a um valor limite. De fato, como a amostra HDL/S-65 apresentou menor quantidade adsorvida, o perfil do seu gráfico indica a definição do platô pela saturação da superfície.

Figura 20. Efeito da massa do adsorvente na remoção de petróleo por HDL; HDL/S-28; HDLS-65. (Tempo de contato 8 h)



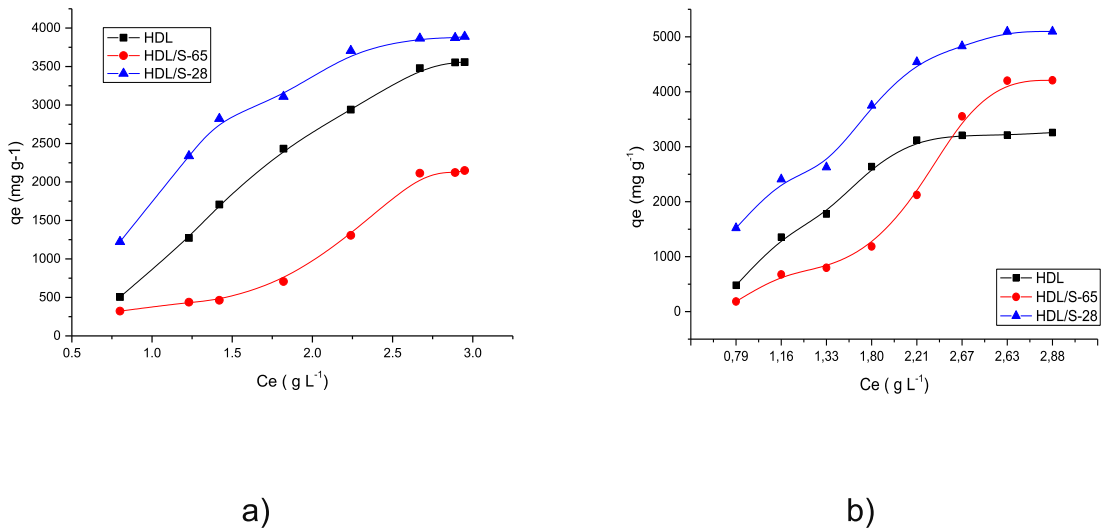
Fonte: Próprio autor.

Para os experimentos de equilíbrio empregaram-se massas de apenas 10 mg dos adsorventes. Esta escolha foi motivada pelo fato de não se pode variar muito a concentração das emulsões, tanto por limitação na estabilidade, quanto instrumental. Massas maiores que 10 mg para os níveis de concentração aqui investigados, não permitiram o início da formação dos platôs, indicando a saturação dos sistemas

Empregando os tempos de 8 h e de 24 h, e uma massa de 10 mg para os ensaios de equilíbrio, foram realizados experimentos de adsorções a partir de

emulsões com diferentes concentrações, com o intuito de se obter as respectivas isotermas. Os resultados obtidos estão ilustrados nos gráficos da (Fig. 21).

Figura 21. Isotermas de adsorção a temperatura ambiente para a remoção de petróleo no período de a) 8 h e b) 24 h para os materiais HDL; HDL/S-28; HDL/S-65.

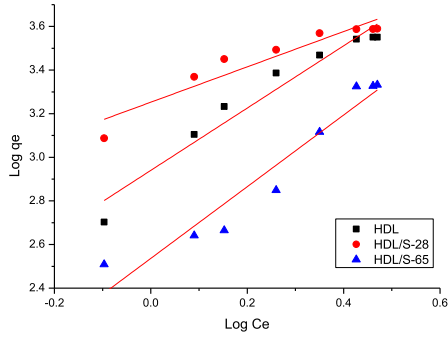


Fonte: Próprio autor.

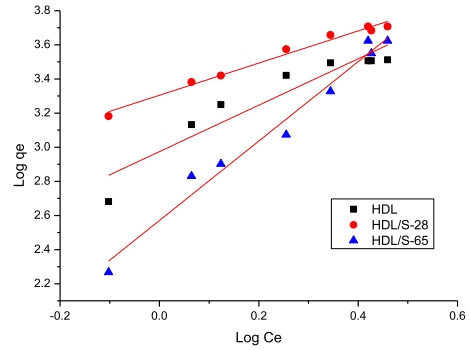
Para todos os tempos, o HDL/S-28 mostrou-se mais eficiente e com maior capacidade de remoção. O HDL/S-65, no tempo de 24 h, mostrou-se um adsorvente mais efetivo que o HDL. Entretanto, com apenas 8 h de contato, a sua capacidade de remoção foi a menor de todas. Provavelmente as moléculas de açúcar, em maior quantidade na superfície deste material, necessita de um certo tempo para solubilizar-se no meio e disponibilizar sítios ativos e poros para que aconteça a melhor remoção do petróleo. O perfil da curva para este sólido, semelhante a um S, sugere que algo deva acontecer inicialmente na superfície do material para que a adsorção aconteça. Talvez seja a solubilização das moléculas do açúcar.

As isotermas foram simuladas quanto aos modelos de Langmuir e de Freundlich. Os resultados estão apresentados na (Fig. 22) e Tabs. 13 e 14.

