



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FREDSON SANTOS GUIMARÃES

**PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS HÍBRIDOS A PARTIR DE
CORANTES AZO E COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA**

Salvador
2010

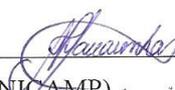
TERMO DE APROVAÇÃO

FREDSON SANTOS GUIMARÃES

Preparação de pigmentos híbridos a partir de corantes azo e compostos do tipo hitrotalcita

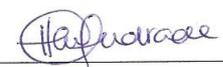
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas - Co-Orientador


Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade – Orientadora


Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dra. Luciana Almeida da Silva


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dra. Tereza Simone Mascarenhas Santos


Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 22 de fevereiro de 2010.

FREDSON SANTOS GUIMARÃES

**PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS HÍBRIDOS A PARTIR DE
CORANTES AZO E COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador
2010

À minha mãe, Letícia, grande exemplo de mulher, pelo amor, apoio, orientação e dedicação em todos os momentos de minha vida. À minha irmã Cristina que sempre me incentivou. Ao meu filho Matheus, que sempre me doava seu sorriso nos momentos mais corridos. À minha esposa Claudiane, mulher carinhosa.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, forças, sabedoria e pelo seu eterno amor, pois quem permanece no amor permanece em Deus, e Deus nele.

À minha mãe Letícia que sempre esteve do meu lado e por ter sempre me incentivado a estudar e ser uma pessoa íntegra.

À Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade pela paciência, incentivo, competência, confiança e orientação no desenvolvimento e conclusão deste trabalho e no meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pela paciência, amizade e dedicação na realização deste trabalho.

À galera do Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat) Suzana, José Vieira, Pimentel, Edeílza, Valter, Ingrid, Marcelino, Allan, Allison, Fernanda, Marcos, Vanessinha, Milena, Camila, Marina, Ana Paula, Marcos, Carlos, Paulo, Ed, Fábio, Olivalter que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho. Valeu galera!

À Profa. Dra. Soraia Brandão por disponibilizar o equipamento de DRX e ao técnico Vilberto pelas inúmeras análises de DRX por ele realizadas.

A Luciano Menezes (CEPED) pelas análises de MEV.

Ao Programa de Pós Graduação em Química, PPGQ.

A todos os funcionários e professores do I.Q que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei.

Coríntios 13:2

RESUMO

A hidrotalcita é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio que consiste em camadas do tipo brucita e ocorre na natureza como lâminas contorcidas e folheadas e/ou massa fibrosa. Quando Mg^{2+} e Al^{3+} são trocados completamente ou parcialmente com M^{2+} ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Fe$) e M^{3+} (Cr e Fe) respectivamente, materiais cristalinos com estrutura hidrotalcita podem ser obtidos. A fórmula geral do LDH é $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-}_{x/n})_yH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são respectivamente cátions metálicos di e trivalentes. Neste trabalho, pigmentos híbridos derivados de hidróxidos duplos lamelares (LDHs) com o corante vermelho congo (diazó) e o corante negro de eriocromo T (azo) foram preparados por dois métodos diferentes: i) adsorção de uma solução de corante sobre MgAl-LDH, previamente preparado por coprecipitação em $pH = 11$ empregando Na_2CO_3 ; ii) automontagem por coprecipitação em $pH = 11$ dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} com NaOH em uma solução contendo o corante (*self assembly*). Análises de DRX mostraram que o espaçamento basal (d_{003}) da matriz MgAl-LDH dos pigmentos preparados por adsorção não sofreu variação, sugerindo que as moléculas dos corantes estão adsorvidas na superfície externa dos cristais de LDH enquanto que os preparados pelo método *self assembly* revelaram que parte dos corantes azo encontra-se intercalada. Análises TG/DTG mostraram que as temperaturas de decomposição oxidativa dos corantes foram deslocadas para valores superiores, sugerindo que as moléculas do corante são termicamente mais estáveis na estrutura do LDH. As análises de microscopia eletrônica de varredura corroboraram os resultados de DRX, mostrando que os pigmentos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* tem morfologia lamelar, típica de compostos tipo hidrotalcita ratificando os resultados das análises de DRX. Quando submetidos a testes de estabilidade em solventes de diferentes polaridades (água, etanol e acetonitrila), os pigmentos híbridos mostraram-se mais estáveis quando o solvente foi a água. Pode-se atribuir essa estabilidade a diferenças estruturais mais significativas na estrutura dos corantes com a molécula da água quando comparado com outros solventes.

Palavras-chave: pigmentos híbridos; hidróxidos duplos lamelares; corantes azo

ABSTRACTS

Hydrotalcite is a hydroxycarbonate of magnesium and aluminium and occurs in nature in foliated and contorted plates and/or fibrous masses. When Mg^{2+} and Al^{3+} are replaced wholly or partially with M^{2+} (M.Co, Ni, Cu, Zn, Fe) and M^{3+} (M.Cr, Fe), respectively, crystalline materials with the hydrotalcite can be obtained. The general formula of LDH is $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-}_{x/n})_yH_2O$, where M^{2+} and M^{3+} are respectively metallic cations divalents and trivalents. In this work, hybrid pigments, derived from layered double hydroxides (LDHs) with the diazo dye congo red and azo dye eriochrome black t, were prepared using two different methods: i) adsorption of aqueous solution of congo red onto MgAl-LDH, previously prepared by coprecipitation at pH = 11, using Na_2CO_3 ; and ii) coprecipitation of Mg^{2+} and Al^{3+} in a congo red containing solution, at pH = 11, using NaOH as precipitating agent (self assembly); iii) adsorption of aqueous solution of eriochrome black t onto MgAl-LDH, previously prepared by coprecipitation at pH = 11, using Na_2CO_3 ; and ii) coprecipitation of Mg^{2+} and Al^{3+} in a eriochrome black t containing solution, at pH = 11, using NaOH as precipitating agent (self assembly). X-ray diffraction show in the samples prepared by adsorption no change in the basal space (d_{003}) was observed, suggesting that intercalation of the anionic dye did not occur significantly. In the sample prepared by self-assembly, it was observed the formation of a LDH containing at least part of the dye in the interlayer region. In the thermogravimetric analysis TGA show the temperature of oxidation decomposition of the dyes occurs at a temperature higher, indicating that the thermal stability of pigment is enhanced by intercalation in the layered host. Scanning electron micrographs analysis shows the morphology of the hybrid pigments prepared by adsorption and self assembly show morphology characteristic of hydrotalcite materials which was observed for all samples. When to subdue the stability tests in solvents of polarity different (water, ethanol, acetonitrile), the hybrids pigments show higher stability when the solvents is water.

Keywords: hybrid pigments, layered double hydroxides, azo dyes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Mistura de cor aditiva; (b) mistura de cor subtrativa.	25
Figura 2. Alguns cromóforos mais efetivos.	27
Figura 3. Isomerismo geométrico foto-induzido do azobenzeno.	33
Figura 4. Ligação de hidrogênio intramolecular nos compostos o-hidroxiazo.	34
Figura 5. Tautomerismo do corante Acid Orange 7.	34
Figura 6. Estrutura do monômero negro de eriocromo T.	35
Figura 7. Acoplamento da benzindina tetrazotizada com moléculas de ácido naftiônico.	36
Figura 8. Estruturas da brucita e da hidrotalcita	39
Figura 9. Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.	40
Figura 10. Estrutura molecular dos corantes:(a) vermelho congo e (b) negro de eriocromo T.	54
Figura 11. Difratograma de raios-X do MgAl-LDH.	60
Figura 12. Espectro FTIR do MgAl-LDH.	62
Figura 13. Termogravimetria e termogravimetria derivativa da hidrotalcita MgAl-LDH.	63
Figura 14. Isoterma de adsorção de N ₂ para o MgAl-LDH.	65
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da amostra MgAl – LDH: (a) 750X; (b) 2000X.	66
Figura 16. Espectro na região do UV-Visível do corante vermelho congo em pH = 11.	67
Figura 17. Curva analítica da solução de vermelho congo.	68

Figura 18. Efeito do tempo de contato na adsorção do vermelho congo em MgAl-LDH (T = 25°C, pH = 11, massa = 500mg).	69
Figura 19. Fotos da matriz MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos preparados por adsorção.	70
Figura 20. Difratogramas de raios-X dos MgAl-LDH e pigmentos híbridos. SA indica a amostra preparada por <i>self assembly</i> .	71
Figura 21. Interação entre o corante e a superfície do MgAl-LDH no pigmento preparado pelo método de adsorção	74
Figura 22. Pigmento híbrido preparado pelo método <i>self assembly</i>	75
Figura 23. Espectros FTIR do vermelho congo, MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos obtidos por adsorção (1 hora) e <i>self assembly</i> .	77
Figura 24. Espectros de FTIR do corante vermelho congo e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos <i>self assembly</i> e da adsorção após tratamentos isotérmicos de 50°C, 100°C e 150°C (a) vermelho congo; (b) pigmento preparado pelo método <i>self assembly</i> ; (c) pigmento preparado pelo método da adsorção.	78
Figura 25. Termogravimetria e Termogravimetria derivativa	80
Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos híbridos preparados a partir do corante vermelho congo pelos métodos da adsorção: (a) 500X; (b) 1000X e <i>self assembly</i> : (c) 500X; (d) 1000X.	83
Figura 27. Curva analítica da solução de negro de eriocromo T.	90
Figura 28. Espectro na região do UV-Visível do corante negro de eriocromo T.	90
Figura 29. Efeito do tempo de contato na adsorção do Negro de eriocromo T em MgAl-LDH (T=25°C, pH=11, m _{MgAl-LDH} =500mg).	91

Figura 30. Fotos da matriz MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos preparados por adsorção	92
Figura 31. Difratomogramas de raios-X dos MgAl-LDH e pigmentos híbridos NE (adsorção e <i>self assembly</i>). SA indica a amostra preparada por <i>self assembly</i> .	93
Figura 32. Pigmentos híbridos preparados pelo método <i>self assembly</i>	95
Figura 33. Espectros FTIR do negro de eriocromo T, MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos obtidos por adsorção (3 horas) e <i>self assembly</i> .	96
Figura 34. Espectros de FTIR do (a) negro de eriocromo T e dos pigmentos híbridos NE preparados pelos métodos da (b) adsorção e (c) <i>self assembly</i> a partir do negro de eriocromo T após tratamento isotérmico de 50°C, 100°C e 150°C.	98
Figura 35. Termogravimetria derivativa e Termogravimetria	100
Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos híbridos preparados a partir do corante negro de eriocromo t pelos métodos da adsorção: (a) 1000X; (b) 1500X e <i>self assembly</i> : (c) 500X; (d) 500X.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre as cores complementares.	25
Tabela 2. Color index de alguns corantes.	30
Tabela 3. Classificação geral dos corantes.	31
Tabela 4. Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.	41
Tabela 5. Massa molar dos corantes utilizados.	55
Tabela 6. Perdas de massa com respectivas temperaturas do pico da derivada para o MgAl-LDH.	64
Tabela 7. Área superficial BET, volume e diâmetro de poro MgAl-LDH.	65
Tabela 8. Espaçamento basal calculados com base no pico de difração d_{003} para as amostras de pigmentos híbridos e MgAl-LDH.	73
Tabela 9. Perdas de massa do corante vermelho congo e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e <i>self assembly</i> com suas respectivas temperaturas máximas de perda massa.	82
Tabela 10. Perdas de massa (%) pós tratamentos isotérmicos para o corante vermelho congo e para os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e <i>self assembly</i> nas temperaturas de 50, 100 e 150°C.	85
Tabela 11. Teste de lixiviação em água para os pigmentos híbridos VC preparados pelos métodos da adsorção e <i>self assembly</i> .	86
Tabela 12. Teste de lixiviação para os pigmentos híbridos VC em álcool e acetonitrila.	87
Tabela 13. Momento dipolar dos solventes utilizados no teste de estabilidade.	88

Tabela 14. Espaçamento basal calculado com base no pico de difração d_{003} para as amostras de pigmentos híbridos e MgAl-LDH.	94
Tabela 15. Perdas de massa do negro de eriocromo T dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e <i>self assembly</i> com seus respectivos máximos de temperatura.	101
Tabela 16. Perdas de massa (%) pós tratamentos isotérmicos para o corante negro de eriocromo T e para os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e <i>self assembly</i> nas temperaturas de 50, 100 e 150°C.	103
Tabela 17. Teste de lixiviação em água para o pigmento híbrido NE preparado pelo método da adsorção.	105
Tabela 18. Teste de lixiviação para os pigmentos híbridos NE em álcool e acetonitrila.	106

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 FUNDAMENTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA COR	23
1.2.1 A luz visível	23
1.2.2 Origem das cores nas substâncias químicas	25
1.2.3 Ligação de valência σ e constituição da cor	27
1.2.4 Teoria do Orbital Molecular e a constituição da cor	28
1.3 CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES	30
1.3.1 Corantes Azo	32
1.3.2 Exemplos de corantes azo	34
1.3.3 PIGMENTOS	36

1.4	COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA	37
1.4.1	Estrutura e composição	37
1.4.2	A natureza dos cátions M^{2+} e M^{3+}	41
1.4.3	A natureza do ânion interlamelar	42
1.5	PIGMENTOS HÍBRIDOS	44
1.5.1	Preparação de pigmentos híbridos	46
1.5.2	Aplicações	47
1.6	O ESTADO DA ARTE	48
2.	OBJETIVOS	52
2.1	OBJETIVO GERAL	52
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	52
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	Preparação da hidrotalcita (MgAl-LDH)	53
3.2	Preparação dos pigmentos híbridos	53
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MgAl-LDH E DOS PIGMENTOS HÍBRIDOS	56
3.3.1	Difratometria de raios-X (DRX)	56
3.3.2	Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa- (TG/DTG)	56
3.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	57
3.3.4	Determinações de pH	57
3.3.5	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)	58
3.3.6	Determinação de propriedades texturais por adsorção de nitrogênio	58

3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
3.4	Teste de lixiviação	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	Síntese e caracterização do MgAl-LDH	60
4.1.1	Difratometria de raios-X (DRX)	60
4.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier- (FTIR)	61
4.1.3	Termogravimetria (TG/DTG)	63
4.1.4	Propriedades texturais do MgAl-LDH	64
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
4.2	Pigmentos preparados a partir do corante vermelho congo (VC)	67
4.2.1	Adsorção do corante vermelho congo sobre o MgAl-LDH	67
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS VC-LDH	71
4.2.3	Teste de estabilidade térmica	84
4.2.4	Teste de lixiviação do pigmento VC-LDH	85
4.2.5	Comparação entre os solventes utilizados e a estabilidade dos pigmentos híbridos VC	87
4.3	Pigmentos preparados a partir do corante negro de eriocromo T (NE)	90
4.3.1	Adsorção do corante negro de eriocromo T sobre o MgAl-LDH	90
4.3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS NE-LDH	92
4.3.3	Testes de estabilidade térmica do pigmento NE-LDH	102
4.3.4	Teste de lixiviação do pigmento NE-LDH	103

4.3.5	Comparação entre os solventes utilizados e a estabilidade dos pigmentos híbridos NE	106
4.4	Comparação entre os pigmentos híbridos VC e NE	107
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
6.	PERSPECTIVAS	113
7.	REFERÊNCIAS	114

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS

UV	Ultravioleta
nm	Nanômetro
π	pi
TLV	Teoria da ligação de valência
σ	Sigma
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
CI	Color Índex
TOM	Teoria do orbital molecular
Λ	Lambda (Comprimento de onda)
NE	Negro de eriocromo T
VC	Vermelho congo
M^{2+}	Cátion metálico divalente
M^{3+}	Cátion metálico trivalente
LDH	Layered Double Hydroxides (Hidrotalcita)
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Quantidade adsorvida de corante
C_o	Concentração do corante em solução
C	Concentração final do corante
mg	Miligrama
g	Grama
L	Litro
DRX	Difratometria de raios-X

TG/DTG	Termogravimetria e termogravimetria derivativa
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
UV-vis	Espectroscopia na região do ultravioleta visível
BET	Brunnauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
μm	Micrometro
Å	Angstrom
cm	Centímetro
T	Temperatura
°C	Grau Celsius
F	Fator de calibração
MgAl-LDH	Hidrotalcita
LDH-VCSA	Pigmento híbrido preparado pelo método <i>self assembly</i> a partir do corante vermelho congo
LDH-VC	Pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção a partir do corante vermelho congo
D	Momento dipolar
LDH-NESA	Pigmento híbrido preparado pelo método <i>self assembly</i> a partir do corante negro de eriocromo T
LDH-NE	Pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção a partir do corante negro de eriocromo T
α	Alfa
β	Beta

1. INTRODUÇÃO

Basta abrirmos os olhos e observarmos ao nosso redor que veremos a importância das cores em nossas vidas. As cores influenciam em nosso humor, nas nossas emoções e até na maneira como nos divertimos. Podem ser provenientes de várias fontes, tanto naturais como artificiais. As cores provenientes de fontes naturais estão na terra, no céu, no mar, nos animais e vegetais. Um aspecto importante das cores é a influência que elas exercem em nossos desejos pelos alimentos. Frequentemente julgamos a qualidade de uma comida, fruta ou vegetal pela riqueza de suas cores. Além disso, existem vários exemplos de cores oriundas de processos artificiais que têm sido utilizadas nos dias atuais. Essas cores servem comumente com o propósito decorativo e estético, mas em alguns casos específicos estas podem ser usadas para conduzir informações vitais, por exemplo, no trânsito de luz e códigos coloridos em cabos elétricos. As cores obtidas por processos artificiais são utilizadas nas roupas que usamos, nas tintas e em diversos materiais multicoloridos tais como pôsteres, revistas e jornais, nas fotografias, em cosméticos, em cerâmicas, na TV e em filmes. As cores são introduzidas nesses materiais usando substâncias conhecidas como corantes e pigmentos¹.

É importante diferenciar corantes de pigmentos. Tais termos são usados algumas vezes, de maneira incorreta, como sinônimos. Todos os corantes e pigmentos são substâncias que dão cor. Quando presentes num substrato eles modificam seletivamente a reflexão ou transmissão da luz incidente. Durante a aplicação em um substrato, um corante dissolve ou passa para um estado em que sua estrutura cristalina é destruída. Este se prende ao substrato por adsorção, solvatação ou por ligação iônica ou covalente. Por outro lado, um pigmento é

insolúvel e não é influenciado pelo substrato em que é incorporado. Essas características inerentes a corantes e pigmentos dão aos mesmos perfis ambientais e toxicológicos totalmente diferentes².

A humanidade tem feito uso das cores desde épocas pré-históricas, por exemplo, na pintura dos seus corpos, na coloração de peles e couro usados e na pintura que decorava suas cavernas. Nessa época, as cores utilizadas eram provenientes de fontes naturais. Os corantes utilizados para colorir roupas eram extraídos de fontes vegetais, tais como plantas, árvores, raízes, sementes, casca de frutas, grãos e líquens, ou fontes animais, tais como insetos esmagados e moluscos. Os pigmentos para pintura eram obtidos de minerais coloridos, tais como a hematita^{1,3}.

Pesquisas foram realizadas com o objetivo de substituir corantes derivados de extratos naturais, tais como alizarina e índigo, por seus equivalentes sintéticos. Com este diligente e ultimamente bem sucedido empenho, os químicos foram descobrindo novos cromógenos desconhecidos: azina, triarilmetano e outros provenientes da oxidação de arilamina, corantes azo, e, eventualmente, complexos metal-azo e ftalocianinas².

No meado do século 20, em particular, houve uma demanda para novos corantes e aplicação de técnicas desenvolvidas para a cor desses substratos. Essa demanda fez-se necessária para suprir as necessidades das indústrias que fabricavam tecidos, couro e papel sendo absorvidos também pelas indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos. Em virtude desta demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos foram sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil^{2,3}.

Durante a década passada, houve um crescimento na aplicação de materiais dopados com corantes e, como conseqüência, houve um aumento no número de estudos sobre esse assunto. Isso porque a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos normalmente origina propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Corantes aniônicos e catiônicos têm sido acomodados em materiais com lamelas de cargas positiva ou negativa, respectivamente. No caso dos corantes aniônicos, as matrizes hospedeiras mais adequadas são os hidróxidos duplos lamelares (LDHs)⁴.

Materiais inorgânicos tais como hidróxidos duplos lamelares (LDHs), têm sido objeto de intensa pesquisa, pois possuem propriedades adequadas para serem empregadas como estruturas hospedeiras para a obtenção de sistemas orgânico-inorgânicos altamente organizados. A intercalação ou inserção de espécies orgânicas em estruturas inorgânicas bidimensionais organizadas é de crescente importância para o controle de reações químicas⁵.

Essa abordagem tem sido usada para a formação de vários sistemas híbridos lamelares orgânico-inorgânicos. Vários polímeros, ácidos orgânicos e corantes foram inseridos em estruturas lamelares ou intercalados entre as camadas da matriz inorgânica dos LDHs⁵. Estes compostos têm encontrado aplicação em várias áreas, tais como em óptica, artes (conservação de pinturas) e processamento de alimentos, entre outros. Vários fatores são determinantes nas propriedades do sistema orgânico-inorgânico. Propriedades químicas tais como polaridade e acidez do composto inorgânico e, por outro lado, o arranjo das moléculas orgânicas, são parâmetros chave na estabilização do composto orgânico nas matrizes inorgânicas. No caso da preparação de pigmentos híbridos, a inclusão de cromóforos em

matrizes inorgânicas oferece importantes vantagens, como por exemplo, maior resistência térmica quando comparados com os cromóforos isolados⁴.