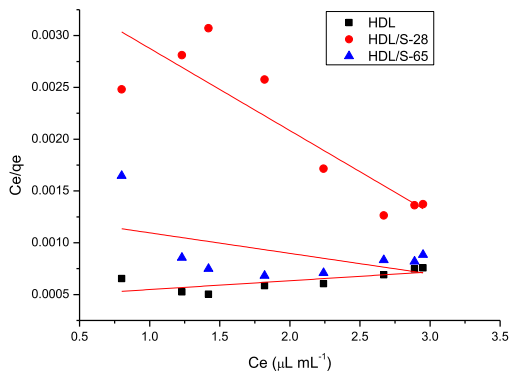
Figura 22. Modelagens para as isotermas de adsorção do petróleo em água:etanol por HDL, HDL/S-28 e HDL/s-65: a) modelo de Freundlich (8h); b) modelo de Freundlich (24h); c) modelo de Langmuir (8 h), e d) modelo de Langmuir (24 h).



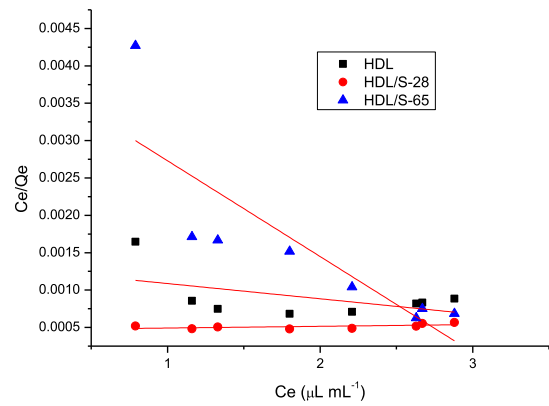
a)



b)



c)



d)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13. Valores dos Parâmetros de equilíbrio calculados e dados de correlação de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Dados para 8 h de contato

Sistemas	Langmuir			Freundlich		
	$\Gamma_M$ (mg/g)	$K_L$	R	n	K	R
HDL	11764,7	0,18	0,724	0,70	871,1	0,976
HDL/S-28	1259,4	0,22	-0,881	1,23	1778,3	0,950
HDL/S-65	5050,5	0,15	-0,517	0,61	346,7	0,966

Tabela 14. Valores dos Parâmetros de equilíbrio calculados e dados de correlação de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Dados para 24 h de contato.

Sistemas	Langmuir			Freundlich		
	$\Gamma_M$ (mg/g)	$K_L$	R	n	K	R
HDL	419914,0	0,16	-0,512	0,73	933,25	0,945
HDL/S-28	43346,3	0,05	0,565	1,06	1995,3	0,992
HDL/S-65	781,2	0,32	-0,841	0,43	371,8	0,989

Os resultados experimentais (Fig. 22) indicam que as quantidades máximas removidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) pelos sólidos foram: HDL (8h) = 3538, HDL/S-28 (8h) = 3907; HDL/S-65 (8h) = 2127; HDL (24h) = 3252, HDL/S-28 (24h) = 5122; HDL/S-65 (24h) = 4201. Esses valores não foram devidamente simulados pela aplicação da equação linearizada de Langmuir, bem como os valores dos coeficientes de Pearson, para este modelo, mostraram considerável dispersão. As curvas foram melhor explicadas pelo modelo de Freundlich, provavelmente em função da condição multicamada, embora nem todos os coeficientes de Pearson tenham se aproximado da unidade.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a síntese de hidrotalcitas na presença e ausência da sacarose, bem como a potencialidade dos materiais obtidos atuarem como removedores de petróleo em meio hidroalcoólico. Os resultados obtidos nos permitem concluir que:

- Todos os materiais foram sintetizados com sucesso pelo método da coprecipitação, a julgar pelos resultados das análises de ICPE, DRX e FTIR. A área superficial do material HDL foi bem superior a outros sólidos relatados na literatura.
- Os HDL's preparados apresentaram politipos diferentes em uma mesma estrutura, uma romboédrica (3R) e outra hexagonal (2H), característica de empilhamentos desordenados das lamelas, favorecendo o aumento do espaçamento basal e do parâmetro c das estruturas.
- A presença da sacarose durante as sínteses produziu um efeito direcionador na estrutura (MEV) e, conseqüentemente, alterou as propriedades adsorptivas dos materiais obtidos.
- Os resultados de DRX, FTIR e BET indicaram a presença da sacarose nos materiais, provavelmente adsorvida na superfície.
- As matrizes preparadas apresentaram afinidades pelo adsorvato (petróleo), notadamente o HDL/S-28, indicando o efeito positivo da sacarose para esta aplicação.
- Os estudos cinéticos indicaram que nem os modelos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem se aplicam aos resultados experimentais, nem o mecanismo de difusão intrapartícula é a etapa determinante da velocidade (Valores de  $C \neq 0$ ), portanto, transferência de massa e outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle deste processo de adsorção.
- Os materiais se apresentam como excelentes removedores de petróleo, sendo que a ordem de remoção observa for: HDL/S-28 > HDL > HDL/S-65, para 8 h de tempo de contato, e HDL/S-28 > HDL/S-65 > HDL, para 24 h de tempo de contato.
- O modelo de Freundlich foi o que melhor simulou os resultados experimentais.

## 7 REFERÊNCIAS

ADEGOKE, K .A ; BELLO, O. S . Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*. v. 12, p. 8–24, 2015.

ALI, I; ASSIM, M; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. v. 113, p. 170-183, 2012.

AN, C; Huang, G; Yao, Y; Zhao, S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of The Total Environment*. v. 579, p. 537-556, 2017.

ANASTOPOULOS, I; BHATNAGAR, A; HAMEED, B. H.; OK, Y. S; OMIROU, M. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids*. v. 240, p.179-188, 2017.

ANTES, F. G.; DIEHL, L. O; PEREIRA, J.S. F; GUIMARÃES, R. C.L; GUARNIERI, R. A., FERREIRA, B. M.S; FLORES, E. M. M. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 35, p. 541–546, 2017.

ARUN V. A; HARTEL, R. W. Crystallization during drying of thin sucrose films *Journal of Food Engineering*. v. 30, p. 75-94, 1996.

ANIFOWOSE, B.; LAWLER, D.M., VAN DER HORST, D., CHAPMAN, L. A systematic quality assessment of Environmental Impact Statements in the oil and gas industry. *Science of The Total Environment*. v. 572, p. 570-585, 2016.

BA, K., HE, L. L., TANG, H., GAO, J. Q., ZHU, S. F., Y. LI., SUN, W. N. Use of Chitosan-modified Bentonite for Removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and 2,4 Dichloro phenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution. *Kem. Ind.* v. 63, p. 253–258, 2014.

BAGHERIFAM, S; KOMARNENI, S; LAKZIAN, A; FOTOVAT; A; KHORASAN, R; HUANG, W; MA, J; WANG, Y. Evaluation of Zn–Al–SO<sub>4</sub> layered double hydroxide for



the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: Isotherms and kinetics. *Applied Clay Science*. v. 95, p. 119–125, 2014.

BARROS, F. CLÁUDIO DE FREITAS; VASCONCELLOS, L. C. G.; CARVALHO, T. V.; ORBITAL, R. FERREIRA DO NASCIMENTO. Removal of Petroleum Spill in Water by Chitin and Chitosan. *The Electronic Journal of Chemistry*. v. 6, p. 70-74, 2014.

BELSKAYA, O. B., LEONT'ÉVA, N. N., GULYAEVA, T. I. CHEREPANOVA, S. V., TALZI, V. P., DROZDOV, V. A., LIKHOLOBOV, V. A.. Influence of a doubly charged cation nature on the formation and properties of mixed oxides MAIO<sub>x</sub> (M = Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> obtained from the layered hydroxide precursors. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. v. 62, p. 2349-2361, 2013.

BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H.; MINAGAWA, K; MORI, T; TANAKA, M. Versatile Nanocomposite Formulation System of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs of the Arylalkanoic Acids. *Advances in Nanocomposite Technology*. p. 335-360, 2011.

BOSCOLO, M. Sucochemistry: synthesis and potentialities for applications of some sucrose chemical derivates. *Quím. Nova*. v. 26, p. 906-19912, 2003.

CAI, A; MENGLONG, Y; XING, Y; ZHAO, X. Large surface area sucrose-based carbons via template-assisted routes: Preparation, microstructure, and hydrogen adsorption properties. *Coloides e superficies A. Physicochemical And Engineering Aspects*. v. 444, p. 240-245, 2014.

CAI, Z; LIU, W; FU, J; O'REILLY, S; ZHAO, D. Effects of oil dispersants on photodegradation of parent and alkylated anthracene in seawater. *Environmental Pollution*. v. 229, p. 272-280, 2017.

CAMPILHO, R.D.S.G. Recent innovations in biocomposite products. *Current Barriers and Future Needs Towards Industrial Development*. p. 275–306, 2017.

CARDOSO, M. V.C., CARVALHO, L. V. C., SABADINI, E. Solubility of carbohydrates in heavy water. *Carbohydrate Research*. v. 353, p. 57–61, 2012.

CAVANI, F.; TRIFIRB, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application. *Catalysis Today*. v.11, p. 173-301, 1991.

CHEN, CHAO-RONG; ZENG, HONG-YAN; XU, S; LIU, XIAO-JUN, DUAN, HENG-ZHI; HAN J. Preparation of mesoporous material from hydrotalcite/carbon composite precursor for chromium(VI) removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 70, p. 302–310, 2017.

CHENG, Y; WANG, L; FAUSTORILLA, V; RAPUMEGHARAJ, M; NAIDU, R; CHEN, Z. Integrated electrochemical treatment systems for facilitating the bioremediation of oil spill contaminated soil. *Chemosphere*. v.175, p. 294-299, 2017.

CHOWDHURY, P. R; BHATTACHARYYA, K. G. Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue. *Dalton Trans*. v. 44, p. 6809–6824, 2015.

CHUNG, HYUNG-KEUN; KIM, WOON-HOE; PARK, J; CHO, J; JEONG, TAE-YOUNG; PARK, PYUNG-KYU. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 28, p. 241–246, 2015.

COELHO, A; PERRONE, O. M, GOMES, E; DA-SILVA, R., THOMÉO, J. C; BOSCOLO, M. Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*. v. 532, p. 32–39, 2017.

COMELLI, N. A., RUIZ, M. L., MERINO, N. A., LICK, I. D., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., PONZI, M. I. Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter. *Applied Clay Science*. v., 80–81, p. 426–432, 2013.

CREPALDI, E, L.; VALIM, J. B.; Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *QUÍMICA NOVA*. v. 21, 3, 1998.

D'COSTA, A; SHYAMA ,S.K.; KUMAR, M.K. P. Bioaccumulation of trace metals and total petroleum and genotoxicity responses in an edible fish population as indicators of marine pollution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 142, p. 22-28, 2017.