Várias estratégias de síntese para a preparação de cromóforos em poros de sílica, zeólitas e argilas são descritas na literatura. A incorporação de corantes em matrizes inorgânicas tem sido alcançada por vários métodos, tais como: adsorção em solução, adsorção por reação em estado sólido, *grafting* (enxertia) e síntese em nanoporos. Para obtenção destes pigmentos híbridos, corantes aniônicos e catiônicos têm sido acomodados em materiais com lamelas de cargas positiva ou negativa, respectivamente. No caso dos corantes aniônicos, as matrizes hospedeiras mais adequadas são os hidróxidos duplos lamelares (LDHs)⁴.

1.2 FUNDAMENTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA COR

Para que a cor exista são necessárias três coisas: uma fonte de iluminação, um objeto para interagir com a luz proveniente dessa fonte de iluminação e o olho humano para observar o efeito que resulta. Na ausência de um desses pode-se dizer que a cor não existe¹.

1.2.1 A luz visível

A luz visível corresponde à região do espectro eletromagnético nos quais os nossos olhos são sensíveis e corresponde à faixa que vai de 360 – 780 nm. Visto que a sensibilidade dos nossos olhos é pequena em cada extremidade dessa faixa, na prática o espectro visual é de 380 nm a 720 nm. Além das extremidades dessa

faixa estão o ultravioleta (UV) região do espectro que corresponde abaixo de 360 nm e o infravermelho, região acima de 780 nm^{1,6}.

A luz branca possui toda faixa que corresponde à região do visível, mas não na mesma intensidade. Existem várias fontes de luz, algumas de origem natural outras de origem artificial. A principal fonte de luz branca natural é proveniente do sol, mas algumas fontes artificiais de iluminação, tais como a lâmpada de tungstênio e as lâmpadas fluorescentes que são utilizadas em iluminação de ambientes, são também fontes de luz branca¹.

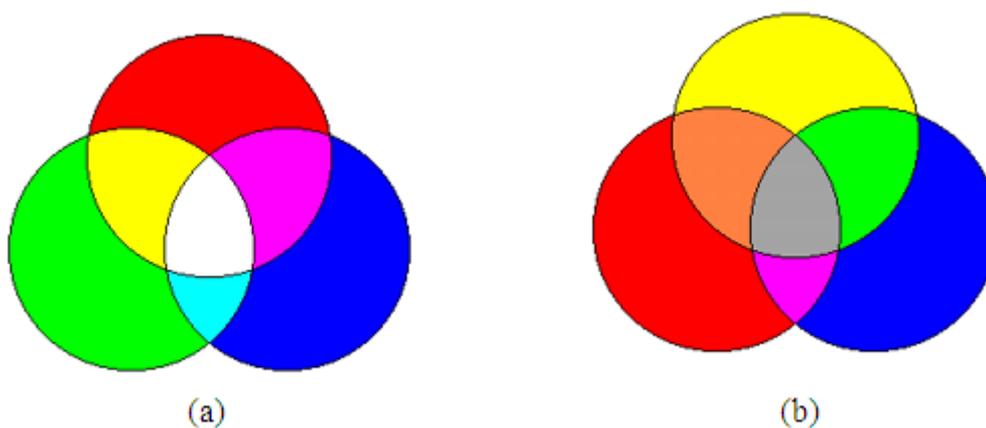
O espectro visível é composto de comprimentos de onda específicos que são reconhecidos pelos olhos em termos de suas cores características. A faixa de comprimento de onda de luz aproximado correspondentes às cores observadas é mostrada na Tabela 1.

É a maneira e a frequência em que ocorre a absorção que define a cor do composto: a cor observada é a complementar à cor absorvida (Tabela 1); os corantes pretos absorvem radiação em toda a faixa visível, enquanto que os brancos refletem toda a luz visível, e quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada⁷. A especificação fundamental das cores depende do entendimento das leis de misturas das mesmas, processo onde duas ou mais cores são combinadas para formar novas cores. Existem duas maneiras diferentes que podem formar cores: mistura aditiva e mistura subtrativa^{1,7}.

Tabela 1. Relação entre as cores complementares^{1,8}.

Comprimento de onda (nm)	Cor	Cor complementar
400 – 435	Violeta	Amarelo esverdeado
435 – 480	Azul	Amarelo
480 – 490	Azul esverdeado	Laranja
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
500 – 560	Verde	Vermelho escuro
560 – 580	Verde amarelado	Violeta
580 – 595	Amarelo	Azul
595 – 605	Laranja	Azul esverdeado
605 – 750	Vermelho	Verde azulado

No processo de mistura aditiva, como o próprio nome sugere, ocorre a mistura de luzes coloridas onde a fonte de iluminação é observada diretamente pelo olho. No processo subtrativo, as cores são observadas como resultado de reflexão ou transmissão através de um objeto depois que este interagiu com a luz branca incidente (Figura 1).

Figura 1. (a) Mistura de cor aditiva; (b) mistura de cor subtrativa¹.

1.2.2 Origem das cores nas substâncias químicas

Nem todas as substâncias orgânicas são coloridas. Para que uma substância seja colorida são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. As cores dos corantes e pigmentos são devidas à absorção de radiação

eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos. Somente compostos orgânicos com várias ligações duplas conjugadas na sua estrutura química são capazes de absorver radiação na faixa da luz visível⁷.

Desde a descoberta do primeiro corante sintético (meados do século XIX) que os químicos tentam relacionar as cores observadas com a estrutura molecular dos corantes. Estruturalmente, um dos únicos aspectos comuns a praticamente todos os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos. Kekulé propôs uma estrutura para o benzeno em 1865 e teorias a respeito da influência da estrutura orgânica nas cores das moléculas começaram a aparecer na literatura. Uma das primeiras observações relevantes a respeito da estrutura dos corantes em relação às cores foi feita em 1867, em que, o tratamento destes com redutores causavam rapidamente a destruição de suas cores. Isso foi explicado com base na insaturação dos corantes. Após reagirem com agentes redutores os corantes perdem suas insaturações^{1,7}.

A primeira teoria para explicar as cores dos corantes relacionadas com as suas respectivas estruturas foi formulada em 1876 por O. Witt. Witt propôs que os corantes possuem dois grupos que são responsáveis por suas cores. O primeiro desses é chamado de cromóforo (Gr. *Kroma*. Cor + *Phors*. transportador), que é definido como um grupo de átomos responsável pela cor dos corantes. Os cromóforos (Figura 2) são insaturados. Apenas um único grupo cromóforo é suficiente para produzir cor numa molécula orgânica e moléculas contendo tais grupos são chamadas de cromogênios^{1,2,8}.

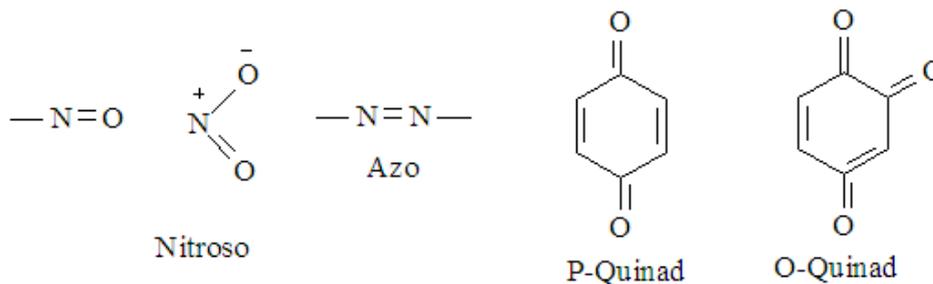


Figura 2. Alguns cromóforos mais efetivos⁸.

Witt também observou que certos grupos não produzem cor, mas podem intensificar as cores de uma molécula quando presentes com os cromóforos, fazendo que estas absorvam em um comprimento de onda longo. Estes são chamados auxocromos (Gr, auxanein = aumentar). Essa terminologia ainda hoje é utilizada para uma explicação simplificada da cor. Os principais auxocromos são: hidroxila ($-\text{OH}$), alcoxi ($-\text{OR}$), amino ($-\text{NH}_2$) e aminas alquiladas ($-\text{N-R}$)^{1,2,8}.

1.2.3 Ligação de valência e a constituição da cor

Como foi visto, a teoria de Witt explica a constituição da cor de maneira simplificada. Nos dias atuais a constituição da cor pode ser explicada pela teoria eletrônica. De acordo com a teoria eletrônica (ligação de valência), a estabilização por ressonância de estados excitados é responsável por absorções na região do visível, explicando assim as propriedades dos compostos aromáticos. Esta teoria envolve uma série de postulados sobre estruturas orgânicas nas quais os elétrons encontram-se deslocalizados nas ligações entre os átomos. Essas estruturas são chamadas estruturas de ressonância. Não existem estruturas de ressonância individuais, mas cada uma das estruturas contribui para a estrutura completa da molécula que é considerada um híbrido de ressonância^{1,8}.

Para explicar a constituição da cor pela Teoria de Ligação de Valência (TLV) é necessário fazer algumas considerações. Deve-se levar em consideração a estrutura eletrônica da molécula. Quando as luzes ultravioleta ou visível são absorvidas por uma molécula um elétron é excitado e este é promovido a um orbital de maior energia. O comprimento da luz absorvida depende da diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental da molécula. A menor diferença entre os dois estados é o maior comprimento de onda da luz absorvida^{1,8}.

A energia requerida para promover um elétron depende do ambiente do mesmo. Elétrons em ligações sigma (σ) são mais firmemente ligados e uma alta energia (ou menor comprimento de onda) é necessária para promovê-los a níveis mais elevados de energia. Essa alta energia necessária pode romper a ligação e promover a formação de radicais livres. Elétrons pi (π) são menos firmemente ligados e requerem menor energia (ou comprimento de onda maior) para excitá-los. Elétrons em sistemas conjugados necessitam de energia ainda menor. A conjugação e a ressonância estabilizam por deslocalização de maior energia do elétron excitado. Como a conjugação e a ressonância aumentam o comprimento de onda da luz absorvida também aumenta e a cor é observada na região do visível⁸.

1.2.4 Teoria do Orbital Molecular e a constituição da cor

A teoria dos orbitais moleculares considera os elétrons de valência como associados a todos os núcleos envolvidos na ligação, e, para tanto, deve haver uma combinação de orbitais atômicos de átomos diferentes, formando-se desta forma os orbitais moleculares⁹.

Assim como a absorção ou emissão da radiação eletromagnética (radiação ultravioleta ou luz visível) por um átomo ou grupo destes podem ser determinadas por transições eletrônicas entre níveis de diferentes energias, aquelas também podem ser determinadas por transições eletrônicas de orbitais moleculares. Os orbitais moleculares de grande interesse são o HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e o LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia), sendo estes conhecidos como orbitais de fronteira.

O espectro eletrônico tem a propriedade de revelar a energia exata necessária para promover um elétron do HOMO para o LUMO de uma molécula. Enquanto este elétron está no LUMO diz-se que o composto está excitado, enquanto que quando este elétron retorna para o seu estado fundamental libera exatamente a mesma energia que foi absorvida. Esta energia, quando na região visível do espectro eletromagnético, proporciona a cor.

Algumas substâncias absorvem energia em faixas mais baixas de comprimentos de onda, de 200 a 400nm (ultravioleta), mas outras absorvem em comprimentos de ondas mais altos, de 400 a 800nm (visível). Os corantes são substâncias que absorvem energia de comprimentos de onda na faixa do visível. As transições que ocorrem na região do visível são de mais baixa energia que aquelas que ocorrem na região do ultravioleta. Assim, substâncias que possuem um grande número de conjugações e que permitem a deslocalização de elétrons por toda sua estrutura, em geral, possuem cor.

As transições na faixa do visível são de menor energia porque o HOMO e o LUMO estão mais próximos um do outro. São justamente as conjugações que provocam esta diminuição na distância entre o HOMO e o LUMO, pois a deslocalização de carga diminui a energia do sistema. Portanto, apesar da absorção

da radiação uv-visível resultar em uma transição eletrônica, a absorção de comprimentos de onda característicos por uma molécula é determinada por seus grupos funcionais - doadores ou retiradores de elétrons - e da capacidade de deslocalização de carga.

1.7 CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES

Tendo em vista que corantes e pigmentos são em geral compostos orgânicos de estrutura complexa, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química - alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais. Para identificar os mesmos corantes, comercializados com diferentes nomes, utiliza-se o Colour Index (CI), publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos (Tabela 2)¹⁰.

Tabela 2: Color Index de alguns corantes

Tipo de corante	Nome sistemático	Nome comum	Nomes comerciais	CI Nome	CI número
Disperso antraquinona	1-(2-Hidroxietilamino)-4-metilaminoantraquinona	Fast Blue FFR	Altocyl Brilliant-Blue B	Disperse Blue 3	61505
Diazo	Ácido benzidinodiazobis-1-naftilamina-4-sulfônico	Congo Red	Direct red; Cotton red	Direct red 28	22120
Azo	Sal ácido de sódio 2-Hidróxi-1-(1-hidróxi-2-naftilazo)-6-nitronaftaleno-4-sulfônico	Eriochrome Black T	Moderate Black II; Eriochrome Black T Supra	Mordant Black 11	14645

Os números de Colour Index são atribuídos quando a estrutura química é definida e conhecida.

Os corantes podem ainda ser classificados freqüentemente de duas maneiras: a primeira classifica os corantes de acordo com a sua estrutura química (a mais comum); a segunda classifica de acordo com o método de aplicação (importante apenas na fixação de corantes em fibras) Tabela 3⁸.

Tabela 3. Classificação geral dos corantes¹¹.

Classificação		Subclasses	Características
Com relação à estrutura química		Azo, antraquinona, trifenilmetano, índigo, etc.	Considera o tipo de grupo cromóforo.
Com respeito ao uso		Direto, ácido, básico, reativo, redutivo, sulfúrico, crômico, complexo metálico, disperso, etc.	Baseia-se no processo tecnológico da utilização da substância e sua estabilidade.
Com relação à transição $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo (TOM)		Absortivo, fluorescente, etc.	Baseia-se no tipo de excitação eletrônica que ocorre na absorção da luz. Seus cromóforos contêm um par de elétrons não ligados que podem formar ligações diretas com o sistema de elétrons conjugados p.
Doador-receptor		1-aminoantraquinona p-nitroanilina, etc.	O cromóforo contém átomos sp^2 , ou sp hibridizados. As moléculas têm ligações simples ou duplas que formam cadeias abertas ou cíclicas, ou uma combinação de ambas.
Polienos cíclicos e acíclicos		Polioleninas, carotenóides, etc.	Os cromóforos têm um sistema conjugado de elétrons p, em que o n° de elétrons corresponde ao n° de orbitais.
Cianina		Cianinas, amino arilmetanos di ou tri-substituídas, oxonóis, etc.	

1.3.1 Corantes Azo

Os cromóforos dos corantes aniônicos são predominantemente do tipo azo. Corantes azo constituem a classe química comercial mais importante de corantes orgânicos. Cerca de 60 – 70% destes são usados tradicionalmente na indústria têxtil. Os corantes azo também são utilizados em tintas para impressão, na indústria alimentícia e em cosméticos. São estáveis a exposição à luz e à lavagem, sendo também resistentes à degradação anaeróbica por bactérias. Estes ocupam uma posição de destaque entre os corantes orgânicos. A presença de um ou mais grupos azo (- N = N -) que formam pontes entre dois ou mais anéis aromáticos, geralmente associados com grupos auxocromos (- OH ou - NH -), é a principal característica dessa classe^{1,2,8,12}. A maioria dos corantes de importância comercial apresenta apenas um grupo azo e são classificados como corantes monoazos, mas existem muitos que contêm dois (diazos), três (triazos) ou mais grupos. Devido às intensas transições eletrônicas nos cromóforos azo, estes conseguem absorver luz em comprimentos de onda acima de 300 nm, produzindo assim um espectro amplo na região do visível. A variação da cor depende dos substituintes ligados aos anéis aromáticos (grupos auxocromo)^{1,11}.

A síntese de corantes azo é a mais economicamente viável de todas as classes de corantes. Em geral, os corantes azo são produzidos pela mesma seqüência de reações que é compreendida de dois estágios: diazotização e acoplamento azo^{1,11}.

A diazotização consiste no tratamento de uma amina aromática primária com nitrito de sódio, em excesso de ácido clorídrico. Esse tratamento é feito em temperaturas relativamente baixas para formar o sal de diazônio. O sal de diazônio, relativamente instável, reage com os componentes acoplando-se. O acoplamento

azo ocorre com fenóis, naftóis ou aminas aromáticas. O acoplamento com fenóis ocorre sob condições alcalinas, já o acoplamento com aminas é feito sob condições ácidas^{1,8,11}.

A estrutura complexa dos compostos azo possibilita isomerismo. Dois tipos de isomerismo podem ser encontrados em compostos azo: isomerismo geométrico e tautomerismo^{1,11}. Devido à restrição de rotação sobre a dupla ligação (- N = N -) os compostos azo são capazes de exibir isomerismo geométrico. O mais simples composto azo aromático, o azobenzeno, (Figura 3) existe normalmente na forma *trans*. O composto é fracamente colorido porque absorve principalmente na região UV apresentando um λ_{\max} de 320 nm em solução de etanol, característica que pode ser atribuída à ausência de grupos auxocromos. Essa molécula é essencialmente plana, tanto na fase sólida como na fase líquida, embora na fase gasosa exista evidência do desvio da planaridade. Quando irradiado com luz UV, o isômero *trans* converte-se para o isômero *cis* e este pode ser isolado como composto puro. Na ausência da luz, o isômero *cis* converte-se ao isômero *trans*, que é termodinamicamente mais estável por causa da redução do impedimento estérico^{1,2}.

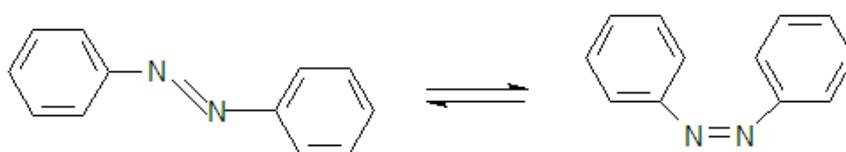


Figura 3. Isomerismo geométrico foto-induzido do azobenzeno¹

Muitos compostos azo contêm grupos hidroxila *orto* em relação ao grupo azo. Essas hidroxilas estabilizam o composto devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular, originando um isômero tautomérico (Figura 4)^{1,2,11}.

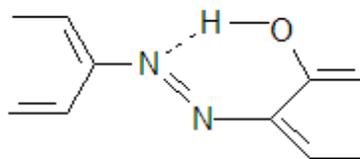


Figura 4. Ligação de hidrogênio intramolecular nos compostos o-hidroxiazo¹.

A estrutura desses compostos azo dependerá do nível de energia dos dois tautômeros que pode ter o composto. A forma tautomérica com menor nível de energia será a predominante; uma mistura tautomérica resulta quando os níveis de energia das duas formas são similares².

O corante “Acid Orange 7” (C.I 15510) é um exemplo de composto azo que apresenta isomerismo tautométrico (Figura 5).

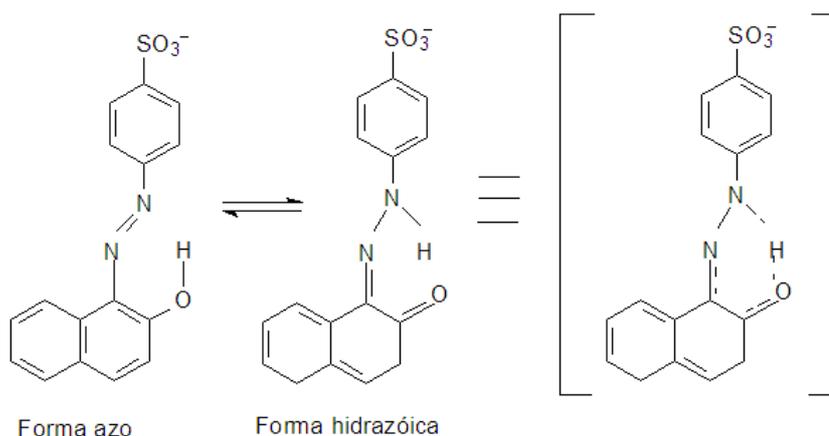


Figura 5. Tautomerismo do corante Acid Orange 7^{11, 13}

1.3.2 Exemplos de corantes azo

a) Negro de Eriocromo T (NE)

Negro de eriocromo T é um corante utilizado como indicador complexométrico em titulações complexométricas, como na determinação da dureza da água

(fórmula: $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$; massa molar: 461,381 g/mol). É um corante azo, apresentando cor intensa em água. Sua solubilidade em água é atribuída à presença de grupo sulfônico em sua estrutura. Suas soluções aquosas são levemente básicas e coloridas de amarelo. Os dois grupos hidroxilas são deprotonados pela adição de uma base (álcali, por exemplo) e a cor da solução varia para azul ciano.