- DA SILVA, S. S; CHIAVONE-FILHO, O; NETO, E. L. DE BARROS; FOLETTTO, E. L. Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Management*. v. 147, p. 257-263, 2015.
- DARDER, M.A; RUIZ-HITZKY, E. Caramel–clay nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry. J. Mater. Chem.* v. 15, p. 319913-319918, 2005.
- DARDER, M; ARANDA, P; RUIZ-HITZKY, E. Bio-Nanocomposites: Nuevos Materiales, ecológicos, biocompatibles y funcionales. *An. Quím.* v. 103 (1), p. 21-29, 2007.
- DARDER, M; ARANDA, P; RUIZ-HITZKY, E. Bio-Nanocomposites: Nuevos Materiales, ecológicos, biocompatibles y funcionales. *An. Quím.* v.103 (1), p. 21-29, 2007.
- DAVAR, F; SHAYAN, N. Preparation of zirconia-magnesia nanocomposite powders and coating by a sucrose mediated sol-gel method and investigation of its corrosion behavior. *Ceramics International*. v. 43, p. 33384–3392, 2017.
- HONG LE, D. T; NITISORAVUT, R. Modified hydrotalcites for enhancement of biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, p. 12169-12176, 2015.
- NASCIMENTO, R. F; DE LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. DE QUADROS; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.
- DOS SANTOS, S. S., CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. *Cerâmica*. v. 57, p. 274-280, 2011.
- DUTTA, K; PRAMANIK, A. Synthesis of a novel cone-shaped CaAl-layered double hydroxide (LDH): its potential use as a reversible oil sorbent. *Chemical Communications*. v. 49 (57), p. 6427-6429, 2013.
- EBRAHIMI, N; SADEGHI, R. Osmotic properties of carbohydrate aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*; 2016, 417, 171-180.

ELANCHEZHIAN, S.S.D. MEENAKSHI, S. Synthesis and characterization of chitosan/Mg-Al layered double hydroxide composite for the removal of oil particles from oil-in-water emulsion. *International Journal of Biological Macromolecules*. p. 1-10, 2017.

EVERARD, J.D. LOESCHER, W.H. Primary Products of Photosynthesis, Sucrose and Other Soluble Carbohydrates. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition)*. v. 1, 96–104, 2017.

FAHMY, T. Y.A; MOBARAK, F. Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose. *Carbohydrate Polymers*. v. 72, p. 751–755, 2008.

FERENCZ, ZS., ÁDOK-SIPICZKI, M., HANNUS, I., SIPOS, P., PÁLINKÓ, I. Structural features of intercalated CaFe-layered double hydroxides studied by X ray diffractometry, infrared spectroscopy and computations. *Journal of Molecular Structure*. v. 1090, 14–18, 2015.

GHOSAL, P. S; GUPTA, A. K. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach. *Journal of Molecular Liquids*. v. 240, p. 21–24, 2017.

GONZÁLEZ, A. R; ASENCIOS, Y. J.O; ASSAF, E. M; ASSAF, J. M. Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors. *Applied Surface Science*. v. 280, p. 876-887, 2013.

GRECCO, SAULO DE TARSO. F; RANGEL, MARIA DO CARMO; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. *Quim. Nova*. v, 36, 1, p. 131-142, 2013.

GU, Z; ATHERTON, J. J ; XU, Z. P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. *Chem. Commun*. v. 51, p. 3024-3036, 2015.

GUALANDI, I; SCAVETTA, E; VLAMIDIS, Y; CASAGRANDE, A; TONELLI, D. Co/Al Layered Double Hydroxide Coated Electrode For in Flow Amperometric Detection of Sugars. *Electrochimica Acta*. v. 173, p. 67–75, 2015.

- HALABI, M.H.; DE CROON, M.H.J.M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P.D.; SCHOUTEN, J.C. High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO<sub>2</sub> capture in H<sub>2</sub> production. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 37, p. 4516–4525, 2012.
- HAN, G; DE WIT, J. S.; CHUNG, TAI-SHUNG. Water reclamation from emulsified oily wastewater via effective forward osmosis hollow fiber membranes under the PRO mode. *Water Research*. v. 81, p. 54-63, 2015.
- HANG, C; WEN, H., HUANG, Y., SHI, W., Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres. *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 97, p. 635-641. 2017.
- HU, JIAN-QIANG; YANG, SHI-ZHAO; GUO, LI; XU, XIN; TING YAO; FENG XIE. Microscopic investigation on the adsorption of lubrication oil on microplastics. *Journal of Molecular Liquids*. v. 227, p. 351–355, 2017.
- HUANG, L; CHUA, S; WANG, J; KONG, F; LEILEI, L; WANG, Y; ZOU, Z. Novel visible light driven Mg–Zn–In ternary layered materials for photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysis Today*. v. 212,p. 81– 88, 2013.
- HUANG, QING-JUN ; ZENG, HONG-YAN ; ZHANG, WEI ; FENG, BO ; LIU, XIAO-JUN ; DUAN, HENG-ZHI ; DING, PENG-XUAN. Loading kinetics of 5-fluorouracil onto hydrotalcite and *in vitro* drug Delivery. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineer*. v. 60, p. 525–531, 2016.
- INDRASEKARA, S., KOTTEGODA, N. Synthesis and characterisation of exfoliated layered double hydroxide (LDH) / sugar nanocomposites. *J.Natn.Sci.Foundation Sri Lanka*. v. 39 (2), p. 113-119, 2011.
- JIN, L; XIE, T; LIU, S; LI; Y; HU, H. Controllable synthesis of chainlike hierarchical ZSM-5 templated by sucrose and its catalytic performance. *Catalysis Communications*.v. 75, p. 32-36, 2016.

JIN-FANG, X; WEI, S; ZHE-MING, N; ZHI-YIN, S; PING-PING, Q. Surface Characterization for Anionic-Nonionic Surfactant Modified Layered Double Hydroxides. p. 977-19983, 2014.

KAZAK, O; EKER, Y. R; AKIN, I; BINGOL, H; TOR A .A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 5, p. 2639-2647, 2017.

KHAN, M. K; SARKAR, B; ZEB, H; YI, MINHOE; KIM, JAEHOON. Simultaneous breaking and conversion of petroleum emulsions into synthetic crude oil with low impurities. *Fuel*. v. 199, p. 135–144, 2017.

KHAN, R.; JONES, H. F. SUCROSE CHEMISTRY: ITS POSITION AS A RAW MATERIAL FOR THE CHEMICAL INDUSTRY. *Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarca*. 1988.

KIKHTYANIN, O., LESNIK, E., KUBIČKA, D. The occurrence of Cannizzaro reaction over Mg-Al hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*. v. 525, p. 215–225, 2016.

KUMAR, A; MOHANTA, K; KUMAR, D; PARKASH, O. Low cost porous alumina with tailored gas permeability and mechanical properties prepared using rice husk and sucrose for filter applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 213, p. 48-58, 2015.

LE, D. T. H., NITISORAVUT, R. Modified hydrotalcites for enhancement of biohydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 12169 - 12176.

LEE, DONG-WOOK; LEE, KEW-HO. Novel eco-friendly synthesis of sucrose-templated mesoporous titania with high thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 142, p. 1998-103, 2011.

LENG, L., YUAN, X., HUANG, H., SHAO, J., WANG, H., CHEN, X., ZENG, G.

LENNEROVÁ, D; KOVANDA, F; BROŽEK, J. Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review. *Appl. Clay Sci*.v. 114.p. 265–272, 2015.

LI, JIN-JIN; ZHU, LI-TAO; LUO, ZHENG-HONG. Electrospun membrana fibrosa reforçada com molhabilidade óleo / água switchable para separação da água oleosa. *Engenharia Química Jornal*. v. 287, p. 474-481, 2016.

LI, Y; LI, X; ZHOUA, W; LI, HONG; XINA, F; LI, Y. Kinetics of ethylene hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 70, p.79–87, 2017.

LIN, KUN-YI A; CHEN YU-CHIEN; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Efficient demulsification of oil-in-water emulsions using a zeolitic imidazolate framework. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 478, p. 97–106, 2016.

LIU, P; DEGIRMENCI, V; HENSEN E.J.M. Unraveling the synergy between gold nanoparticles and chromium-hydroxalates in aerobic oxidation of alcohols. *Journal of Catalysis*.v. 313, p. 80-1991, 2014.

LU, Y; YIN, L; GRAY, D. L., THOMAS, L. C., SCHMIDT, S. J. Impact of sucrose crystal composition and chemistry on its thermal behavior. *Journal of Food Engineering*. 2017.

LV, PEIZHAO; LIU, CHENZHEN; RAO, Z .A review of intercalation composite phase change material: Preparation, structure and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 16, p. 2094-210, 2012.

MA, Q; WANG, W; Liu, Y; YANG, J; SHI, B; GONG, JING; .Wax adsorption at paraffin oil–water interface stabilized by Span80. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 518, p. 73-79, 2017.

MA, X., ZHENG, J., PANG, H. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxides by L-proline: synthesis and characterization. *Res Chem Intermed*. v. 38, p. 629–638, 2012.

MAGOMEDOV, R. N; PRIPAKHAYLO, A. V; MARYUTINA, T. A. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers. *J. of Supercritical Fluids*. v. 119, p. 150–158, 2017.

MALLAKPOUR, S., DINARI, M., Bionanocomposite materials from layered double hydroxide/Ntrimellitylimido- L-isoleucine hybrid and poly (vinyl alcohol): Structural and morphological study. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. v. 29(5), p. 623–637, 2016.

MALLAKPOUR, S., DINARI, M., Intercalation of amino acid containing chiral dicarboxylic acid between Mg–Al layered double hydroxide. *J Therm Anal Calorim*. v. 119, p. 1123–1130, 2015.

MALLAKPOUR, S; HATAMI, M. Condensation polymer/layered double hydroxide NCs: Preparation, characterization, and utilizations. *European Polymer Journal*. v. 90, p. 273–300, 2017.

MANNARSWAMY, A; MUNSON-MCGEE, S. H; STEINER, R; ANDERSEN, P. K. optimal experimental designs for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. v. 97, p.146–151, 2009.

MARAPPA, S., KAMATH, P. V., Structure of the Carbonate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Reappraisal. *Ind. Eng. Chem. Res*. v. 54, p.11075–11079, 2015.

MARTINS, C. R., LOPES, W. A., DE ANDRADE; J. B. Solubilidade das Substâncias Orgânicas. *Quim. Nova*. v. 36,n. 8,p. 1248-1255, 2013.