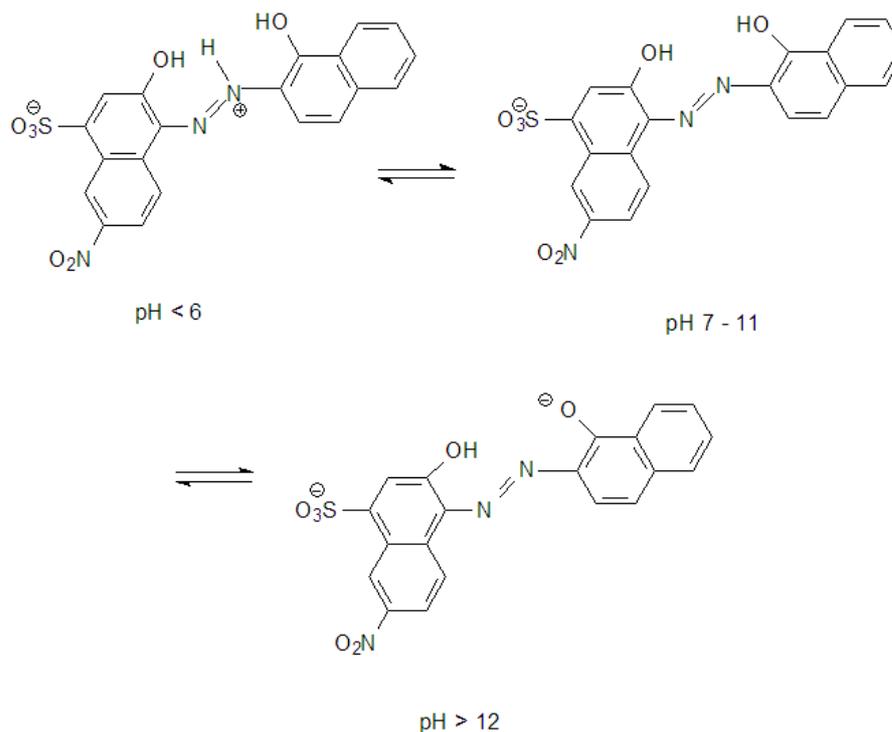


Figura 6. Estrutura do monômero negro de eriocromo T¹⁴. Em pH < 6 as soluções de negro de eriocromo T apresentam-se amarelas. Na faixa de pH 7 – 11 suas soluções ainda apresentam coloração amarela. Acima de pH 12 suas colorações são modificadas para azul ciano devido a deprotonação do grupo hidroxila.

b) Vermelho congo (VC)

Vermelho congo (VC) é o sal sódico do ácido benzidinodiazobis-1-naftilamina-4-sulfônico (fórmula: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$; massa molar: 696,66 g/mol). Ele tem uma forte afinidade a fibras de celulose aparentemente não-covalente. Entretanto, o uso de vermelho congo na indústria de celulose (algodão têxtil, polpa de madeira e

papel) foi a muito abandonada, especialmente por causa de sua toxicidade. É um corante (diazó) tóxico, suspeito de ser cancerígeno e mutagênico. O corante vermelho congo está envolvido em processos biológicos, sendo amplamente usado no diagnóstico da doença de Alzheimer^{15, 16}.

O vermelho congo é obtido pelo acoplamento da benzindina tetrazotizada com moléculas de ácido naftiônico (Figura 7).

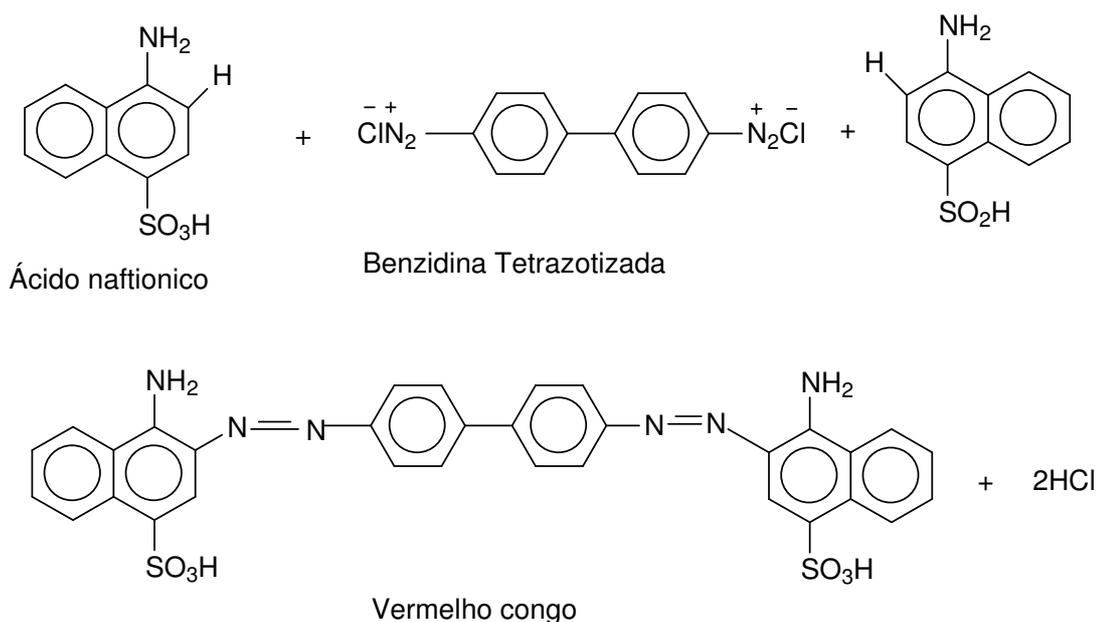


Figura 7. Acoplamento da benzindina tetrazotizada com moléculas de ácido naftiônico⁸.

1.3.3 PIGMENTOS

Define-se pigmento um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este. Ao contrário do que acontece com as tintas (ou corantes), os quais são solúveis no substrato perdendo as próprias características cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido. Podem ser classificados de vários modos: com base na origem, cor, a constituição química, o método de

preparação e o uso. Todavia, a classificação basicamente é aquela que divide os pigmentos em dois grupos muito gerais: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos. Cada grupo pode por sua vez ser subdividido em pigmentos naturais, encontrados na natureza, e sintéticos, produzidos através de processos químicos. Entretanto, as propriedades gerais, muito diferentes entre os grupos, sugerem o emprego de um ou de outro em aplicações bem definidas. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam principalmente uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente¹⁷.

Os pigmentos são usados principalmente na coloração de tintas, tintas de impressão e plásticos, embora sejam aplicados com certa extensão numa gama de substratos, incluindo papéis, tecidos, borracha, vidro, cerâmicas, cosméticos, lápis de cor e em materiais de construção, tais como cimento e concreto. Em muitos casos, a aplicação dos pigmentos envolve sua incorporação num meio líquido, havendo a dispersão dos mesmos e reduzindo-os a partículas de tamanhos menores¹.

1.4 COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA

1.4.1 Estrutura e composição

A hidrotalcita, um mineral que pode ser facilmente triturado em um pó branco similar a talco, descoberto na Suécia por volta de 1842 é também conhecida como

hidróxido duplo lamelar ou argila aniônica. Consistindo em camadas tipo brucita, a hidrotalcita é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio e ocorre na natureza como lâminas contorcidas e folheadas e/ou massa fibrosa^{18,19,20,21}. Na estrutura da hidrotalcita, parte dos cátions Mg^{2+} é substituída por um cátion metálico trivalente tipo Al^{3+} e quando ocorre essa substituição, uma carga residual positiva é gerada. É possível substituição parcial ou total do Mg^{2+} e Al^{3+} por cátions divalentes ($M^{2+} = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$) e cátions trivalentes ($M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{3+}$)^{22, 23, 24, 25}. Além de cátions divalentes e trivalentes, cátions monovalentes e de alta valência tais como Li^+ , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , etc., também podem ser acomodados nos sítios octaédricos da camada, dando origem a uma variedade de composições dos LDHs²⁶.

Os compostos tipo hidrotalcita apresentam fórmula química geral: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-}_{x/n})_yH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são respectivamente cátions metálicos di e trivalentes. A razão $[M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})]$ varia tipicamente entre 0,17 e 0,33 e A^{n-} é um ânion com carga n. A hidrotalcita apresenta fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, sendo esta obtida da estrutura brucita, $Mg(OH)_2$. Nesta estrutura primária, os íons Mg^{2+} são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila e os octaedros compartilham arestas, formando camadas infinitas. As lâminas octaédricas da hidrotalcita compartilham as extremidades para formar infinitas lamelas empilhadas umas sobre as outras, via ligações de hidrogênio como pode ser observado na Figura 8^{27,28,29}.

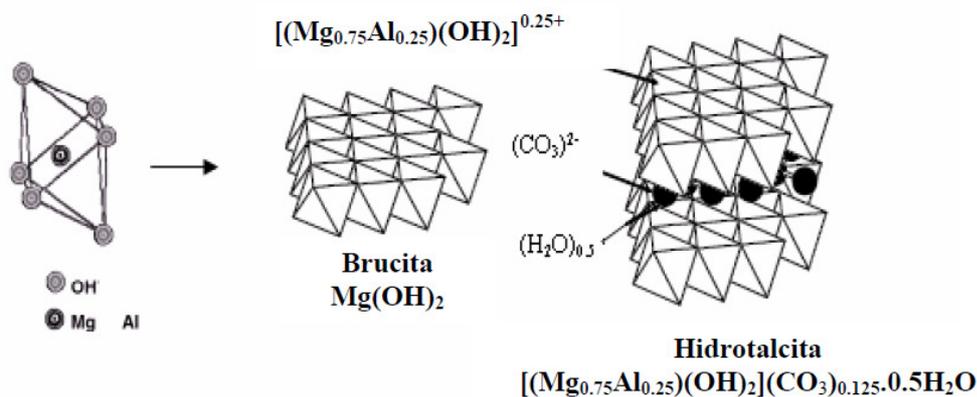


Figura 8. Estruturas da brucita e da hidrotalcita

O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, heteropoliânions, complexos aniônicos e complexos metalorgânicos pode ocupar este domínio, sendo o ânion carbonato o preferido. Os ânions e a água estão localizados na região interlamelar, sendo livres em movimento, formando e rompendo ligações, conferindo à região o aspecto de um líquido. As características físicas dos LDHs, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado^{19, 24, 30}.

Os átomos de oxigênio das moléculas de água e do grupo carbonato são distribuídos próximo ao eixo de simetria que passa através dos grupos hidroxila das camadas tipo brucita adjacentes¹⁹.

Esses grupos hidroxila são arrumados diretamente aos grupos carbonato ou através de ligações de hidrogênio das moléculas de água: OH - - CO₃ - - HO ou OH - - H₂O - - CO₃ - - HO. Os grupos carbonato situados no plano interlamelar estão ligados fracamente às moléculas de água: eles podem ser eliminados sem destruir a estrutura lamelar¹⁹.

As camadas tipo brucita podem se empilhar uma sobre as outras com duas maneiras diferentes: romboédrica e hexagonal. No sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial R3m, e um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial P63mmc. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura, pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de LDHs altamente hidratados, contendo sulfato^{19,24,29}. A Figura 9 mostra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H.

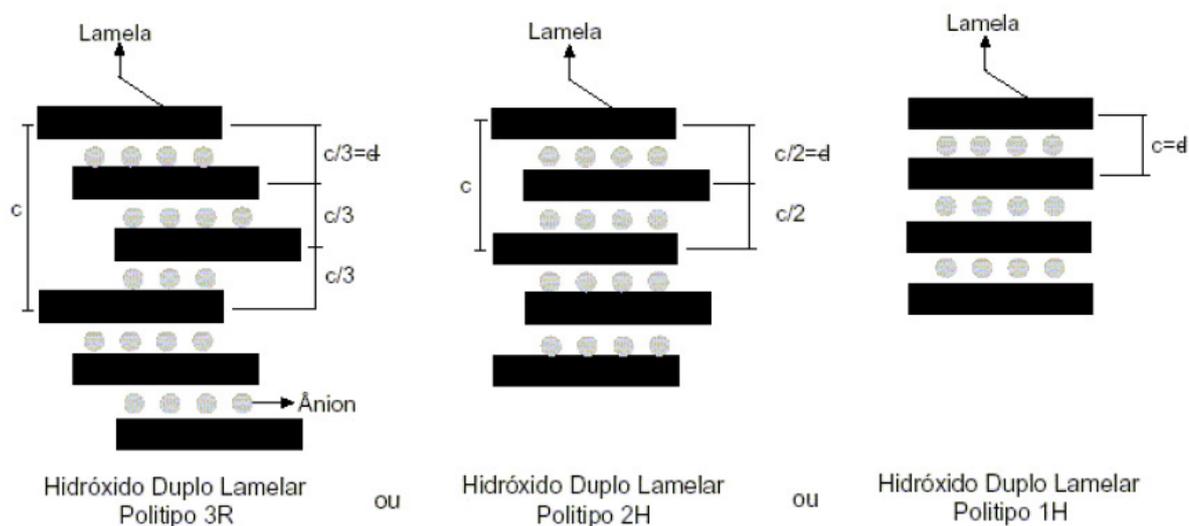


Figura 9. Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares²⁴.

Na Tabela 4 estão listadas várias argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral com cada tipo de simetria encontrada.

Tabela 4. Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados²⁴.

M^{2+}	Composição		Nome do mineral	
	M^{3+}	A^{n-}	Romboédrico (3R), R3m	Hexagonal (2H), P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Masseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

1.4.2 A natureza dos cátions M^{2+} e M^{3+}

A fórmula $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-}_{x/n})_yH_2O$ reflete o conteúdo atômico para o elemento estrutural de dois politipos de estruturas e indica a possibilidade de sintetizar um número de compostos com diferentes estequiometrias. Para materiais naturais o valor de x é geralmente igual a 0,25 e o ânion carbonato é um dos mais comuns. É possível sintetizar LDHs com a fórmula acima, com mais de dois metais e mais de dois ânions. Através da fórmula geral, pode-se prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar LDHs^{19, 24}.

Cátions divalentes e trivalentes tendo raio iônico semelhante ao do íon Mg^{2+} podem ser acomodados nos sítios octaédricos das camadas tipo brucita e formar argila aniônica. O cátion Cu^{2+} tem o raio adequado, contudo ele precipita preferencialmente como fases tipo malaquita por causa do efeito Jahn-Teller onde, a configuração d^9 favorece a formação de estruturas octaédricas distorcidas. Outros cátions (Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), que podem formar estruturas octaédricas regulares, favorecem a entrada do Cu^{2+} na fase ternária com a razão Cu^{2+}/M^{2+} próximo a 1³⁰.

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de 0,141

$x < 0,5$. Uma fase pura de hidrotalcita só é formada na faixa de $0,2 < x < 0,34$. Pode ocorrer a formação de fase hidrotalcita pura quando se trabalha com excesso de Al^{3+} . Nesses casos, é possível que a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo (não detectável em análise de DRX) também ocorra. A razão (M^{2+}/M^{3+}) determina a densidade de carga na lamela do LDH, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente à troca e o contrário diminui a capacidade total de troca^{19,24,30}.

1.4.3 A natureza do ânion interlamelar

Praticamente não existe limitação na natureza dos ânions que podem compensar as cargas positivas das camadas tipo brucita. Um problema pode ser relatado na preparação de material puro e bem cristalizado, por exemplo, quando LDHs são preparados com ânions diferentes de carbonato é muito difícil evitar a contaminação de CO_2 presente na solução aquosa. Outro problema que pode acontecer é referente à estabilidade do ânion na faixa de pH em que os LDHs são sintetizados^{19,24}.

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

- i) ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- ii) ânions de heteropoliácidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ e outros;

- iii) ânions de ácidos orgânicos: adípico, oxálico, succínico, malônico, sebáico, acil e arilsulfonados; ácido clorocianímio e complexo metalorgânico;
- iv) Compostos lamelares como $Mg_2Al(OH)_6^+$, $[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-$ ^{19,24,28}.

O tamanho, a orientação e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxilas da camada tipo brucita determinam a espessura da região interlamelar. Os átomos de oxigênio pertencentes ao grupo carbonato e às moléculas de água da região interlamelar estão posicionados em grupos de sítios, distribuídos quase em volta do eixo de simetria que passa através dos íons hidroxilas adjacente da camada tipo brucita. Em cada grupo, visto que a posição dos átomos de oxigênio está próxima, apenas um sítio é ocupado. Três átomos de oxigênio de três grupos de sítios adjacentes formam um grupo carbonato, com o átomo de carbono localizado na posição central. No caso das moléculas de água, estas podem assumir uma configuração tetraédrica por formação de ligação de hidrogênio com os átomos de hidrogênio próximo a grupos de sítios de oxigênio, ou grupos hidroxilas adjacentes às camadas tipo brucita. Esse arranjo interlamelar é similar nos ânions hidróxidos, nitrato, cloreto e carbonato¹⁹.

Raros são os exemplos de LDHs contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar. Uma fase contendo dois ânions intercalados, distribuídos ao acaso, deve se apresentar como uma única fase no padrão de raios-X no pó. Assim não é possível se provar a existência de dois ânions interlamelares por este método. Outras técnicas que podem ser utilizadas são a análise química e a espectroscopia no infravermelho²⁴.

Na preparação de LDHs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o LDH se formará. Outro fator importante,

relacionado à natureza do ânion intersticial, é a labilidade do ânion para troca iônica. A afinidade dos LDHs pela incorporação de ânions interlamelares segue a seqüência: $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$. Ânions fracamente mantidos entre as camadas de hidróxido são mais facilmente trocados. A alta seletividade dos íons carbonato para ocupar os espaços interlamelares dos LDHs dificulta a substituição por outros ânions^{24,28}.

1.5 PIGMENTOS HÍBRIDOS

Pigmentos híbridos são materiais orgânico-inorgânicos em que um corante orgânico (aniônico ou catiônico) é estabilizado sobre uma matriz inorgânica, matriz esta que pode ser sílica, zeólita ou argila⁴.

Estes materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados³¹.

As tecnologias mais recentes requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações tais como: reações

fotoquímicas, seletividade óptica, artes (conservação de pinturas) e processamento de alimentos, entre outros. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância^{4,31,32,33,34}.

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. O desenvolvimento desta área acelerou-se desde a década de 80, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos. Vários fatores são determinantes nas propriedades do sistema orgânico-inorgânico. Propriedades químicas tais como polaridade e acidez do composto inorgânico, e por outro lado, o arranjo das moléculas orgânicas são parâmetros chave na estabilização do composto orgânico nas matrizes inorgânicas^{31,35,36,37}.

De um modo geral, esses materiais podem ser preparados de três modos: i) pela incorporação apenas física dos constituintes; ii) através de ligações químicas entre os componentes; iii) e ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima. No segundo caso, destacam-se os híbridos que apresentam ligações covalentes entre o componente orgânico e o inorgânico³¹.

Em vista do grande potencial e caráter multidisciplinar, pesquisas voltadas a esta área vêm aumentando nos últimos anos e atraindo a atenção, tanto de pesquisadores acadêmicos, de diferentes áreas, como despertando o interesse para uso industrial. Ultimamente, sistemas lamelares inorgânicos tais como hidróxidos

duplos lamelares (LDHs) ou compostos tipo hidrotalcita foram objetos dessas pesquisas devido as suas propriedades que são adequadas como meio ou hospedeiro para construir estruturas orgânica-inorgânicas altamente organizadas. Vários polímeros, ácidos orgânicos e corantes foram inseridos em estruturas lamelares ou intercalados entre as camadas da matriz inorgânica dos LDHs^{5,31}.

1.5.1 Preparação de pigmentos híbridos

a) Automontagem (*Self assembly*)

Através dessa técnica a espécie hospedeira e a espécie hóspede são incluídas numa solução, seguido por um processo de agitação para formar um nanocompósito ordenado.^{5,32,35,36}

b) Adsorção

Numerosos trabalhos relatam à avaliação da interação dos corantes orgânicos, seus procedimentos e sua introdução através de mecanismos de adsorção em óxidos, minerais, carbono ou seus derivados³⁸.

O processo consiste em colocar os adsorventes em contato com uma solução dos corantes que se deseja adsorver. Materiais como sílica, carvão ativado e argilas têm sido utilizados como adsorventes.

c) Processo sol-gel

O processo sol-gel de síntese tem sido usado no preparo de pigmentos híbridos onde, a hidrólise de um composto precursor inorgânico, normalmente um alcóxido de silício, em um solvente orgânico, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e com continuação do processo sol-gel³⁹.

1.5.2 Aplicações

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos³¹.

1.6 O ESTADO DA ARTE

Em seu livro “*Il libro dell’Art*”, o pintor Cennino Cennini falou sobre a preparação de materiais para pintura em painel. Ele disse: “trabalhando com cores e pintura é a glória da profissão”⁴.

Cennini propôs pigmentos altamente específicos para uma determinada superfície e descreveu a preparação dos mesmos de variadas origens. O livro reflete a necessidade de encontrar combinação de materiais, ambos sintético e natural, e usá-los como materiais colorantes. Em particular, o pigmento do grupo do ultramarino azul tem sido assunto de muito estudo. Tal pigmento consiste de ânions polissulfetos encapsulados em estrutura tipo sodalita. Na antiguidade, o ultramarino azul foi um pigmento exuberante e caro. Pesquisas realizadas nestes materiais permitiram que estes pigmentos se tornassem comercialmente vantajosos⁴.

Durante a década passada, houve um crescimento na aplicação de materiais dopados com corantes e, como conseqüência, houve um aumento no número de estudo sobre esse assunto. O desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânico tornou promissor o uso dos mesmos em várias áreas da ciência e tecnologia^{4,35}.

Um famoso pigmento orgânico-inorgânico é o Maya azul, o qual são moléculas de índigo incorporadas nos canais de argila tipo palygorskita. Este pigmento foi usado no México, do século VII ao XVI D.C para decorar estátuas e pinturas de paredes. O Maya azul foi redescoberto em explorações do Templo dos guerreiros em Chichén Itza (Yucatán, México). Vários estudos são relatados sobre este pigmento⁴.

A indústria de pigmentos exige novos materiais híbridos que sejam capazes de substituir alguns pigmentos inorgânicos atuais, os quais contenham metais pesados poluentes, tipo chumbo e mercúrio. A inclusão de cromóforos em matrizes inorgânicas oferece vantagens visto que, tais materiais híbridos têm características de ambos os materiais que o originaram. Apresentam características do cromóforo orgânico, tais como boa intensidade na coloração, e também apresentam características da matriz inorgânica, tais como boa resistência ao aquecimento³⁶. Estratégias diferentes de síntese de preparação de cromóforos em materiais tipo sílica, zeólitas e argilas têm sido descritas na literatura. A incorporação de corantes em matrizes inorgânicas é alcançada por vários métodos, tais como: adsorção em solução, troca iônica, adsorção por reação em estado sólido, *grafting* (enxertia), síntese em nanoporos e método sol-gel^{4,40}.

Materiais inorgânicos tais como hidróxidos duplos lamelares (LDHs), ou compostos do tipo hidrotalcita possuem propriedades adequadas para serem empregadas como estruturas hospedeiras para a obtenção de sistemas orgânico-inorgânicos altamente organizados. Vários tipos de corantes aniônicos são estabilizados na estrutura hidrotalcita.

Corantes aniônicos do grupo azo (alaranjado de metila, C.I 13025 e negro de eriocromo T, C.I 14645) têm sido estabilizados na superfície externa da hidrotalcita. Soluções dos referidos corantes quando colocadas em contato com a hidrotalcita, podem formar pigmentos híbridos por adsorção dos corantes na superfície externa da mesma. As cargas negativas destes corantes podem estabilizar a carga residual positiva da superfície externa da hidrotalcita⁴.

O corante diazo Evan's Blue (C.I 23860) foi estabilizado na estrutura hidrotalcita pelo método *self assembly* onde, a espécie hóspede e a espécie hospedeira foram

incluídas numa solução mãe, seguidas por um processo de agitação³⁵. Pelo mesmo método, o Pigmento vermelho 52:1 (C.I. 15860) é estabilizado na estrutura hidrotalcita³⁶. Outros corantes aniônicos tais como: Fuchsin ácido (C.I. 42685)³², Naftol Azul Preto (C.I. 20470)⁵ também foram estabilizados na estrutura hidrotalcita pelo método *self assembly*.

Corantes orgânicos de várias espécies tipo: corante azo (Dispersive Red 1; DR1), corante antraquinona (Dispersive Blue 3; DB3) e Perylene Dicarboxylic Acid foram utilizados para preparar pigmentos híbridos pelo método sol-gel. Neste método os corantes reagem com o 3-isocianato-propil-trietoxissilano para formar uretano ou derivados de uréia. O ácido dicarboxílico perileno é altamente insolúvel em álcool ou alcox silanos, foi modificado pela adição do 3-glicidilox-propil-trimetoxissilano na presença de N-benzil-dimetil- amina em 100°C por 2 horas⁴⁰.

Pigmentos consistindo de trifenoldioxazina benzimidazolona e outros pigmentos podem ser formados em altas produções e exibindo novas propriedades pigmentares. Mais especificamente, a invenção relata um método preparando uma mistura de cristais ou uma solução sólida sintetizando o pigmento híbrido a partir do pigmento supracitado na presença de outro pigmento da classe dicetopirrolo-pirrolo, índigo-tiazina, quinacridona e fitalocianina de cobre. A solução de sólidos é preparada dissolvendo a trifenoldioxazina benzimidazolona e o outro pigmento em ácido sulfúrico ou ácido polifosfórico concentrado, na faixa de temperatura de 0 a 200°C, e às partículas precipitadas do pigmentos adiciona-se gelo ou água ou uma mistura de água e álcool ou adiciona-se um pouco de ácido à mistura água/álcool⁴¹.

Corantes fotocromicos Spiropyran e Spirooxazine têm sido incorporado as partículas mesoestruturada de sílica. Os pigmentos híbridos com quantidades variadas de corantes foram produzidos num reator aerosol onde, a mesoestrutura

interna pode ser controlada. O pigmento híbrido mesoestruturado forneceu um sistema mecanicamente e quimicamente rígido, sistema este que protegeu o corante e facilitou seu manejo⁴².

Pigmentos híbridos à base de sílica contendo moléculas orgânicas fluorescentes, derivadas da benzazolas, utilizando-se o método sol-gel de síntese com três catalisadores diferentes: ácido fluorídrico, fluoreto de sódio e fluoreto de amônio. Foi realizada a incorporação de duas moléculas: o corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzimidazol, que ficou disperso e adsorvido fisicamente na matriz, e o corante 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol, que, por ser sililado, encontra-se quimicamente ligado à estrutura da matriz³⁹.

Constantino e colaboradores prepararam materiais híbridos por troca iônica em materiais ZnAl-LDH. O provável arranjo das espécies hóspedes (alaranjado de metila) na região interlamelar da matriz hospedeira ZnAl-LDH foi deduzido por medidas físico-químicas por simulação computacional. A reatividade da espécie hóspede é modificada em consequência da adsorção da mesma na superfície do LDH ou da intercalação. O estudo do espectro de emissão de fluorescência das amostras contendo o corante aniônico alarajando de metila na superfície do LDH e intercalado apresentou um considerável deslocamento para λ_{\max} na cor vermelha quando comparado com λ_{\max} da solução do corante⁴³.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar, caracterizar e avaliar a estabilidade térmica e química de pigmentos híbridos obtidos a partir de corantes azo e hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

2.2 Objetivos específicos

- i) Preparar e caracterizar de hidróxidos duplos lamelares contendo magnésio e alumínio.
- ii) Estabilizar corantes azo (o vermelho congo e o negro de eriocromo T) na estrutura de um hidróxido duplo lamelar por dois diferentes métodos de preparação de pigmentos híbridos: a adsorção e a auto-montagem (*self assembly*);
- iii) Caracterizar os pigmentos híbridos obtidos;
- iv) Avaliar propriedades dos pigmentos híbridos tais como, estabilidade térmica e química, visando potenciais aplicações.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação da hidrotalcita (MgAl-LDH)

O hidróxido duplo lamelar (MgAl-LDH) com razão atômica Mg/Al = 2 foi preparado pelo método da coprecipitação⁴⁴. Quantidades estequiométricas de soluções 0,3 mol.L⁻¹ de Mg(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O foram gotejadas a uma solução de Na₂CO₃ 0,092 mol.L⁻¹ com vigorosa agitação por 1 hora. O pH foi mantido constante em 11, adicionando-se solução de NaOH 0,77 mol.L⁻¹. A suspensão resultante foi maturada sob agitação por 21 h na temperatura ambiente. O produto foi centrifugado, filtrado, lavado com água destilada até pH = 10 e seco a 95°C por 12 h.

3.2 Preparação dos pigmentos híbridos

i) *Adsorção*: uma massa de 500 mg de MgAl-LDH foi adicionada a 50 mL de solução 1000 mg.L⁻¹ do respectivos corantes: vermelho congo (CI 22120) e negro de eriocromo T (CI 14645) (Figura 10). As suspensões permaneceram sob agitação magnética em intervalos de tempo de 1min até alcançar o equilíbrio da adsorção, sob as seguintes condições: T = 25°C e pH = 11 . Neste valor de pH todos os corantes encontram-se na sua forma aniônica. Posteriormente, estas foram filtradas a vácuo, o sólido foi guardado em dessecador e o líquido foi diluído e analisado em um espectrômetro de UV-vis (Shimadzu UV – 1650PC) em λ_{\max} adequado para cada corante ($\lambda_{\max} = 498$ nm p/ a solução de vermelho congo e $\lambda_{\max} = 545$ nm p/ a solução

de negro de eriocromo T). A quantidade adsorvida dos corantes pelo MgAl-LDH foi calculada pela Equação (A):

$$Q = ([C_0] - [C])/m \quad (A)$$

na qual Q é a quantidade adsorvida do corante (mmol.g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do corante em solução (mg.L^{-1}), C concentração final do corante (mg.L^{-1}) e m a massa de LDH (mg).

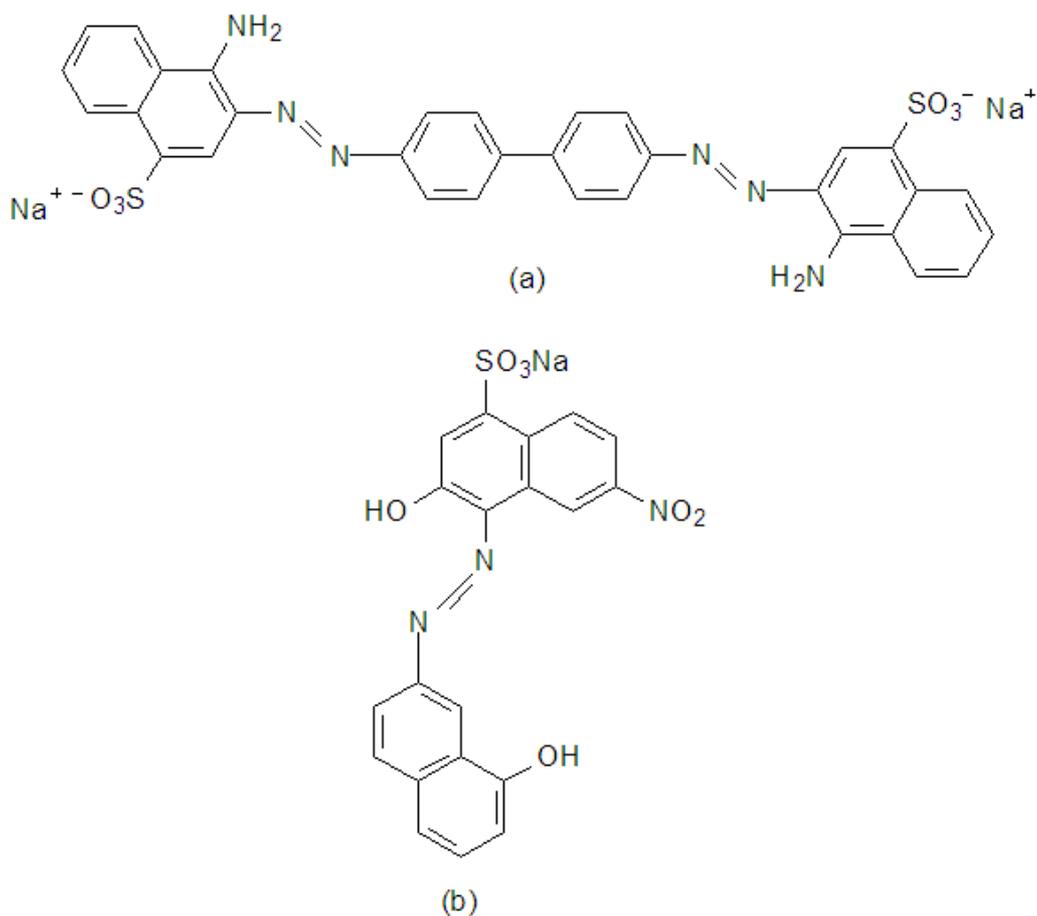


Figura 10. Estrutura molecular dos corantes:(a) vermelho congo⁴⁵ e (b) negro de eriocromo T⁴⁶.

A massa molar dos corantes é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Massa molar dos corantes utilizados.

Corante	Classe	Massa molar (g.mol⁻¹)	λ_{\max} (nm)
Negro de eriocromo T	Azo	461,381	545
Vermelho congo	Diazo	696,665	498

ii) *Self assembly*: os pigmentos híbridos foram obtidos por coprecipitação em pH = 11, por adição de soluções 0,075 mol.L⁻¹ de Mg(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O em uma solução 0,77 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio e 200 mg.L⁻¹ dos corantes supracitados. O material foi filtrado, lavado até pH = 10 e seco em dessecador.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MgAl-LDH E DOS PIGMENTOS HÍBRIDOS

Com o objetivo de obter os dados das principais propriedades físico-químicas dos materiais preparados, as seguintes técnicas foram utilizadas:

3.3.1 Difratometria de raios-X (DRX)

As análises de difratometria de raios-X foram feitas com o objetivo de identificar as fases cristalinas das amostras, bem como avaliar as mudanças estruturais causadas pela introdução dos corantes.

Os difratogramas de raios-X da amostra MgAl-LDH e dos pigmentos foram obtidos através do método de pó, em um equipamento Shimadzu XRD6000, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$, sob uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite. O ângulo de varredura variou de 5 a 80° (2θ), com velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, em escala de 10.000 cps e fendas de 1 e 0,30 mm.

3.3.2 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa- (TG/DTG)

Estas técnicas fornecem dados sobre composição da amostra, transformações de fases do material, temperatura de decomposição, fração de componentes voláteis e os efeitos da decomposição.

Por este método, a perda de massa da amostra é monitorada por um programa de aumento de temperatura de forma controlada.

As análises de termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) foram realizadas num equipamento Shimadzu TG 50, com aproximadamente 5,0 mg de

amostra, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de N_2 de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na região de temperatura de 25 a 1000°C .

Os pigmentos híbridos preparados pelo método *self assembly* e os preparados pelo método da adsorção foram submetidos a tratamentos isotérmicos no equipamento supracitado, em condições semelhantes, nas temperaturas de 50, 100 e 150°C durante 5 horas, acrescentando apenas um fluxo de ar sintético de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer Spectrum BX, entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , usando pastilhas de 0,5% em KBr.

3.3.4 Determinações de pH

O pH-metro Quimis modelo 400 M2 foi utilizado para a determinação e o ajuste do pH no preparo da hidrotalcita e das soluções dos corantes. Durante a preparação da hidrotalcita e das soluções que contém os corantes nas concentrações desejadas, um ajuste pela adição de base (NaOH) é feito para obter o valor de pH desejado (pH=11).

3.3.5 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros foram obtidos em um equipamento modelo Shimadzu UV – vis 1650 PC na faixa de 190 – 1100 nm. A técnica foi usada para a determinação da concentração dos corantes, tanto nos experimentos que visaram à determinação das isotermas de equilíbrio como nos testes de lixiviação. As medidas foram realizadas em células de quartzo (Dimensões internas: L110 x P230 x A105 mm ; Distância entre feixes de luz: 100nm; Tamanho do feixe: 10 x 1mm).

3.3.6 Determinação de propriedades texturais por adsorção de nitrogênio

A área específica da amostra MgAl-LDH foi determinada através do método (Brunnauer-Emmett-Teller) BET, que é uma extensão do modelo cinético de Langmuir para adsorção, em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A isoterma de adsorção foi obtida pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e também foi usada para determinar o volume de poro, V_p e diâmetro de poro, D_p . O MgAl-LDH foi pré-tratado a 100 °C, por 4h, sob vácuo (2 μ m Hg), com o objetivo de remover da superfície do sólido substâncias fisissorvidas, capazes de interferir nos resultados das análises.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode dar informações sobre a morfologia das amostras, possibilitando relacioná-las com suas propriedades físico-químicas. As imagens foram produzidas em um microscópio

eletrônico de varredura JEOL modelo T330A acoplado a um detector EDS da marca NORAN, com aceleração de voltagem de 15 kV.

3.4 Teste de lixiviação

Os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* foram submetidos a testes de estabilidade em solventes de diferentes polaridades (água destilada, etanol P.A e acetonitrila). Os mesmos ficaram sob vigorosa agitação durante 1h sendo que, em água, em pH variados (pH ácido = 4,6 – 4,8; pH neutro = 7,6; pH básico = 9,0). Foi utilizado aproximadamente 50 mg do pigmento num volume de 100 mL para os solventes. A concentração dos corantes liberados pelos pigmentos nos solventes supracitados foi determinada usando um espectrofotômetro Shimadzu UV – 1650 PC em comprimentos de onda específicos para cada corante. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização do MgAl-LDH

4.1.1 Difractometria de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X da amostra MgAl-LDH é apresentado na Figura 10. Estes exibem uma fase pura correspondente a estruturas típicas de hidrotalcitas com picos agudos e simétricos nos planos (003), (006), (110) e (113) e picos largos e assimétricos nos planos (009), (012), (015) e (018), respectivamente. Os planos de difração em (003), (006) e (012) indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica. O pico de maior intensidade correspondente ao plano (003) representa o valor de d referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar. Os picos referentes aos planos (110) e (113), são bem definidos, sugerindo boa dispersão dos íons metálicos dentro da camada hidroxilada e confirmando a presença de fase tipo hidrotalcita bem cristalizada^{47,48,49,50}.

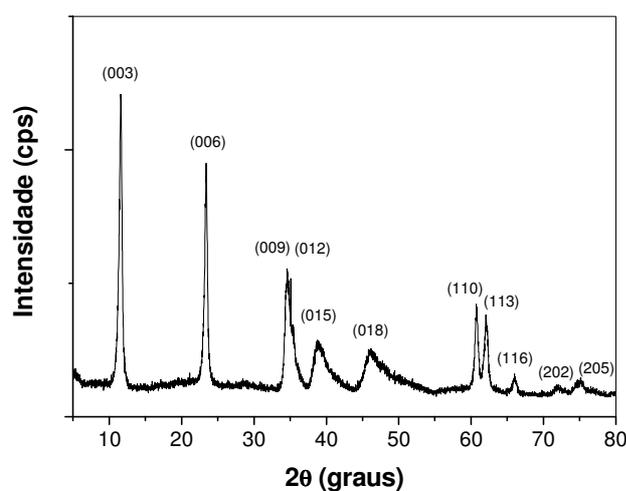


Figura 11. Difractograma de raios-X do MgAl-LDH.

O espaçamento basal da amostra de MgAl-LDH foi calculado a partir do pico de difração d_{003} utilizando a Equação de Bragg (B):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (B)$$

na qual n é um número inteiro (ordem de difração), λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) e θ o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o eixo incidente e os planos cristalinos).

O valor encontrado foi de 7,64 Å. Este valor é similar aos valores encontrados na literatura (7,60 Å)¹⁹.

A amostra preparada é cristalina sugerindo que suas lamelas hidroxiladas são bem ordenadas em concordância com outros resultados encontrados para sistema MgAl-LDH, com razão molar igual a 2:1²⁸.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 12 apresenta o espectro de FTIR para o MgAl-LDH. A absorção na região 3600 – 3500 cm^{-1} , presente em todos os compostos do tipo hidrotalcita, é atribuída estiramento da ligação de hidrogênio do grupo OH na camada tipo brucita. A banda por volta de 3074 cm^{-1} tem sido atribuída à ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o ânion interlamelar. O modo de vibração, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ é responsável por uma banda de média intensidade próxima a 1630 cm^{-1} ⁵¹. A

intensidade dessas duas últimas depende do tipo de ânion e da quantidade de água¹⁹.

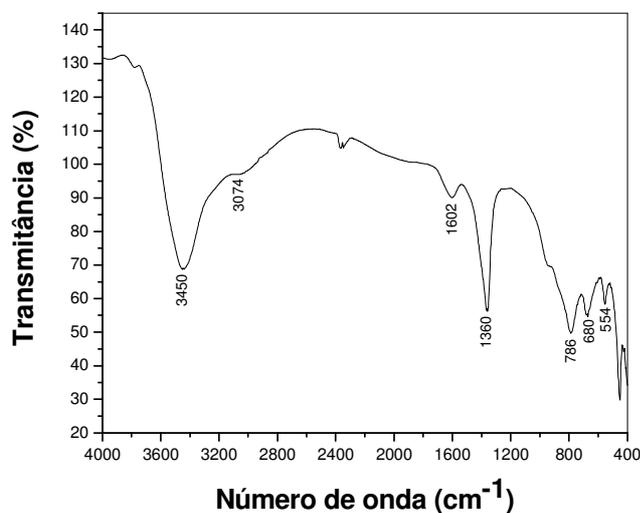


Figura 12. Espectro FTIR do MgAl-LDH

Na região de 2000 – 1000 cm^{-1} existem algumas bandas relacionadas à vibração de ânions e algumas relacionadas à vibração ligação cátion – oxigênio. Na região do espectro abaixo de 1000 cm^{-1} , a banda de absorção do retículo pode ser atribuída a ligação Al–O (próximo de 560, 788 e 940 cm^{-1}) e Mg–O (próximo de 645 cm^{-1})⁵².

As principais bandas de absorção dos ânions são observadas entre 1800 – 1000 cm^{-1} . O ânions carbonato num ambiente simétrico (grupo pontual D_{3h}) apresenta três bandas ativas no infravermelho, brm como no caso do ânion carbonato livre. Em muitos compostos tipo hidrotalcita as três bandas são observadas em 1380 – 1350 cm^{-1} (ν_3), 850 – 800 cm^{-1} (ν_2), 690- 670 cm^{-1} (ν_4). De qualquer forma, a presença de uma banda próxima a 1400 cm^{-1} ou uma banda dupla na região 1400 – 1350 cm^{-1} têm sido atribuídas a diminuição da simetria do ânion carbonato (sítio de simetria C_{2v})¹⁹.

4.1.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) do MgAl-LDH são apresentadas na Figura 13.

O comportamento térmico dos hidróxidos duplos lamelares é geralmente caracterizado por duas transições. Essas duas transições dependem quantitativamente e qualitativamente de muitos fatores, tais como: razão M^{2+}/M^{3+} , tipos de ânions, tratamento em baixa temperatura (hidratação, secagem, etc). Para amostras contendo Al, a primeira faixa de transição ocorre de 97°C a 297°C (tipicamente, $T = 273^\circ\text{C}$ para MgAl-LDH) e a segunda de 347°C a 477°C; além disso, ambos estágios podem acontecer em duas etapas. Por exemplo, com o MgAl-LDH, dois picos são observados em baixa temperatura ($T = 210^\circ\text{C}$ e 260°C). Isso tem sido correlacionado com a presença de dois tipos diferentes de água interlamelar, correspondente a duas perdas de massa¹⁹.