MARTINS, S. S. S; SILVA, M. P; AZEVEDO, M. O. SILVA, V. P. Produção De Petróleo E Impactos Ambientais: Algumas Considerações. *Holos*. v. 31, n. 6, p. 54-76, 2015.

MATHLOUTHI, M., REISER, P. Sucrose Properties and Applications. Springer Science Business Media Dordrecht, 1995.

MATHLOUTHI, M; GENOTELLE, J. Role of water in sucrose crystallization. *Carbohydrate Polymers*. v. 37, n. 3, 335–342, 1998.

MATOS, M; GUTIÉRREZ, G; LOBO, A; COCA, J; PAZOS, C; BENITO, J. M. Surfactant effect on the ultrafiltration of oil-in-water emulsions using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*. v. 520, p. 749–759, 2016.



MENG, Q. The spatiotemporal characteristics of environmental hazards caused by offshore oil and gas operations in the Gulf of Mexico. *Science of The Total Environment*. v. 565, p. 663-671, 2016.

MILLER, E; HARTEL, R. W. Sucrose crystallization in caramel. *Journal of Food Engineering*. v. 153, p. 28-38, 2015.

MILLS, S. J; A. G. CHRISTY, J.M; GENIN, R; KAMEDA, T; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides Mineralogical. Magazine. v. 76, p. 1289–1336, 2012.

MITRAN, G; DANIEL G. MIERITZ; DONG-KYUN SEO. Hydrotalcites with vanadium, effective catalysts for steam reforming of toluene. *International journal of hydrogen energy*. p. 1 -9, 2017.

MITTAL, V. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*. v. 2, 992-1057; doi:10.3390/ma2030992, 2009.

NARASIMHARAO, K., AL-SABBAN, E., SALEH, T. S., GALLASTEGUI, A. G., SANFIZ A. C., BASAHEL, S., AL-THABAITIA, S., ALYOUBIA, A., OBAIDA, A., MOKHTAR, M. Microwave assisted efficient protocol for the classic Ullmannh omocoupling reaction using Cu–Mg–Al hydrotalcite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 379, p. 152– 162, 2013.

NISHIMURA; S; TAKAGAKI, A; EBITANI, K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chem*. v. 15, p. 2026-2042, 2013.

NOWICKI, J; LACH, J; ORGANEK, M; SABURA, E. Transesterification of rapeseed oil to biodiesel over Zr-dopped MgAl hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*. v. 524, p. 17–24; 2016.

OKIEL, K; EL-SAYED, M; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbono. *Egyptian Journal of Petroleum*. v. 20, p. 9–15, 2011.

OLIVATO, J.B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLE, E; T; GROSSMANN; AVÉROUS, M.V.E.; L.. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. *Materials Science and Engineering C*. v. 70, p. 296–302, 2017.

OLSZÓWKA, J; KARCZ, R; NAPRUSZEWSKA, B. D; DURACZYNSKA, D; GAWEL, A; BAHRANOWSKI,K; SERWICKA, E. M. Baeyer-villiger oxidation of cyclohexanone with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acetonitrile over hydrotalcite-like catalyst: Effect Mg/Al ratio on the ε-caprolactone yeld. v. 100, p. 196-201, 2017.

PATYK, E; SKUMIEL, J; PODSIADŁO, M; KATRUSIAK, A. High-Pressure (+)-Sucrose Polymorph. *Angewandte Chemie International Edition*. v. 51(9),p. 2146-2150, 2012.

PÉREZ, R. OTERO, A. ROMERO, E. J.R. JIMÉNEZ, J.M. F. Potential use of modified hydrotalcites as adsorbent of Bentazon and Metazachlor A. *Applied Clay Science*. v. 141, p. 300–307, 2017.

PETROLINI, D. D; URQUIETA-GONZALEZ, E. A; PULCINELLI, S. H; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous macroporous Al-Mg hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 240, p. 149-158, 2017.

PINTOR. A. M.A., VILAR, V. J. P., BOTELHO, C. M.S., BOAVENTURA, R. A. R. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*. v. 297, p. 229–255, 2016.

POLITOVA, N. I; TCHOLAKOVA, S; TSIBRANSKA, S; DENKOV, N. D., MUELHEIMS, K. Coalescence stability of water-in-oil drops: effects of drop size and surfactant concentration. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v. 531, p. 32-39, 2017.

QUENEAU, Y., JAROSZ, S., LEWANDOWSKI, B., FITREMANN, J. Sucrose Chemistry and Applications of Sucrochemicals. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. v. 61, p. 217-292, 2007.

QUENEAU, Y; CHAMBERT, S; BESSET, C; CHEAIB, R. Recent progress in the synthesis of carbohydrate-based amphiphilic materials: the examples of sucrose and isomaltulose. *Carbohydrate Research*. v. 343, 1999-2009, 2008.

QUENEAU, Y; FITREMANN, J; TROMBOTTO, S. The chemistry of unprotected sucrose: the selectivity issue. *C. R. Chimie*. v. 72, p. 177–188, 2004.

RAY, S. S; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci*. v. 28, p.1539–1641, 2003.

REZVANI, Z; AKBARI, M. Synthesis and biological properties of multivalent imino sugars. *New J. Chem*. v. 39, n. 7, p. 5189–5196, 2015.

RICE, E. W; BAIRD, R. B; EATON, A. D; CLESCERE, L. S. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. American Public Health Association. ed.17, 2012.