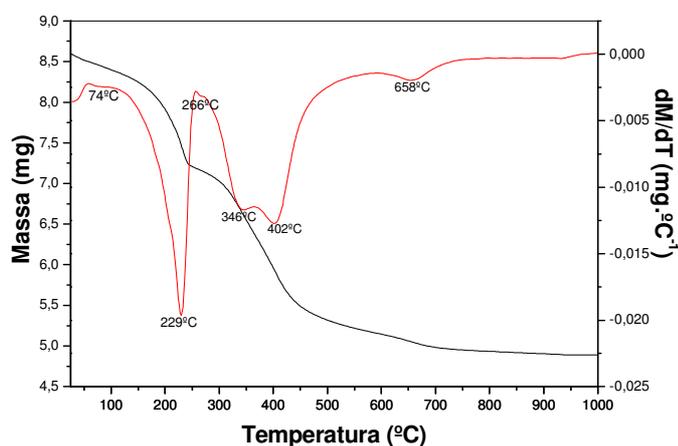


Figura 13. Termogravimetria e termogravimetria derivativa da hidrotalcita MgAl-LDH.

O MgAl-LDH apresenta três estágios de perda de massa (transição) com seus respectivos máximos de temperatura (Tabela 6).

Tabela 6. Perdas de massa com respectivas temperatura do pico da derivada para o MgAl-LDH.

Temperaturas máximas de perda de massa (°C)	Perda de massa (%)
74	2,16
229 – 266	14,1
346 – 402	23,6
658	2,52

A primeira perda de massa corresponde à remoção de água fisissorvida na superfície externa das partículas dos cristalitos e a segunda perda é atribuída a moléculas de água presentes na região interlamelar. A terceira perda de massa é devido à simultânea decarboxilação (decomposição do ânion interlamelar) e deidroxilação. Neste estágio, a estrutura lamelar do MgAl-LDH é colapsada e ocorre a formação de estrutura de óxidos mistos de Mg-Al⁵³. Uma perda de massa pode ser observada em 658 °C. Esta pode ser atribuída também à decomposição do ânion carbonato, sugerindo que a esta temperatura o material provavelmente ainda apresenta carbonato em sua estrutura⁵⁴.

4.1.4 Propriedades texturais do MgAl-LDH

As propriedades texturais dos LDHs estão intimamente ligadas à porosidade e à área superficial específica, sendo que estas são de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos.

Dentre os fatores que podem influenciar a área superficial dos LDHs destacam-se o tipo de tratamento sofrido pelo material, o tempo de tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções iniciais, uma vez que tais fatores afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas^{54,55}.

A isoterma de adsorção de N₂ para o MgAl-LDH é apresentada na Figura 14. A amostra MgAl-LDH apresentou isoterma do tipo III, característico de materiais mesoporosos (2 - 50 nm) e apresentou também um *loop* de histerese do tipo H3, que caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintóticos relativamente à vertical $P/P_0 = 1$. Está associado a agregados não-rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição de tamanho de poros pode usar-se um modelo de fendas entre placas paralelas^{54,56,57}.

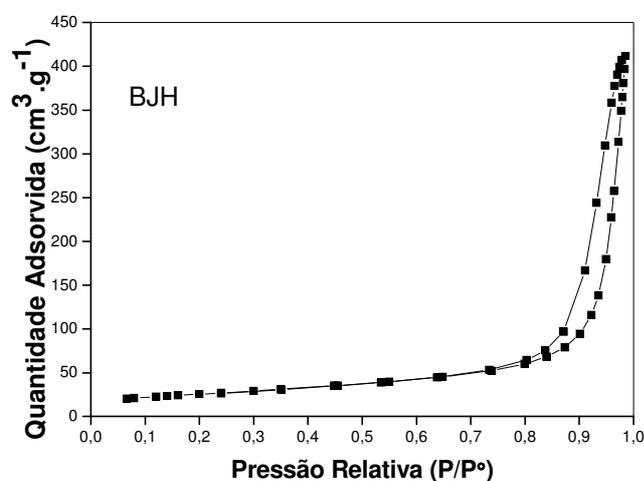


Figura 14. Isoterma de adsorção de N₂ para o MgAl-LDH.

Os valores de área superficial (S_{BET}), volume de poros e diâmetro de poros, calculados a partir das isotermas de adsorção de N₂ do MgAl-LDH são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Área superficial BET, volume e diâmetro de poro MgAl-LDH.

Amostra	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
MgAl	90,8	0,64	25,2

O valor da área superficial (BET) do MgAl-LDH foi de $90,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valor este que encontra-se na faixa que está reportada para estes materiais ($60 \text{ a } 90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)⁵⁸.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra MgAl-LDH co-precipitada em pH 11 com NaOH são apresentadas na Figura 15.

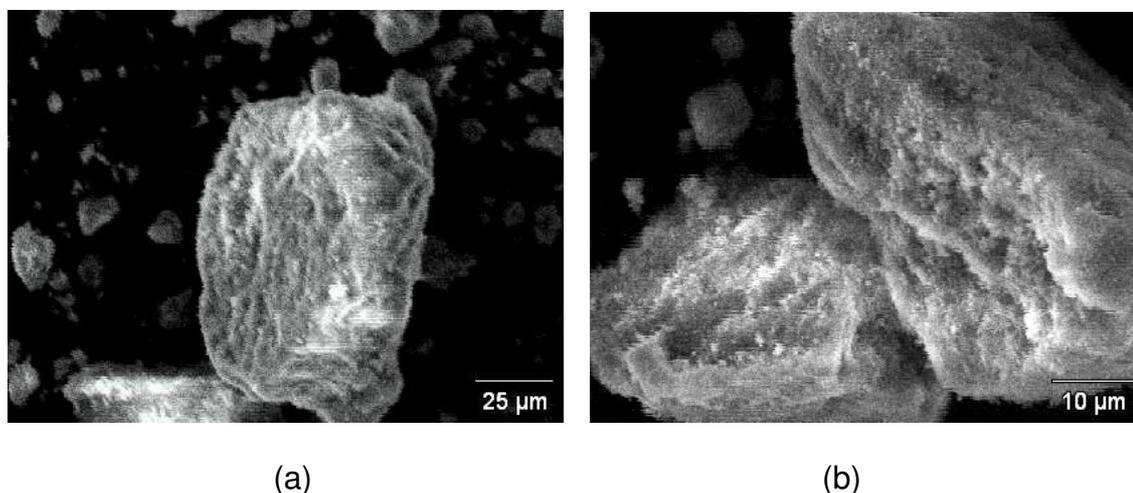


Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da amostra MgAl – LDH: (a) 750X e (b) 2000X.

Na Figura 15 podem-se observar aglomerados de partículas em forma de placas de tamanhos diversos, os quais devem resultar do empilhamento de lamelas, típicas da estrutura hidrotalcita^{28,59,60}. As imagens de microscopia eletrônica de varredura vêm corroborar os resultados da análise das propriedades texturais, onde foi identificado um *loop* de histerese do tipo H3, evidenciando a formação de aglomerados grandes²⁸.

4.2 Pigmentos preparados a partir do corante vermelho congo (VC)

4.2.1 Adsorção do corante vermelho congo sobre o MgAl-LDH

O espectro da solução do corante vermelho congo na região do UV-visível, na faixa de 190 – 1100 nm é apresentado na Figura 16. A solução do corante vermelho congo tem cor vermelha. A cor aparente da solução é sempre complementar à cor absorvida, sendo que esta absorve na região do verde-azulado. Seu espectro de absorção UV-visível mostra um pico característico, intenso em torno de 498 nm na solução aquosa, em concentração baixa do corante. O coeficiente de extinção molar do vermelho congo é aproximadamente $45000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ nestas circunstâncias. Coeficiente de extinção molar é a capacidade que um mol de uma substância tem em absorver luz num dado comprimento de onda, ou em outras palavras, o quão fortemente uma substância absorve radiação a uma determinada frequência desta.

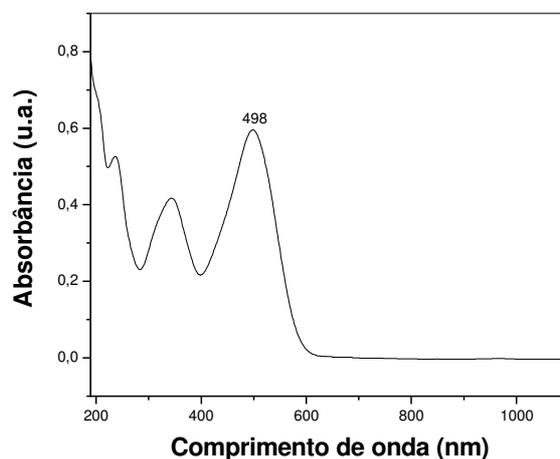


Figura 16. Espectro na região do UV-Visível do corante vermelho congo em pH = 11.

A Figura 17 apresenta a relação entre a concentração da solução de vermelho congo e a absorvância (curva analítica). A curva analítica demonstra a linearidade

da relação até uma determinada concentração, na qual pode ser determinado um fator de calibração (F), de acordo com a Lei de Beer. As curvas de calibração são utilizadas para substituir os cálculos matemáticos na determinação das concentrações das amostras. A leitura da amostra é localizada no gráfico apropriado e a concentração correspondente determinada a partir da curva. Tal procedimento será válido se a leitura da amostra estiver no intervalo da linearidade da relação.^{61,62}.

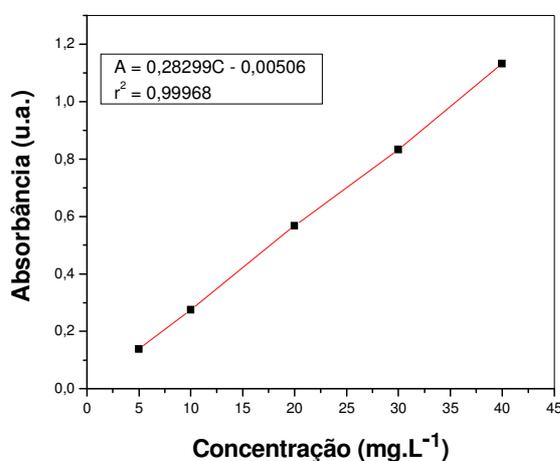


Figura 17. Curva analítica da solução de vermelho congo.

Materiais que exibem superfície carregada positivamente tais como LDHs, podem adsorver corantes aniônicos por interação eletrostática como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. A adsorção de corante na estrutura do MgAl-LDH depende apenas de fatores físico-químicos tais como: interação adsorvente/corante, área superficial, tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato⁵⁵.

Os resultados de quantidade adsorvida versus tempo são apresentados na Figura 18. A quantidade de vermelho congo adsorvida aumenta como o aumento do tempo de agitação e alcança o equilíbrio depois de 60 minutos de contato da

solução com o MgAl-LDH. Depois desse intervalo de tempo a quantidade de vermelho congo adsorvida mantém-se constante, como mostra Figura 18.

As fotos da matriz MgAl-LDH e dos pigmentos preparados por adsorção são mostradas na Figura 19. A porcentagem de vermelho congo adsorvido pelo MgAl-LDH variou de 96,5 % no tempo $t = 1$ min para 99,97 % no tempo $t = 60$ min, tempo em que o equilíbrio de adsorção é alcançado. Na condição de equilíbrio, o vermelho congo foi adsorvido quantitativamente pelo hidróxido duplo lamelar. Tem sido observado que os tamanhos de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, se correlacionam com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlaciona mais diretamente com o volume de meso e macroporos⁶³.

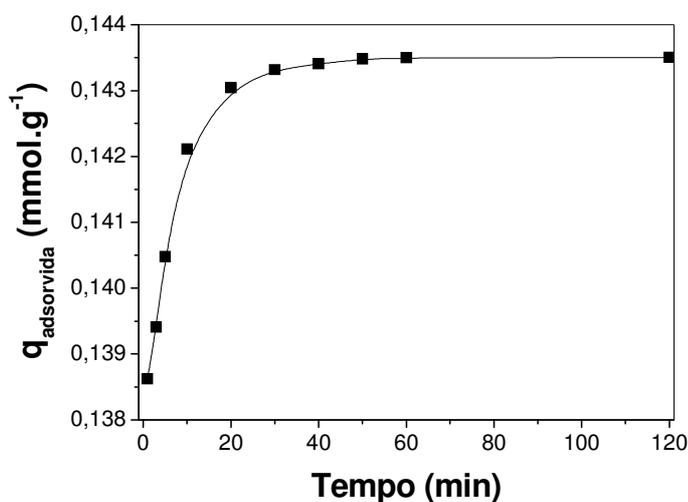


Figura 18. Efeito do tempo de contato na adsorção do vermelho congo em MgAl-LDH ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 11$, massa = 500mg).

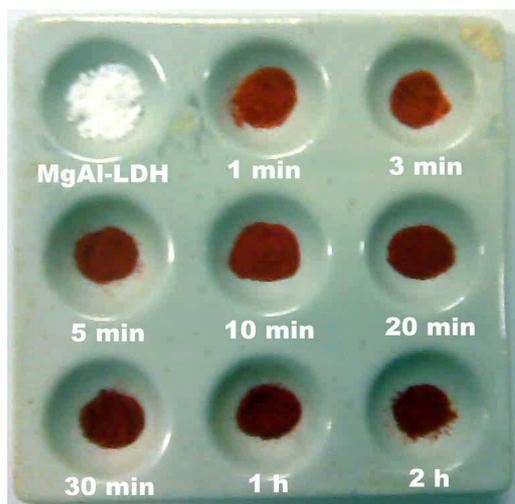


Figura 19. Fotos da matriz MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos preparados por adsorção.

A adsorção, na interface superfície-solução, pode ser descrita por dois tipos de modelo. Um considera a adsorção essencialmente restrita a uma monocamada junto à superfície. Neste caso, interações superfície-soluto são mais intensas do que as interações superfície-solvente, mas não o suficiente para permitirem a formação de outras camadas. O outro considera que na região interfacial forma-se mais de uma camada⁵⁵.

A superfície externa do LDH apresenta cargas positivas residuais que, são compensadas por espécies aniônicas adsorvidas. Se o meio em que o LDH estiver presente contém ânions que podem interagir fortemente com a superfície de tal sólido, uma troca iônica superficial pode ocorrer. O modelo molecular sugerido para adsorção de sulfonatos considera o tamanho e a simetria de tais grupos. Os três oxigênios realizam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas superficiais. Devido a esta orientação, ocorre uma grande aproximação da carga negativa do grupo sulfonado com relação à camada tipo brucita carregada positivamente, maximizando as interações coulômbicas. Portanto, forças coulômbicas e as ligações de hidrogênio favorecem a adsorção de espécies aniônicas na superfície do LDH⁵⁵.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS VC-LDH

a) Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos são apresentados na Figura 20.

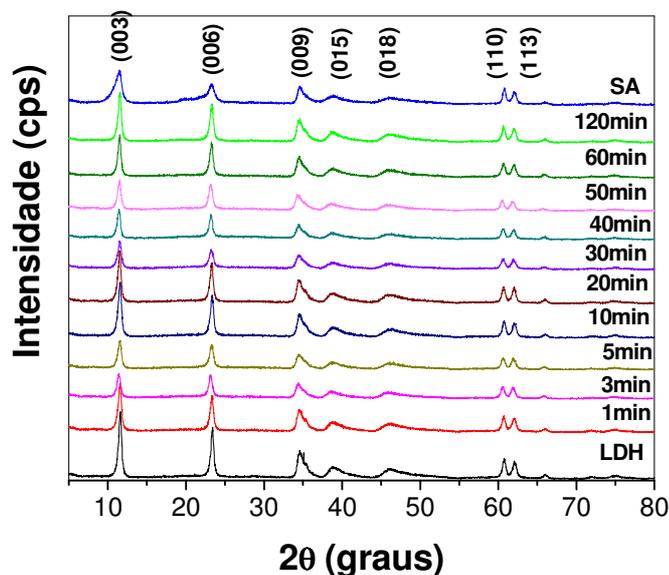


Figura 20. Difratomogramas de raios-X dos MgAl-LDH e pigmentos híbridos. SA indica a amostra preparada por *self assembly*.

Assim como o precursor MgAl-LDH, os pigmentos híbridos preparados pelo método da adsorção apresentaram estruturas típicas de hidrotalcitas.

Quando o MgAl-LDH é colocado em contato com uma solução contendo um ânion diferente daquele presente na região interlamelar, uma redistribuição das duas espécies, provavelmente, acontecerá devido à diferença de potencial químico, via difusão desses ânions. Sendo os LDHs uma das principais classes de trocadores iônicos inorgânicos, a reação de troca iônica pode ser descrita pelo seguinte equilíbrio, Equação (B):



Para que os compostos de intercalação sejam obtidos com relativo sucesso, alguns parâmetros devem ser obedecidos: (i) deve haver uma densidade de carga aniônica adequada com a carga específica das lamelas hidroxiladas; (ii) uma relação apropriada entre o caráter ácido – base dos ânions e a estrutura hospedeira; (iii) existência de sítios hidrofílicos ou hidrofóbicos para ânions orgânicos e, (iv) ausência de uma grande barreira energética⁵⁵.

Corantes que exibem propriedades aniônicas podem entrar na região interlamelar de compostos tipo hidrotalcita por troca aniônica⁶⁴. Contudo, a natureza do ânion inicialmente presente tem um papel significativo na propriedade de troca iônica do LDH. Ânions fracamente mantidos entre as camadas de hidróxidos são mais facilmente trocados. Do ponto de vista termodinâmico, as reações de troca iônica em LDH dependem, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas tipo brucita e os dois ânions envolvidos na troca. A troca iônica será favorecida quando o ânion que ocupará a região interlamelar possuir alta densidade de carga visto que, a constante de equilíbrio da reação de troca iônica aumenta com a diminuição do raio iônico da espécie intercalada⁵⁵. Cálculos de constante de equilíbrio forneceram uma ordem comparativa de seletividade para ânions:

- Monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$
- Divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$

Para que a intercalação ocorra, é necessário que a energia livre diminua, logo, fatores entálpicos e entrópico devem ser considerados. Do ponto de vista cinético, a etapa determinante da velocidade da reação é a difusão dos ânions a serem trocados para dentro da região interlamelar. Contudo, a substituição depende

do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado^{28,55}.

O espaçamento basal foi calculado para as amostras de MgAl-LDH e para os pigmentos híbridos a partir do pico de difração d_{003} e os resultados são apresentados na Tabela 8. Não são observadas diferenças significativas no espaçamento basal entre as amostras MgAl-LDH e os pigmentos híbridos preparados por adsorção. Isto sugere que quase a totalidade das moléculas do corante vermelho congo não foram intercaladas na região interlamelar, estando as mesmas adsorvidas na superfície externa dos cristalitos da hidrotalcita. Pode-se atribuir também a pequena diferença de espaçamento basal entre o precursor MgAl-LDH e os pigmentos à quantidade de água interlamelar destes, pois a quantidade de água interlamelar afeta o valor do espaçamento basal. A alta seletividade dos íons carbonato (CO_3^{2-}) para ocupar os espaços interlamelares dos LDHs dificulta sua substituição por outros ânions. Nos pigmentos preparados pelo método da adsorção não foi verificada a troca iônica.²⁸

Tabela 8. Espaçamento basal calculados com base no pico de difração d_{003} para as amostras de pigmentos híbridos e MgAl-LDH.

Amostra	Espaçamento basal (Å)
MgAl-LDH	7,64
LDH-VCSA	7,97
LDH-VC2h	7,71
LDH-VC1h	7,71
LDH-VC50min	7,71
LDH-VC40min	7,71
LDH-VC30min	7,69
LDH-VC20min	7,69
LDH-VC10min	7,67
LDH-VC5min	7,64
LDH-VC3min	7,64
LDH-VC1min	7,64

A adsorção da molécula do vermelho congo na superfície externa dos cristalitos de LDHs ocorre devido às interações eletrostáticas entre o corante e a superfície do mesmo, pois, nestes materiais existem cargas positivas residuais permanentes e cargas positivas variáveis, que poderiam dar lugar a uma troca iônica superficial. Porém, ligações de hidrogênio entre os grupos e hidroxilas da camada tipo brucita, podem contribuir para a estabilização do corante adsorvido (Figura 21)⁵⁵.

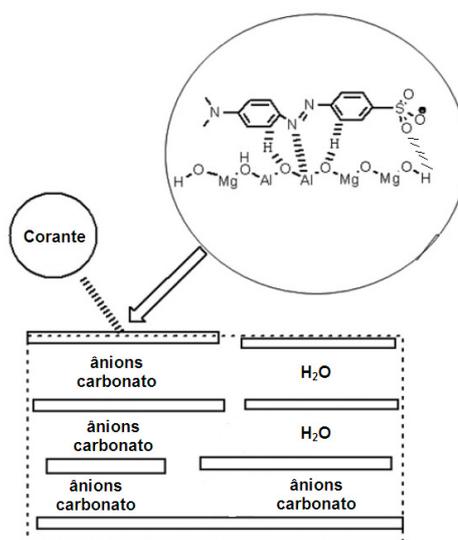


Figura 21. Interação entre o corante e a superfície do MgAl-LDH no pigmento preparado pelo método da adsorção.

O pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* (Figura 22) apresenta um valor maior do espaçamento basal quando comparado com MgAl-LDH, representado pelo pico d_{003} . Pode-se atribuir esse valor maior do espaçamento basal à intercalação de parte das moléculas de vermelho congo na região interlamelar do MgAl-LDH e às moléculas de água, sendo que, estas, associadas com os ânions, causam uma expansão na espessura da região interlamelar¹⁹.

Uma possibilidade de arranjo das moléculas intercaladas do corante vermelho congo foi baseada em sua composição química e na distância interlamelar da

estrutura hidrotalcita, considerando as dimensões de van der Waals das moléculas do corante e assumindo que a estrutura lamelar não foi modificada durante a intercalação. Considerando a geometria tetraédrica do grupo terminal SO_3^- , no qual os átomos de oxigênio estão situados na superfície da camada num plano paralelo ao plano das lamelas da estrutura hidrotalcita e, a ligação S – C do corante pode ser perpendicular à camada da estrutura hidrotalcita, pode-se dizer que as moléculas de vermelho congo formam uma monocamada das espécies parcialmente interdigitadas e o balanço de carga dos grupos SO_3^- posicionado alternadamente acima e abaixo da camada da estrutura hidrotalcita⁶⁵. A quantidade de água presente nas galerias da região interlamelar das amostras de LDH é variável, não-estequiométrica e depende do procedimento utilizado na etapa de secagem²⁸.



Figura 22. Pigmento híbrido preparado pelo método *self-assembly*.

É interessante notar uma pequena diferença de cristalinidade entre a amostra MgAl-LDH e o pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly*. A amostra MgAl-LDH apresenta picos intensos, característicos de materiais bem cristalizados, enquanto que o pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* apresenta picos relativamente largos indicando uma cristalinidade menor quando comparada

com aquela. Os pigmentos preparados pelo método da adsorção mantiveram a cristalinidade de seu precursor, o MgAl-LDH.

b) Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier- (FTIR)

A Figura 23 apresenta os espectros de FTIR para o MgAl-LDH e para os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly*. O espectro do vermelho congo observado na Figura 23 apresenta uma banda larga em 3454 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída à ligação O-H das moléculas de água que se encontram adsorvidas fisicamente na estrutura do corante. Em 1124 cm^{-1} é observada uma banda que pode ser atribuída à vibração do grupo C-N. Na região de $1054 - 762\text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas que podem ser atribuídas aos grupos sulfônicos presente na molécula do vermelho congo⁶⁶.

Na região próxima a 1429 cm^{-1} (1440 cm^{-1}) observa-se uma banda que pode ser atribuída ao grupo azo $-N=N-$. Esta é comum a azobenzenos assimétricos substituídos na posição *para* com grupos doadores de elétrons. Essa banda é de fraca intensidade devida à natureza apolar da ligação. Uma banda correspondente à deformação angular simétrica no plano N – H é observada na região de $1650 - 1580\text{ cm}^{-1}$ (1602 cm^{-1})⁶⁷.

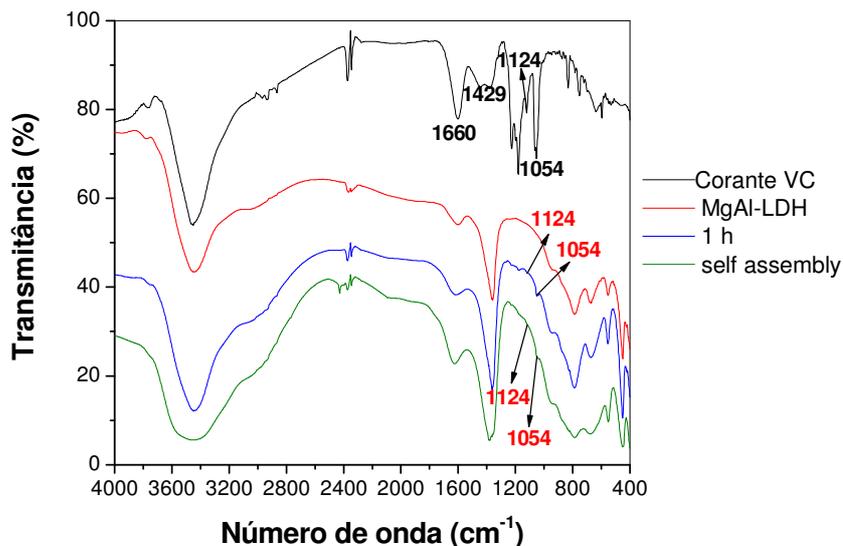


Figura 23. Espectros FTIR do vermelho congo, MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos obtidos por adsorção (1 hora) e *self assembly*.

Os pigmentos preparados por adsorção e pelo método *self assembly* apresentam uma banda de baixa intensidade na região de 1054 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída aos grupos sulfônico das moléculas de vermelho congo que se encontram na estrutura dos LDHs⁶⁶. A banda em 1124 cm^{-1} atribuída à vibração do grupo C-N é observada em baixa intensidade. O pigmento preparado pelo método *self assembly* apresenta uma banda de absorção ativa na região de 1360 cm^{-1} , banda essa que é atribuída ao ânion carbonato. O ânion carbonato presente neste pigmento é proveniente do CO_2 atmosférico dissolvido na solução durante a síntese do mesmo.

O corante vermelho congo e os pigmentos preparados pelos métodos da adsorção (1 hora) e *self assembly* foram submetidos a tratamento isotérmico nas temperaturas de 50°C , 100°C e 150°C e posteriormente submetidos à análise por espectroscopia na região do infra-vermelho. A faixa de temperatura escolhida é a

aplicada em possíveis aplicações destes (revestimento e tinta de impressão, por exemplo)

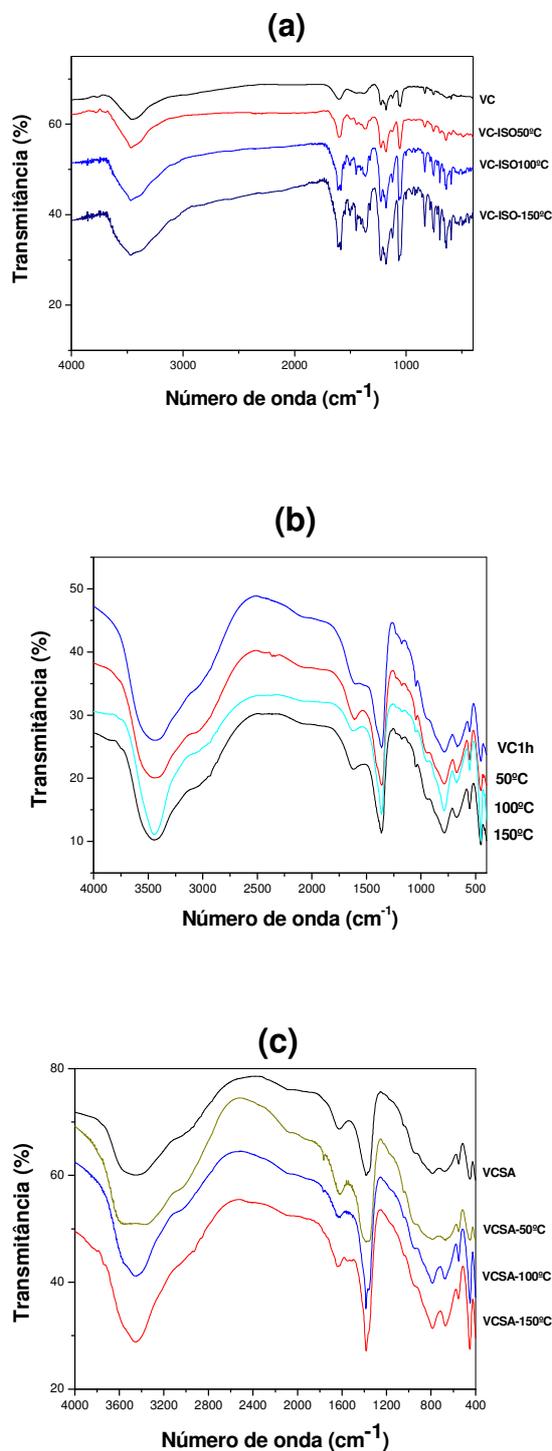


Figura 24. Espectros de FTIR do corante vermelho congo e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos self assembly e da adsorção após tratamentos isotérmicos de 50°C, 100°C e 150°C (a) vermelho congo; (b) pigmento preparado pelo método da adsorção; (c) pigmento preparado pelo método *self assembly*.

Os espectros do corante vermelho congo e dos pigmentos preparados pelo método *self assembly* e pelo método de adsorção são apresentados na Figura 24. Foi verificado que a estrutura do corante vermelho congo permanece inalterada após o tratamento isotérmico visto que, nessas temperaturas não ocorre degradação do mesmo. As bandas referentes aos grupos funcionais do corante vermelho congo permanecem inalteradas após o tratamento isotérmico. A estrutura do corante vermelho congo do pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* permanece inalterada também visto que, nessas temperaturas não ocorre colapso da estrutura hidrotalcita. Os espectros de FTIR apresentam uma banda de menor intensidade na região próximo a 3000 cm^{-1} , região essa que é atribuída à ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o ânion interlamelar¹⁹. Assim como o pigmento preparado pelo método *self assembly*, o pigmento preparado pelo método da adsorção também mantém sua estrutura inalterada nessas temperaturas. Os espectros de FTIR apresentam diminuição contínua da banda localizada na região próximo a 3000 cm^{-1} , região essa que é atribuída à ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o ânion interlamelar. As bandas atribuídas aos grupos sulfônicos (1054 cm^{-1}) e à vibração do grupo C-N (1124 cm^{-1}) da molécula do vermelho congo permanecem inalteradas após o tratamento isotérmico.

c) Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) do MgAl-LDH e dos pigmentos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* são apresentadas na Figura 25.

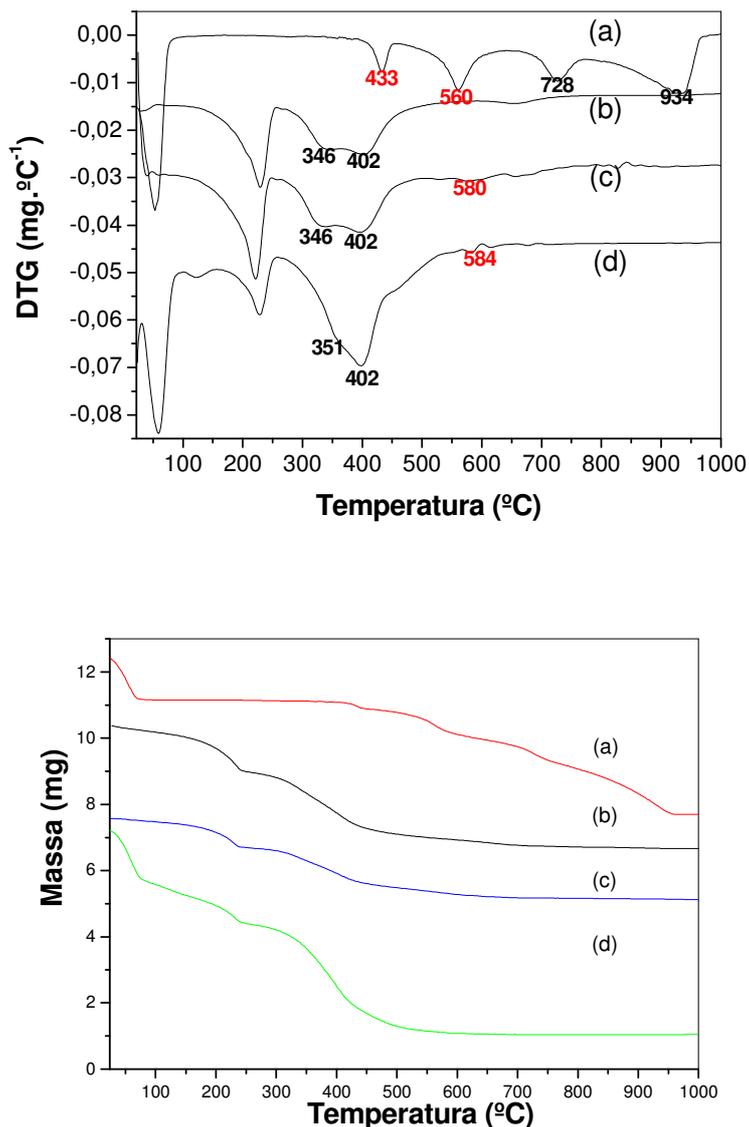


Figura 25. Termogravimetria derivativa e Termogravimetria. (a) corante vermelho congo; (b) MgAl-LDH; (c) pigmento híbrido preparado por adsorção (1 hora) e (d) pigmento híbrido preparado por *self-assembly*.

A Tabela 9 apresenta as perdas de massa do corante vermelho congo e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* com seus respectivos máximos de temperaturas.

O vermelho congo apresenta uma perda de massa considerável a uma temperatura abaixo de 100°C , relacionada à água fisissorvida na superfície do pigmento com pico em 53°C . Perdas de massa na faixa de $433 - 560\text{°C}$ são

relacionadas à oxidação da matéria orgânica, liberando CO_2 e água. Perdas de massa acima de 560°C são devidas à decomposição do sal Na_2SO_4 e também Na_2O obtidos da oxidação do vermelho congo, que é um sal de sódio. Em temperatura elevada ocorre uma lenta perda de massa devido à decomposição térmica do Na_2SO_4 ⁽⁶⁶⁾.

As curvas de DTG para os pigmentos híbridos preparados pelo método da adsorção apresentam basicamente o mesmo perfil do MgAl-LDH. O pico em 220°C é devido à perda de água interlamelar. Os picos entre 246 e 500°C são atribuídos aos processos de decarbonatação e desidroxilação. O pico em torno de 580°C é associado à decomposição oxidativa do corante e sugere um aumento de estabilidade das moléculas do corante na estrutura inorgânica do LDH.

O pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* apresenta curvas de DTG drasticamente alteradas. Na região de baixa temperatura ($T < 100^\circ\text{C}$) observa-se perda de água fisissorvida em quantidade muito maior que a retida pelo MgAl-LDH, indicando que a natureza aniônica do corante contribui para a hidrofiliabilidade do pigmento resultante. Na região entre 100 e 259°C , observam-se dois picos na curva TG, provavelmente devido à perda de água interlamelar. O pico em baixa temperatura (121°C) pode referir-se à água associada ao corante intercalado, enquanto o pico em alta temperatura (228°C) é idêntico àquele observado para o MgAl-LDH.

Os picos em 432°C e 560°C , referentes à decomposição oxidativa do vermelho congo, estão deslocados para valores superiores, 450°C e 580°C , respectivamente, sugerindo que a interação com a estrutura inorgânica do LDH aumenta a estabilidade térmica do corante.

Tabela 9. Perdas de massa do corante vermelho congo e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* com suas respectivas temperaturas máximas de perda de massa.

Amostra	Temperaturas máximas de perda de massa (°C)	Perda de massa (%)	Atribuições
Corante vermelho congo	433 – 560	20,8	Decomposição da matéria orgânica.
Pigmento (adsorção)	580	4,0	Decomposição da matéria orgânica.
Pigmento (<i>self assembly</i>)	584	27,8	Decomposição da matéria orgânica.

d) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* são apresentadas na Figura 26. A morfologia do pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção (Figuras 26a e 26b) revela um aspecto diferente da matriz MgAl-LDH, apresentando grânulos na superfície dos cristalitos. Essa mudança na morfologia pode ser atribuída à adsorção do corante vermelho congo na superfície do MgAl-LDH.

Contudo, essa mudança morfológica acontece apenas na parte externa do pigmento. A estrutura lamelar da matriz MgAl-LDH é mantida visto que, a observação de picos basais mostra que os cristais estão orientados segundo uma direção preferencial, como esperado para cristais lamelares, como fora apresentado nos difratogramas de raios X⁶⁸.

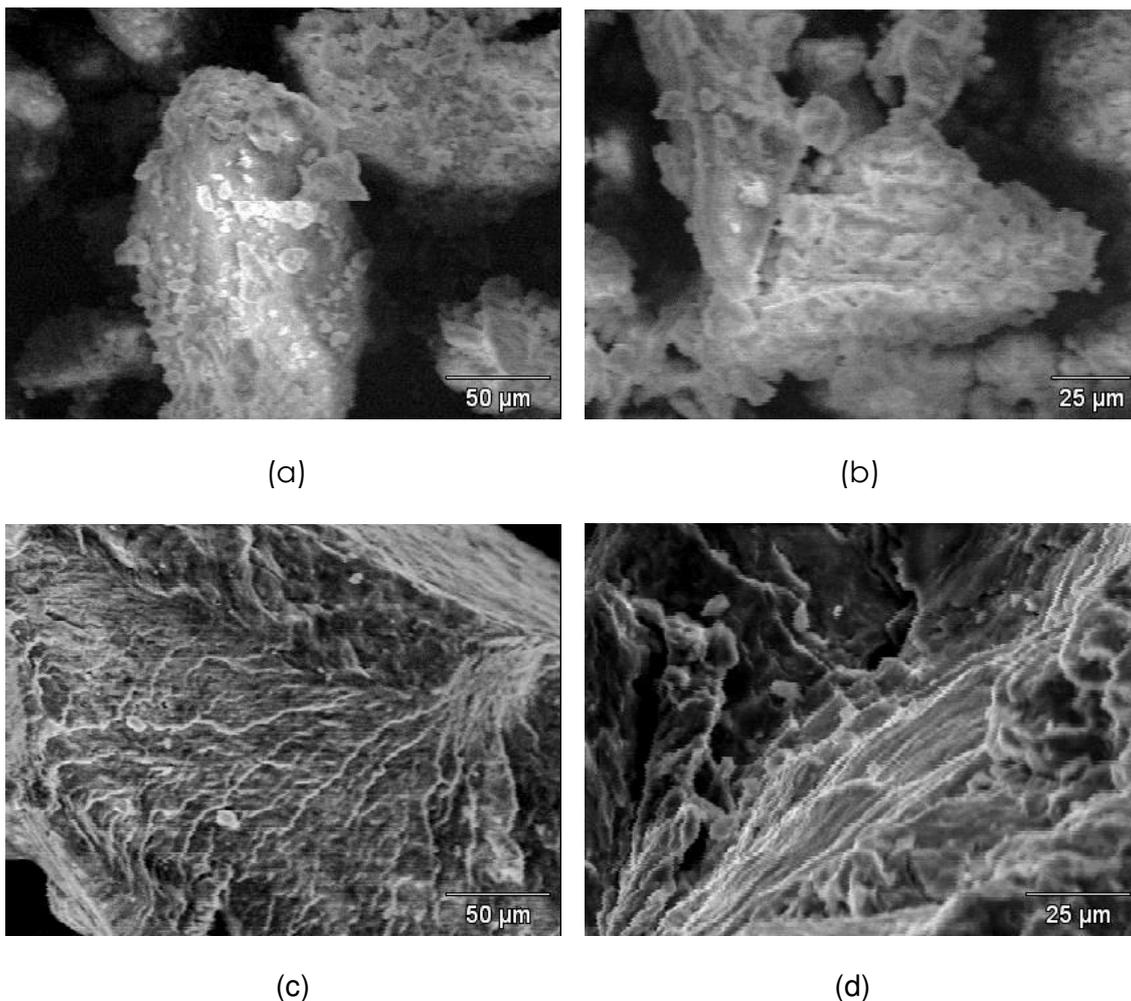


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos híbridos preparados a partir do corante vermelho congo pelos métodos da adsorção: (a) 500X; (b) 1000X e *self assembly*: (c) 500X; (d) 1000X.

As figuras 26(c) e (d) apresentam a morfologia do pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* obtidas pela análise de MEV. O referido pigmento revela-se à análise de MEV de forma lamelar, forma esta que já havia sido verificada pelo difratograma de raios X, indicando que parte do corante vermelho congo encontra-se intercalado numa estrutura tipo hidrotalcita.

4.2.3 Teste de estabilidade térmica

O corante vermelho congo e as amostras preparadas pelos métodos de adsorção (1 hora) e *self assembly* foram analisadas por termogravimetria isotérmica nas temperaturas de 50, 100 e 150°C durante 5 horas (18000 segundos), iniciando os processos da temperatura ambiente até as temperaturas desejadas. Quando submetido à análise termogravimétrica a temperatura constante de 50, 100 e 150°C, o corante vermelho congo apresenta perdas de 4,95, 13,8 e 16,2 % de massa (Tabela 10).

Essas perdas são atribuídas à remoção de água fisissorvida na estrutura do corante, não havendo decomposição na estrutura orgânica do mesmo.

O pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* apresenta perdas de massa de 3,34%, 14,2% e 16,5% respectivamente (Tabela 10).

Essas perdas também podem ser atribuídas à remoção de água fisissorvida na estrutura do pigmento. A estrutura do pigmento permanece inalterada visto que nessas temperaturas não ocorre colapso da estrutura hidrotalcita.

O pigmento preparado pelo método de adsorção apresentou perdas de massa de 0,7%, 3,25% e 9% (Tabela 10). Essas perdas de massa também podem ser atribuídas à remoção de água fisissorvida na superfície do pigmento.

Assim como o pigmento preparado pelo método *self assembly*, o pigmento preparado pelo método da adsorção também mantém sua estrutura inalterada nessas temperaturas. Ao comparar os pigmentos preparados pelos métodos *self assembly* e adsorção percebe-se que aquele possui uma quantidade de água fisissorvida muito maior que este.

Tabela 10. Perdas de massa (%) pós tratamentos isotérmicos para o corante vermelho congo e para os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* nas temperaturas de 50, 100 e 150°C.

Temperatura (°C)	Vermelho congo (%)	<i>Self assembly</i> (%)	Adsorção (%)
50	4,95	3,34	0,7
100	13,8	14,2	3,25
150	16,2	16,5	9,0

Na região de baixa temperatura ($T < 150^{\circ}\text{C}$) observa-se perda de água fisissorvida em quantidade muito maior que a retida pelo MgAl-LDH, indicando que a natureza aniônica do corante contribui para a hidrofiliçidade do pigmento resultante.