ROMANO, N., SANTOS, M., MOBILI, P., VEJA, R., GÓMEZ-ZAVAGLIA, A. Effect of sucrose concentration on the composition of enzymatically synthesized short chain fructo-oligosaccharides as determined by FTIR and multivariate analysis. *Food Chemistry*. v. 202, p. 467–475, 2016.

ROMERO-LOPEZ, J; LOPEZ-RODAS, V; COSTAS, E. Estimating the capability of microalgae to physiological acclimatization and genetic adaptation to petroleum and diesel oil contamination. *Aquatic Toxicology*. v. 124–125, p. 227–237, 2012.

RUIZ-HITZKY, E; MARGARITA, D; ARANDA, P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *J. Mater. Chemv*. 15, p. 3650–3662, 2005.

SAJID, M; BASHEER, C. Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. v. 75, p. 174–182, 2016.

SALINAS, D; ARAYA, P; GUERRERO, S. Study of potassium-supported TiO<sub>2</sub> catalysts for the production of biodiesel. *Applied Catalysis B, Environmental*. v. 117-118, p. 260-267, 2012.

SAREMNIA, B; ESMAEILI, A; SOHRABI, MAHMOUD-REZA. Removal of total petroleum hydrocarbons from oil refinery waste using granulated NaA zeolite nanoparticles modified with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *Canadian Journal of Chemistry*. v. 94, p. 163-169, 2016.

SHAN, R., YAN, L., YANG, K., HAO, Y., DU, B. Adsorption of Cd(II) by Mg–Al–CO<sub>3</sub>- and magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg–Al–CO<sub>3</sub>-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials*. v. 299, p. 42–49, 2015.

SHIMIZU, S. Sucrose–water mixture: From thermodynamics to solution structure. *Chemical Physics Letters*. v. 582, p. 129–133, 2013.

SHUN-XING, L; FENG-JIAO, L; FENG-YING, Z; XU-GUANG, H; YUE-GANG, Z. RISK assessment of nitrate and petroleum-derived hydrocarbon addition on *Contricriba weissflogii* biomass, lifetime, and nutritional value. *Journal of Hazardous Materials*. v. 268, p. 199–206, 2014.

SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017, U; SUFIAN, S; SALAM, M.A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 42, p. 1199851-1199868, 2017.

SILVA, E; PREVOT, V; FORANO, C; WONG-WAH-CHUNG, P; BURROWS, H; SARAHA, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides using decatungstate intercalated macroporous layered double hydroxides. *Environmental Science and Pollution Research*. v. 21, p. 11218-11227, 2014.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*. v. 57; p. 603-619; 119985.

SINGH, K; MOHAN, S. Kinetic studies of the sucrose adsorption onto an alumina interface. *Applied Surface Science*. v. 221, p. 308-318, 2004.

SOKOLOVIĆ, R. Š; SOKOLOVIĆ, S; ŠEVIĆ, S. Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalescer. *Journal of Hazardous Materials*. v.162, p. 10-415, 2009.

STARZAK, M; MATHLOUTHI, M. Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. *Food Chemistry*, 2006, 96, 346–370.

STAWIŃSKI, W; WĘGRZYN, A. FREITAS, O; LUCJAN, C; FIGUEIREDO, S. Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties: Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles. *Microporous and Mesoporous Materials*. , v. 250, p. 72–87, 2017.

TACKENBERG, M. W., THOMMES, M., SCHUCHMANN, H. P., KLEINEBUDDE, P. Solid state of processed carbohydrate matrices from maltodextrin and sucrose. *Journal of Food Engineering*. v. 129, p. 30-37, 2014.

TAN, XIAO-FEI., LIU, YUN-GUO., GU, YAN-LING., LIU, SHAO-BO., ZENG, GUANG-MING., CAI, XIAOXI., HU, XIN-JIANG., WANG, HUI., LIU, SI-MIAN., JIANG, LU-HUA. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. *Journal of Environmental Management*. v. 184, p. 85-93, 2016.

TANSEL, B. Propagation of impacts after oil spills at sea: Categorization and quantification of local vs regional and immediate vs delayed impacts. *International Journal of Disaster Risk Reduction*. v. 7, p. 1-8, 2014.

THAO, N. T; TRUNG, N. D; LONG, D. V. Activity of Molybdate-Intercalated Layered Double Hydroxides in the Oxidation of Styrene with Air. *Catal Lett*. v. 146, p. 19918–928, 2016.

THEISS, F. L., AYOKO, G. A., FROST, R. L., Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*. v. 383, p. 200 – 213, 2016.

TIBURTIUS, E. R. L; PERALTA-ZAMORA, P; Contaminação De Águas Por Btxs E Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. *Quim. Nova*. v. 27, p. 441-446, 2004.