4.2.4 Teste de lixiviação do pigmento híbrido VC-LDH

a) Solvente: Água (H_2O)

A quantidade de corante liberado em água destilada pelo pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção após o tempo de uma hora é apresentada na Tabela 11. Foram utilizados 50 mg de pigmento em 100 mL de solvente.

A análise dos dados mostra que a quantidade de corante liberado diminui com o aumento de pH de $0,0167 \text{ mg.g}^{-1}$, o que corresponde a 0,036% em pH 4,6 para $0,0036 \text{ mg.g}^{-1}$, correspondendo a 0,007% em pH 7,6. Com o aumento de pH para 9,0 a quantidade de corante liberado volta a aumentar para $0,0244 \text{ mg.g}^{-1}$, 0,049%. A partir desses resultados pode-se dizer que as condições de maior estabilidade para os pigmentos preparados pelo método da adsorção são condições de pH neutro. Em pH básico a estabilidade dos pigmentos é comprometida pela maior concentração de íons hidroxila, pois estes apresentam maior afinidade com a estrutura da hidrotalcita. Em condições ácidas a estrutura do pigmento é

comprometida porque os compostos do tipo hidrotalcita têm sua estrutura colapsada. Comportamento semelhante foi observado para o pigmento preparado pelo método *self assembly* (Tabela 11).

A análise dos resultados dos testes de lixiviação mostra que o pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* é mais estável sob as mesmas condições de teste que aquele preparado pelo método da adsorção. Pode-se atribuir essa maior estabilidade ao fato das moléculas do vermelho congo encontrarem-se parcialmente intercaladas na região interlamelar (como foi corroborado na análise de DRX). No pigmento preparado pelo método da adsorção as moléculas encontram-se adsorvidas na superfície externa do mesmo.

Tabela 11. Teste de lixiviação em água para os pigmentos híbridos VC preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly*.

pH (água destilada)	Quantidade de corante liberado (mg.g⁻¹)
Adsorção	
4,6	0,0167 (0,036%)
7,6	0,0036 (0,007%)
9,0	0,0244 (0,049%)
pH (água destilada)	Quantidade de corante liberado (mg.g⁻¹)
Self assembly	
4,6	0,0044 (0,002%)
7,6	0,0035 (0,001%)
9,1	0,0052 (0,003%)

b) Solventes Etanol (H₃C – CH₂OH) e Acetonitrila (H₃C – CN)

A quantidade de corante liberado em etanol pelos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e método *self assembly* após o tempo de uma hora é apresentada na Tabela 12.

Ambos os pigmentos (adsorção e *self assembly*) apresentaram-se menos estáveis quando o solvente foi o álcool. Pode-se atribuir essa menor estabilidade às

interações mais fortes entre as moléculas do solvente com as moléculas do corante que aquelas com as moléculas de água.

A quantidade de corante liberado em acetonitrila pelo pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção e pelo método *self assembly* após o tempo de uma hora é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12. Teste de lixiviação para os pigmentos híbridos VC em álcool e acetonitrila.

Solvente	Pigmento	Quantidade de corante liberado (mg.g⁻¹)
Água	Adsorção	0,0036 (0,007%)
	<i>Self assembly</i>	0,0035 (0,001%)
Etanol P.A	Adsorção	0,0084 (0,017%)
	<i>Self assembly</i>	0,0037 (0,001%)
Acetonitrila	Adsorção	0,0113 (0,023%)
	<i>Self assembly</i>	0,0095 (0,005%)

Em todos os solventes testados o pigmento mais estável foi o preparado pelo método *self assembly*, evidenciando que a intercalação do corante favorece a maior estabilidade do pigmento.

4.2.5 Comparação entre os solventes utilizados e a estabilidade dos pigmentos híbridos VC

a) Pigmento híbrido VC preparado por adsorção e *self assembly*

Com respeito à configuração dos corantes nos LDH, os átomos de carbono dos mesmos em posição α e β relativamente ao grupo azo são os que interagem com os cristais da superfície externa das camadas do LDH. Dois tipos de interação podem ser descritos: i) o primeiro ocorre entre os hidrogênios ligados ao anel aromático dos corantes aniônicos com o par de elétrons livre dos átomos de oxigênios da camada

tipo brucita; ii) o segundo ocorre entre o átomo de nitrogênio do grupo azo e os íons alumínio⁴. Esta atração eletrostática entre nuvem de elétrons e núcleos atômicos confere uma alta afinidade às moléculas do corante vermelho congo à estrutura do MgAl-LDH. Além dessas interações, corantes interagem também com os LDHs através dos grupos sulfônicos. Os três oxigênios deste grupo realizam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas superficiais da camada do LDH.

O teste de estabilidade frente a solventes de diferentes polaridades tem por objetivo verificar o quão é estável a interação eletrostática do corante vermelho congo com a estrutura do MgAl-LDH. A polaridade dos solventes utilizados é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13. Momento dipolar dos solventes utilizados no teste de estabilidade⁶⁹

Solvente	Momento dipolar (D)
Água (H ₂ O)	1,89
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	1,69
Acetonitrila (H ₃ C–CN)	3,87

O pigmento híbrido VC preparado pelo método da adsorção apresentou maior estabilidade quando o solvente utilizado foi água em pH próximo ao neutro (pH = 7,6). Nessas condições a interação eletrostática corante – MgAl-LDH foi maior que a interação do corante pelas moléculas da água. Pode-se dizer que é menos favorável energeticamente as moléculas do corante deixarem a estrutura do MgAl-LDH e substituir moléculas de água no solvente visto que, as moléculas do solvente se atraem mais fortemente do que às moléculas do corante.

A água, portanto, deve possuir um tipo de interação diferenciado. O que acontece é que os hidrogênios ligados ao oxigênio é que formam o lado "positivo" do dipolo permanente desta molécula. O átomo de hidrogênio é formado por apenas um próton e um elétron. Como o elétron é fortemente atraído pelo oxigênio, na água,

este próton encontra-se desprotegido. A água possui, então, um dipolo bastante forte, com uma das cargas (positiva) bastante localizada. Este próton pode interagir com as regiões negativas (o oxigênio) de outras moléculas de água, resultando em uma forte rede de ligações intermoleculares. Esta interação é chamada de ligação de hidrogênio, e ocorre entre átomos de hidrogênio ligados a elementos como o oxigênio, flúor ou nitrogênio, com átomos de O, N ou F de outras moléculas. Esta interação é a mais intensa de todas as forças intermoleculares⁷⁰. Além disso, as moléculas do corante vermelho congo e as moléculas da água têm estruturas que são bastante diferentes, contribuindo para uma menor afinidade quando comparado com os outros solventes.

Quando o solvente utilizado foi o etanol, a estabilidade do pigmento híbrido VC foi menor que aquela quando o solvente foi a água. Embora o etanol apresente uma polaridade um pouco menor que a água ($D_{\text{etanol}} = 1,69$) e suas moléculas também interajam por ligações de hidrogênio, as semelhanças entre as moléculas do corante e do etanol são maiores que às da água, contribuindo para uma maior afinidade.

Quando o solvente utilizado foi a acetonitrila, a estabilidade do pigmento híbrido VC foi ainda menor quando comparada com os outros solventes. A acetonitrila é o solvente, dos utilizados, com maior polaridade ($D_{\text{acetonitrila}} = 3,87$). Contudo, neste solvente, suas moléculas não interagem por ligações de hidrogênio, ligações estas que são as mais intensas de todas as forças intermoleculares. Então, pode-se dizer que as interações entre as moléculas do corante e da acetonitrila são mais fortes que aquelas das moléculas do corante e as moléculas dos outros solventes (água e etanol).

4.3 Pigmentos preparados a partir do corante Negro de eriocromo T (NE)

4.3.1 Adsorção do corante negro de eriocromo T sobre MgAl-LDH

Figura 27 apresenta a relação entre a concentração da solução de negro de eriocromo T e a absorvância (curva analítica).

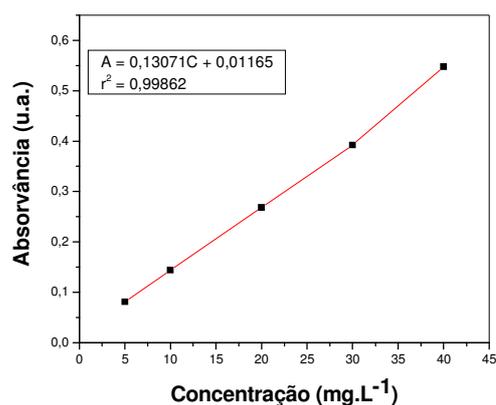


Figura 27. Curva analítica da solução de Negro de eriocromo T.

O espectro do corante Negro de eriocromo T na região do UV-visível é apresentado Figura 28. A solução do corante negro de eriocromo T é azul ciano em pH alcalino devido a deprotonação do grupo hidroxila, sendo que esta absorve na região do amarelo (absorção máxima em 545 nm na faixa de 190 – 1100 nm).

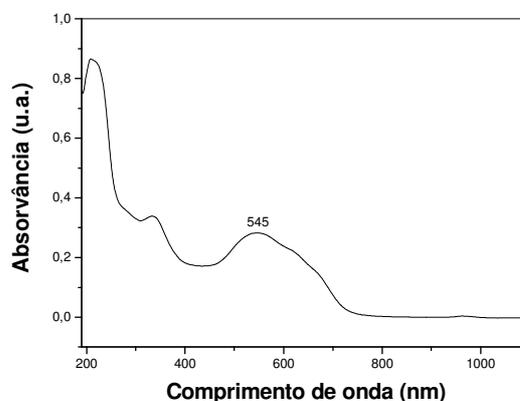


Figura 28. Espectro na região do UV-Visível do corante negro de eriocromo T.

Os resultados de quantidade adsorvida versus tempo são apresentados na Figura 29. A adsorção do negro de eriocromo T alcança o equilíbrio depois de 180 minutos de contato da solução com o MgAl-LDH. Depois desse intervalo de tempo a quantidade de negro de eriocromo T adsorvida mantém-se constante, como mostra a Figura 29. Na condição de equilíbrio, o negro de eriocromo T foi adsorvido quantitativamente pelo hidróxido duplo lamelar.

A porcentagem de negro de eriocromo T adsorvido pelo MgAl-LDH variou de 93% no tempo $t = 1$ min para 98,3% no tempo $t = 180$ min, tempo em que o equilíbrio de adsorção é alcançado. Na condição de equilíbrio, o negro de eriocromo T foi adsorvido quantitativamente pelo hidróxido duplo lamelar.

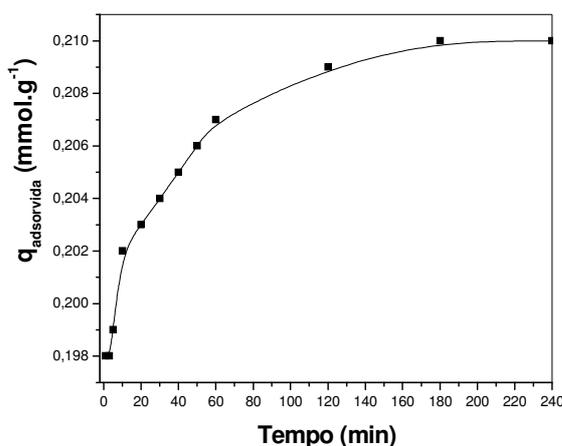


Figura 29. Efeito do tempo de contato na adsorção do negro de eriocromo T em MgAl-LDH ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=11$, $m_{\text{MgAl-LDH}}=500\text{mg}$).

As fotos da matriz MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos preparados por adsorção são apresentadas na Figura 30. Semelhante às moléculas do corante vermelho congo, as moléculas do corante negro de eriocromo T também interagem fortemente com a superfície externa do LDH, compensando suas cargas residuais e mantendo-se adsorvidas na estrutura do mesmo. Através dos átomos de oxigênio do

grupo sulfonato do corante, a adsorção na superfície externa do LDH ocorre devido às ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas superficiais.

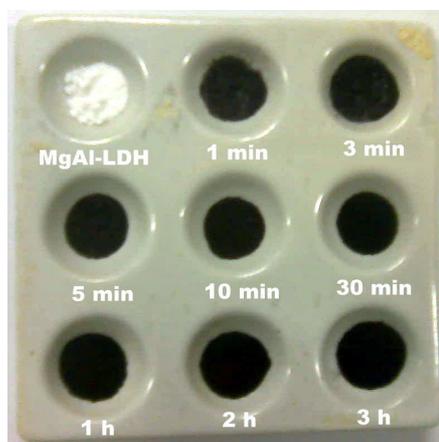


Figura 30. Fotos da matriz MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos preparados por adsorção.

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS NE- LDH

a) Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos são apresentados na Figura 31.

O espaçamento basal foi calculado para as amostras de MgAl-LDH e para os pigmentos híbridos a partir do pico de difração d_{003} e os resultados são apresentados na Tabela 14. Semelhante ao corante vermelho congo, o corante negro de eriocromo T não é intercalado na região interlamelar do MgAl-LDH. Sabe-se que a constante de equilíbrio para a reação de troca iônica aumenta com a diminuição do raio da espécie intercalada e aumento da densidade de carga. Deve-se salientar que a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado.

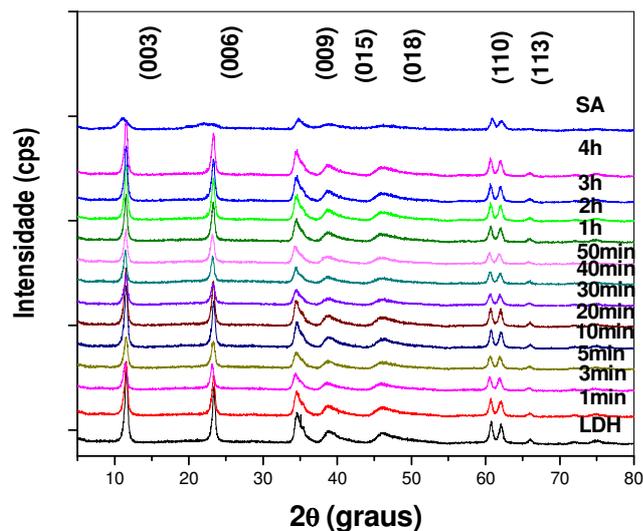


Figura 31. Difratoogramas de raios-X dos MgAl-LDH e pigmentos híbridos NE (adsorção e *self assembly*). SA indica a amostra preparada por *self assembly*.

A alta seletividade dos íons carbonato para ocupar os espaços interlamelares dos LDHs dificulta sua substituição por outros ânions, como revela os difratogramas de raios-X. Diferenças pouco significativas são observadas no espaçamento basal entre as amostras MgAl-LDH e os pigmentos híbridos preparados por adsorção com o corante negro de eriocromo T. Estas diferenças podem ser atribuídas a quantidade de água presente na região interlamelar dos pigmentos. A quantidade de água presente nas galerias da região interlamelar depende do procedimento de secagem. A amostra MgAl-LDH foi seca em estufa a 95°C, já os pigmentos foram secas em dessecador a temperatura ambiente²⁸.

O pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly*, assim como o pigmento preparado com o corante vermelho congo, apresenta um valor maior do espaçamento basal quando comparado com MgAl-LDH, representado pelo pico d_{003} . Pode-se atribuir esse valor maior do espaçamento basal à intercalação de quantidade significativa de moléculas de negro de eriocromo T na região interlamelar do MgAl-LDH. Assim como no pigmento híbrido preparado com o corante vermelho

congo, o pigmento preparado com o corante negro de eriocromo T apresenta uma possibilidade de arranjo das moléculas intercaladas. Essa possibilidade foi baseada também na composição química e na distância interlamelar da estrutura hidrotalcita, considerando as dimensões de van der Waals das moléculas do corante e assumindo que a estrutura lamelar não foi modificada durante a intercalação. Considerando a geometria tetraédrica do grupo terminal SO_3^- , no qual os átomos de oxigênio estão situados na superfície da camada num plano paralelo ao plano das camadas da estrutura hidrotalcita, a ligação S – C do corante pode ser perpendicular à camada da estrutura hidrotalcita. As moléculas do corante negro de eriocromo T, através dos seus grupos NO_2 e SO_3^- interagem fortemente por ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da camada da estrutura hidrotalcita^{36,65}.

Tabela 14. Espaçamento basal calculado com base no pico de difração d_{003} para as amostras de pigmentos híbridos e MgAl-LDH.

Amostra	Espaçamento basal (Å)
MgAl-LDH	7,64
LDH-NE-SA	8,25
LDH-NE-1min	7,64
LDH-NE-3min	7,75
LDH-NE-5min	7,79
LDH-NE-10min	7,80
LDH-NE-20min	7,80
LDH-NE-30min	7,80
LDH-NE-40min	7,80
LDH-NE-50min	7,77
LDH-NE-1hora	7,62
LDH-NE-2horas	7,65
LDH-NE-3horas	7,69
LDH-NE-4horas	7,64



Figura 32. Pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly*.

Assim como o pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* com o corante vermelho congo, o pigmento preparado com o corante negro de eriocromo T (Figura 32) apresentou uma cristalinidade menor que as dos MgAl-LDH. Semelhantemente, como os pigmentos preparados pelo método de adsorção com o corante vermelho congo, os pigmentos preparados pelo método referido com o corante negro de eriocromo T mantiveram a cristalinidade do seu precursor, o MgAl-LDH.

b) Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier- (FTIR)

A Figura 33 apresenta os espectros de FTIR para o MgAl-LDH e para os pigmentos híbridos preparado pelos métodos da adsorção e *self assembly*.

O espectro do negro de eriocromo T observado na Figura 33 apresenta uma banda larga em 3454 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída à ligação O-H das moléculas de água que se encontram adsorvidas fisicamente na estrutura do corante. Em 1124 cm^{-1} é observada uma banda que pode ser atribuída à vibração do grupo C-N. Na região de $1054 - 762\text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas que podem ser

atribuídas aos grupos sulfônicos presente na molécula do negro de eriocromo T⁶⁶. Bandas referentes a vibrações de deformação axial de N = O nos nitro-alcanos são observadas próximas a 1550 e 1372 cm^{-1} . A existência de conjugação abaixa a frequência de ambas as bandas, levando as absorções para 1550 – 1500 cm^{-1} e 1360 – 1290 cm^{-1} . A presença de grupos eletronegativos ligados ao carbono α de um nitrocomposto aumenta a frequência da banda assimétrica e reduz a frequência da banda simétrica⁶⁷.

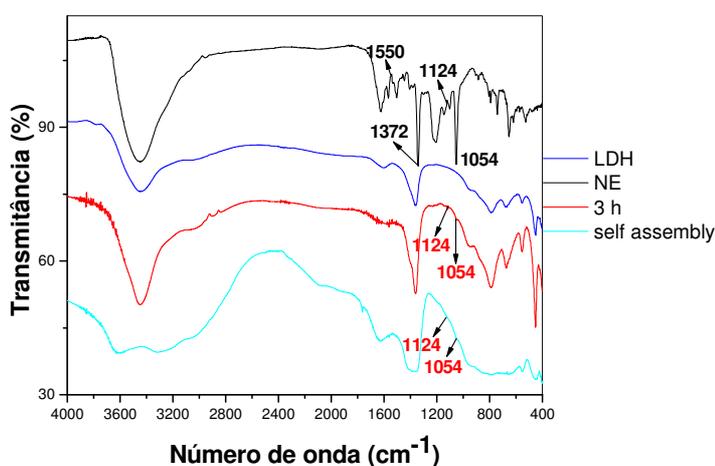


Figura 33. Espectros FTIR do negro de eriocromo T, MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos obtidos por adsorção (3 horas) e *self assembly*.

Os pigmentos preparados por adsorção e pelo método *self assembly*, semelhantemente ao pigmento preparado com o corante vermelho congo, apresentam uma banda de baixa intensidade na região de 1054 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída aos grupos sulfônico das moléculas de negro de eriocromo T que se encontram na estrutura dos LDHs⁶⁶.

Semelhantemente ao corante vermelho congo e seus pigmentos preparados pelo método de adsorção (1 hora) e *self assembly*, o corante negro de eriocromo T e os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* foram submetidos a tratamento isotérmico nas temperaturas de 50°C, 100°C e 150°C e

posteriormente submetidos à análise de espectroscopia na região do infra-vermelho. A estrutura do corante negro de eriocromo T, assim como o vermelho congo, permanece inalterada após o tratamento isotérmico. Nessas temperaturas não ocorre degradação do mesmo. As bandas referentes aos grupos funcionais do corante permanecem inalteradas após o tratamento isotérmico (As bandas atribuídas aos grupos sulfônicos, 1054 cm^{-1}).

A estrutura do pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* permanece inalterada também visto que, nessas temperaturas não ocorre colapso da estrutura hidrotalcita. Os espectros de FTIR apresentam uma banda de menor intensidade na região próxima a 3000 cm^{-1} , região essa que é atribuída à ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o ânion interlamelar. Os espectros do corante negro de eriocromo T e dos pigmentos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* são apresentados na Figura 34.