- TIR, M; MOULAI-MOSTEFA, N. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*. v. 158, p. 107-115, 2008.
- TONELLI, D., SCAVETTA, E., GIORGETTI, M. Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications. *Anal Bioanal Chem*. v. 405, p. 603–614, 2013.
- UGOCHUKWU, U. C.; MANNING, D. A. C; FIALIPS, C. Microbial degradation of crude oil hydrocarbons on organoclay minerals. *Journal of Environmental Management*. v. 144, p. 197-202, 2014.
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*. v. 41, p. 53-71, 1998.
- VARJANI, S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*. v. 223, p. 277–286, 2017.
- Vieira, L. H., Rodrigues, M. V; Martins, L. Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida Por Sementes. *Quim. Nova*. v. 37, p. 1515-1524, 2014.
- VISWANATHAN, B. Petroleum. *Energy Sources*. p. 29–57, 2017.
- VITILLO, J G. Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: from leaves to synthetic nanostructured materials. *RSC Adv*. v. 135, p. 136-192, 2015.
- WAN, D; LIU, Y, XIAO, S; JING, C; ZHANG. J. Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al-CO<sub>3</sub>hydrotalcite:Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v. 469, p. 307–314, 2015.
- WANG, Q, TAY, H. H., GUO, Z, CHEN, L; LIU, Y; CHANG, J; ZHONG, Z, LUO, J; BORGNA, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO<sub>2</sub> capture capacity. *Applied Clay Science*. v. 55, p. 18–26, 2012.
- WANG, YAN-ZHEN; ZHONG, DU-LE; DUAN, HONG-LING, SONG, CHUN-MIN; HAN, XIAO-TONG; MA, XIANG-RONG. Removal of naphthenic acids from crude oils

by catalytic decomposition using Mg–Al hydrotalcite/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a catalyst. *Fuel*. v. 134, p. 499-504, 2015.

WANG, Z; LIU, F; LU, C. Chemiluminescence flow biosensor for glucose using Mg-Al carbonate layered double hydroxides as catalysts and buffer solutions.38, p. 284-288, 2012.

WIERCIGROCH, E; SZAFRANIEC, E ; CZAMARA, K; PACIA, M. Z; MAJZNER, K ; KOCHAN, K; KACZOR, A; BARANSKA, M; MALEK, K. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 185, p. 317–335, 2017.

WIMONSONG, P., LLORCA, J., NITISORAVUT, R. Catalytic activity and characterization of Fe e Zn e Mg e Al hydrotalcites in biohydrogen Production. *international journal of hydrogen energy*. v. 38, p. 10284-10292, 2013.

WONG, S.F; LIM, J.S; DOL, S.S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v.135, p. 41998-504, 2015.

WU, X., WANG, S., DU, N., ZHANG, R., HOU, W. Facile synthesis of deoxycholate intercalated layered double hydroxide nanohybrids via a coassembly process. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 203, p. 181–186, 2013.

XI, Y., DAVIS, R. J. Glycerol-Intercalated Mg-Al Hydrotalcite As A Potential Solid Base Catalyst For Transesterification. *Clays and Clay Minerals*. v. 58, p. 475–485, 2010.

YANG, C; MATHER, Q; WANG, X; KAIPA, U; NESTEROV, V; VENERO, A; OMARY, M. A. Fluorous Metal Organic Frameworks with Superior Adsorption and Hydrophobic Properties toward Oil Spill Cleanup and Hydrocarbon Storage. *Journal of the American Chemical Society*. v. 133, p. 18094–18097, 2011.

YANG, CHEN-LU. Electrochemical coagulation for oily water demulsificatio *Separation and Purification Technology*. v. 54, p. 388-395, 2007.

YU-WEI HUANG AND SOOFIN CHENG. Carboxylate-intercalated layered double hydroxides for  $\text{H}_2$  sorption. *J. Mater. Chem. A*. v. 2, p. 13452-13463, 2014.

ZADYMOVA, N. M; SKVORTSOVA Z. N; TRASKINEA, V. Y; KULIKOV-KOSTYUSHKO, F. A; KULICHIKHINB, V. G; MALKINB, A YA. Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v.149, p. 522–530, 2017.

ZHAN, T; SONG, Y; TAN, Z; HOU, W. Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni<sub>2</sub>Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. *Sensors and Actuators B*. v. 238, p. 962–971, 2017.

ZHAN, T; SONG, Y; TAN, Z; HOU, W. Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni<sub>2</sub>Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. *Sensors and Actuators B*. v. p. 238, 962–971, 2017.

ZHANGA, D; RENA, Z; WANGA, D; LU, K. Upgrading of crude oil in supercritical water: A five-lumped kinetic model. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 123, p. 56–64, 2017.

ZHAO, L; LI, X; QUAN, X; CHEN, G. Effects of Surface Features on Sulfur Dioxide Adsorption on Calcined NiAl Hydrotalcite-like Compounds. *American Chemical Society*. v. 45 p. 5373–5379, 2011.

ZHENG, Y; ANDERSON, S; ZHANG, Y; GARAVITO, R. M. The Structure of Sucrose Synthase-1 from *Arabidopsis thaliana* and Its Functional Implications. *J. Biol. Chem.*, v. 286, p. 36108-36118, 2014.

ZHONG, LIN-XIN ; PENG, XIN-WEN ; YANG, D; SUN, RUN-CANG. Adsorption of Heavy Metals by a Porous Bioadsorbent from Lignocellulosic Biomass Reconstructed in an Ionic Liquid. *Journal of agricultural and food chemistry*. v. 60, p. 5621-8, 2012.

ZHOU, RUSEN., ZHOU, R., ZHANG, X., TU, S., YIN, Y., YANG, S., YE, L. An efficient bio-adsorbent for the removal of dye: Adsorption studies and cold atmospheric plasma regeneration. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 68, p. 372–378, 2016.

ZOLFAGHARI, A; DEHGHANPOU, H; XU, M. Water sorption behaviour of gas shales: II. Pore size distribution. *International Journal of Coal Geology*. v. 179, p. 187-195, 2017.