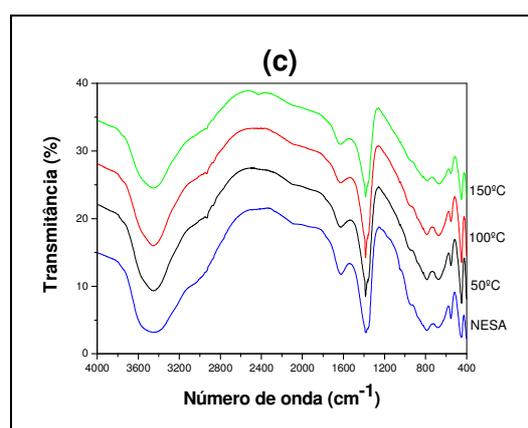
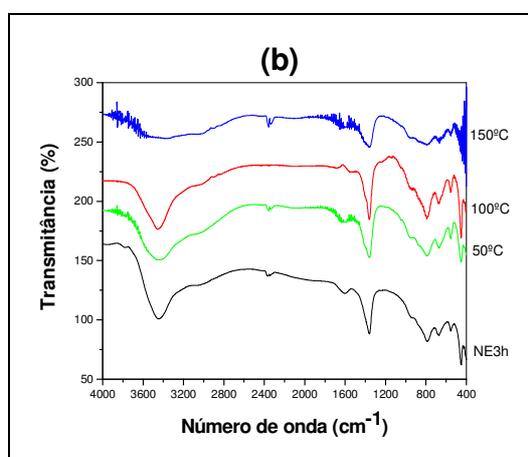
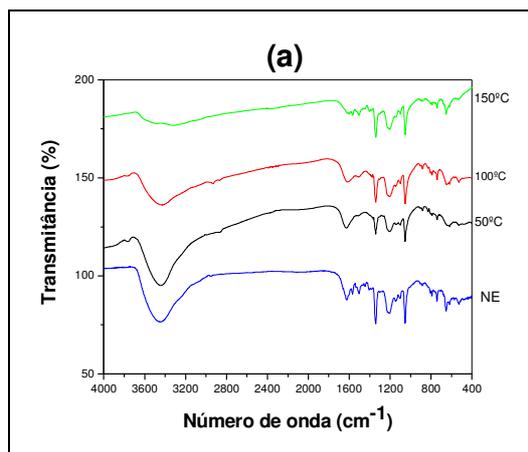


Figura 34. Espectros de FTIR do (a) negro de eriocromo T e dos pigmentos híbridos NE preparados pelos métodos da (b) adsorção e (c) *self assembly* a partir do negro de eriocromo T após tratamento isotérmico de 50°C, 100°C e 150°C.

c) Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) do MgAl-LDH e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* são apresentadas na Figura 35.

A curva DTG para o corante negro de eriocromo T exibe cinco estágios de perda de massa que ocorrem em temperaturas máximas de 42, 292, 417, 746 e 929°C e dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* com seus respectivos máximos de temperaturas e suas respectivas perdas de massa (Tabela 15).

O pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* apresenta curvas de DTG alteradas na região de baixa temperatura ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Abaixo dessa temperatura observa-se perda de água fisissorvida em quantidade muito maior que a retida pelo MgAl-LDH, indicando que a natureza aniônica do corante contribui para a hidrofiliabilidade do pigmento resultante, assim como o pigmento preparado com o corante vermelho congo.

Na região entre 100 e 269°C, observam-se dois picos na curva TG, provavelmente devido à perda de água interlamelar. O pico em baixa temperatura (128°C) pode referir-se à água associada ao corante intercalado, enquanto o pico em alta temperatura (228°C) é idêntico àquele observado para o MgAl-LDH.

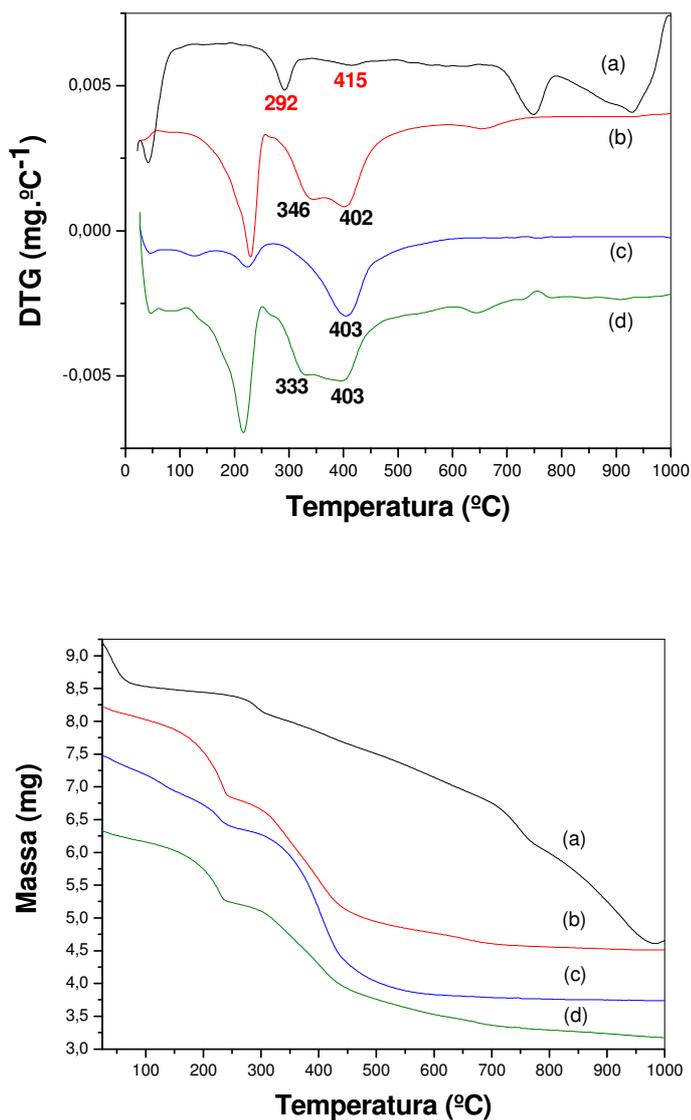


Figura 35. Termogravimetria derivativa e Termogravimetria. (a) corante negro de riocromo T; (b) hidrotalcita MgAl-LDH; (c) *self-assembly*; (d) adsorção.

As temperaturas referentes à decomposição da matéria orgânica estão deslocadas para valores superiores, sugerindo que a interação com a estrutura inorgânica do LDH aumenta a estabilidade térmica do corante em ambos os pigmentos.

Tabela 15. Perdas de massa do negro de eriocromo T dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* com seus respectivos máximos de temperatura.

Amostra	Temperaturas máximas de perda de massa (°C)	Perda de massa (%)	Atrinições
Corante negro de eriocromo T	292 e 417	20,8	Decomposição da matéria orgânica.
Pigmento (adsorção)	—	—	—
Pigmento (<i>self assembly</i>)	—	—	—

d) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* são apresentadas na Figura 35.

A morfologia do pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção (Figuras 36a e 36b) revela um aspecto semelhante à matriz MgAl-LDH, apresentando estrutura típica de LDH^{5,32}. As figuras 33(c) e (d) apresentam a morfologia do pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* obtidas pela análise de MEV. A estrutura lamelar da matriz MgAl-LDH é mantida, assim como nos pigmentos preparados com o corante vermelho congo, visto que, a observação de picos basais mostra que os cristais estão orientados segundo uma direção preferencial, como esperado para cristais lamelares, como fora apresentado nos difratogramas de raios X⁶⁸.

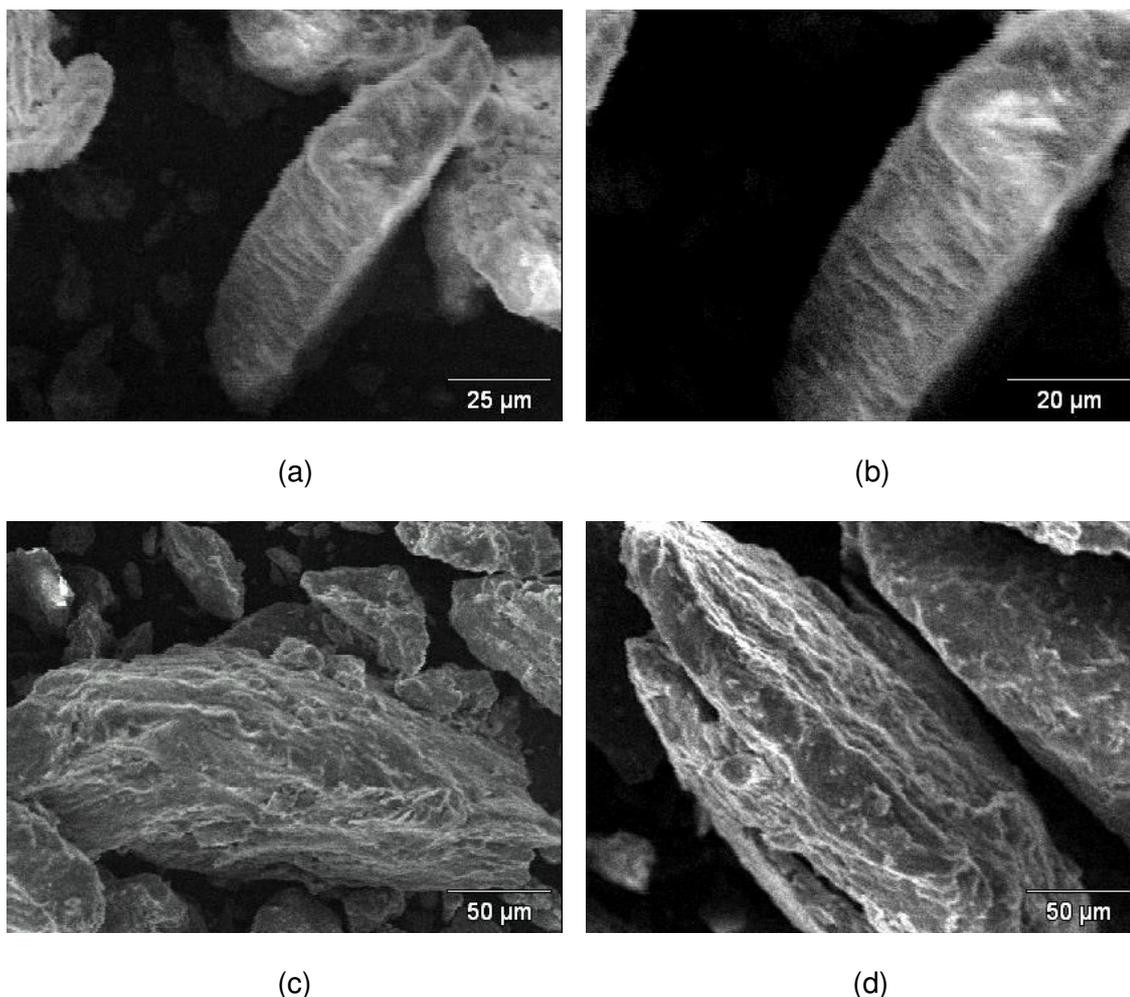


Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos híbridos preparados a partir do corante negro de eriocromo T pelos métodos da adsorção: (a) 1000X; (b) 1500X e *self assembly*: (c) 500X; (d) 500X.

4.3.3 Testes de estabilidade térmica do pigmento NE - LDH

O corante negro de eriocromo T e as amostras preparadas pelo método da adsorção e *self assembly* foram analisados por termogravimetria isotérmica nas temperaturas de 50, 100 e 150°C durante 5 horas (18000 segundos), nas mesmas condições que foram submetidas as amostras com o corante vermelho congo. Quando submetido à análise termogravimétrica a temperatura constante de 50, 100 e 150°C, o corante negro de eriocromo T apresenta perdas de 5,1%, 8,0% e 12,1%

de massa. Essas perdas são atribuídas à remoção de água fisissorvida na estrutura do corante, não havendo decomposição na estrutura orgânica do mesmo.

O pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* apresenta perdas de massa de 6,1%, 10,9% e 12,1% respectivamente.

Essas perdas também podem ser atribuídas à remoção de água fisissorvida na estrutura do pigmento. A estrutura do pigmento permanece inalterada visto que nessas temperaturas não ocorre colapso da estrutura hidrotalcita.

O pigmento preparado pelo método de adsorção apresentou perdas de massa de 1,1%, 2,46% e 9,27%.

Essas perdas de massa também podem ser atribuídas à remoção de água fisissorvida na superfície do pigmento. Nas temperaturas de tratamento, os pigmentos mantêm sua estrutura sem haver decomposição da estrutura hidrotalcita (Tabela 16).

Tabela 16. Perdas de massa (%) pós tratamentos isotérmicos para o corante negro de eriocromo T e para os pigmentos híbridos preparados pelos métodos da adsorção e *self assembly* nas temperaturas de 50, 100 e 150°C.

Temperatura (°C)	Negro de eriocromo T (%)	<i>Self assembly</i>	Adsorção
50	5,1	6,1	1,1
100	8,0	10,9	2,46
150	12,1	12,1	9,27

4.3.4 Teste de lixiviação do pigmento NE-LDH

a) Solvente: Água (H₂O)

A quantidade de corante liberado em água destilada pelo pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção após o tempo de uma hora em contato com o

solvente é apresentada na Tabela 17. Foram utilizados 50 mg de pigmento em 100 mL de solvente.

A análise dos dados mostra que a quantidade de corante liberado aumenta gradativamente com o aumento de pH de 0,0098 mg.g⁻¹, o que corresponde a 0,019% em pH 4,0 para 0,0126 mg.g⁻¹, correspondendo a 0,026% em pH 7,6. Com o aumento de pH para 9,0 a quantidade de corante liberado volta a aumentar para 0,0368 mg.g⁻¹, 0,074%. A partir desses resultados pode-se dizer que as condições de maior estabilidade para os pigmentos preparados pelo método da adsorção são condições de pH levemente ácido.

Em pH ácido, a interação do íon H⁺ com o negro de eriocromo T leva à protonação do grupo azo (-N=N-), tornando o corante um composto neutro e de elevado caráter hidrofóbico, aumentando a estabilidade do pigmento híbrido sob essas condições⁷¹. Em pH básico a estabilidade dos pigmentos é comprometida pela maior concentração de íons hidroxila, pois estes apresentam maior afinidade com a estrutura da hidrotalcita. Os grupos hidroxila são deprotonados em pH básico.

Os pigmentos preparados pelo método *self assembly* apresentaram comportamento diferentes àqueles preparados pelo método da adsorção (Tabela 17).

A análise dos dados revela que o pigmento híbrido preparado pelo método *self assembly* apresenta certa estabilidade na faixa de pH estudada, sendo levemente mais estável em condições ácidas assim como o pigmento preparado pelo método da adsorção.

Tabela 17. Teste de lixiviação em água para o pigmento híbrido NE preparado pelo método da adsorção.

Pigmento	pH (água destilada)	Quantidade de corante liberado (mg.g⁻¹)
Adsorção	4,0	0,0098 (0,019%)
	7,6	0,0126 (0,026%)
	9,0	0,0368 (0,074%)
<i>Self assembly</i>	4,6	0,0056 (0,003%)
	7,6	0,0074 (0,004%)
	9,0	0,0069 (0,003%)

b) Solventes Etanol (H₃C – CH₂OH) e Acetonitrila (H₃C – CN)

A quantidade de corante liberado em etanol pelo pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção e o preparado pelo método *self assembly* após o tempo de uma hora em contato com o solvente é apresentada na Tabela 18.

Ambos os pigmentos (*adsorção* e *self assembly*) apresentaram-se mais estáveis quando o solvente foi a água em pH ácido. Pode-se atribuir essa estabilidade ao fato das interações entre as moléculas do corante com a estrutura do MgAl-LDH tornarem-se mais fracas à medida que o pH do solvente aumenta. O pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção apresenta uma estabilidade em etanol próxima àquela em água em condições próxima a pH neutro. Deve-se lembrar que em condições levemente ácidas o corante negro de eriocromo T tem uma afinidade maior à estrutura do MgAl-LDH. Conseqüentemente, à medida que as condições tornam-se menos ácidas, a estabilidade da interação corante – MgAl-LDH torna-se menor. Como o etanol é um ácido mais fraco que a água, suas soluções apresentarão concentrações menores de íons H⁺ favorecendo a interação etanol – corante e diminuindo a estabilidade do pigmento neste solvente.

A quantidade de corante liberado em acetonitrila pelo pigmento híbrido preparado pelo método da adsorção e pelo método *self assembly* após o tempo de uma hora em contato com o solvente é apresentada na Tabela 18.

Tabela 18. Teste de lixiviação para os pigmentos híbridos NE em álcool e acetonitrila.

Solvente	Pigmento	Quantidade de corante liberado (mg.g⁻¹)
Água (H ₂ O)	Adsorção	0,0098 (0,019%)
	<i>Self assembly</i>	0,0056 (0,003%)
Etanol P.A	Adsorção	0,0109 (0,022%)
	<i>Self assembly</i>	0,0069 (0,003%)
Acetonitrila P.A	Adsorção	0,0119 (0,024%)
	<i>Self assembly</i>	0,0120 (0,006%)

Semelhante aos pigmentos preparados com o corante vermelho congo, em todos os solventes testados o pigmento mais estável também foi o preparado pelo método *self assembly*, evidenciando que a intercalação do corante favorece a maior estabilidade do pigmento.

4.3.5 Comparação entre os solventes utilizados e a estabilidade dos pigmentos híbridos NE

É sabido que os corantes azo interagem com os LDH através dos átomos de carbono em posição α e β relativamente ao grupo azo com a superfície externa das camadas do LDH. Estes interagem através dos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos dos corantes aniônicos com o par de elétrons livre dos átomos de oxigênios da camada tipo brucita e com o átomo de nitrogênio do grupo azo e os íons alumínio. Além disso, os corantes azo também interagem com os LDH por ligações de hidrogênio entre o(s) grupo(s) sulfônicos e as hidroxilas da camada gidrotalcita. Assim como fora realizado com os pigmentos preparados com o corante

vermelho congo, os pigmentos híbridos preparados com o corante negro de eriocromo T também foram submetidos a testes de estabilidade frente a solventes de diferentes polaridades.

O pigmento híbrido NE preparado pelo método da adsorção apresentou maior estabilidade quando o solvente utilizado foi a água em pH ácido (pH = 4,0). Nessas condições a interação eletrostática corante – MgAl-LDH foi maior que a interação do corante pelas moléculas da água. Pode-se dizer que é menos favorável energeticamente as moléculas do corante deixarem a estrutura do MgAl-LDH e substituir moléculas de água no solvente visto que, as moléculas do solvente se atraem mais fortemente do que às moléculas do corante, como foi observado nos pigmentos preparados a partir do vermelho congo.

Deve-se levar em consideração também as diferenças estruturais entre as moléculas do corante negro de eriocromo T e as moléculas da água. Estas diferenças estruturais contribuem para uma menor afinidade quando comparado com os outros solventes.

Quando o solvente utilizado foi o etanol, a estabilidade do pigmento híbrido NE foi menor. Deve-se lembrar que condições relativamente ácidas favorecem a estabilidade do corante na superfície do MgAl-LDH. Além disso, as semelhanças entre as moléculas do corante e do etanol são maiores que às da água, contribuindo para uma maior afinidade.

Quando o solvente utilizado foi a acetonitrila, a estabilidade do pigmento híbrido NE foi ainda menor quando comparada com os outros solventes. A acetonitrila é o solvente, dos utilizados, com maior polaridade ($D_{\text{acetonitrila}} = 3,87$). Contudo, neste solvente, suas moléculas não interagem por ligações de hidrogênio (como os solventes supracitados), ligações estas que são as mais intensas de todas as forças

intermoleculares. Então, pode-se dizer que as interações entre as moléculas do corante e da acetonitrila são mais fortes que aquelas das moléculas do corante e as moléculas dos outros solventes (água e etanol).

4.4 Comparação entre os pigmentos híbridos VC e NE

A análise dos dados de DRX mostra que os pigmentos híbridos preparados pelo método da adsorção não sofrem variações consideráveis na distância interlamelar do LDH. Isso evidencia que a incorporação dos corantes vermelho congo e negro de eriocromo T ocorre apenas na superfície externa dos cristais de LDH. Estes resultados foram corroborados pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

De fato, a distância interlamelar pode ser determinada pela presença dos grupos SO_3 . De qualquer forma, embora a configuração trans planar pareça ser a mais estável nesse ponto não é possível descartar alguma configuração da molécula calculada pelo método Hartree – Fock⁴.

Com respeito à configuração dos corantes nos LDH, foi visto que, os átomos de carbono dos mesmos em posição α e β relativamente ao grupo azo são os que interagem com os cristais da superfície externa das camadas do LDH. Dois tipos de interação podem ser descrito. O primeiro ocorre entre os hidrogênios ligados aos anéis aromáticos dos corantes aniônicos com o par de elétrons livre dos átomos de oxigênios da camada tipo brucita; o segundo ocorre entre o átomo de nitrogênio do grupo azo e os íons alumínio⁴.

A análise da estrutura dos corantes mostra que o corante vermelho congo deveria apresentar afinidade maior à estrutura do LDH que a apresentada pelo

corante negro de eriocromo T. Esse fato pode ser atribuído à estrutura química dos corantes. Na molécula de vermelho congo existem dois grupos azo. O dobro do número apresentado na molécula de negro de eriocromo T. O corante vermelho congo tem dois átomos de nitrogênio (referentes ao grupo azo) que podem interagir com os íons alumínio da camada tipo brucita conferindo uma maior estabilidade deste quando comparado com o corante negro de eriocromo T.

As moléculas dos corantes podem interagir com a estrutura do LDH através dos seus átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos. O corante vermelho congo possui seis anéis aromáticos contra quatro apresentados na estrutura do negro de eriocromo T. Mais uma vez, a molécula do corante VC apresenta mais pontos de interação que a molécula de NE. Isso explica o porquê do tempo de adsorção do VC ser menor que o do NE.

Contudo, o corante NE é mais bem estabilizado na estrutura do LDH que o corante VC. A estabilidade dos pigmentos híbridos frente ao tratamento térmico é maior quando comparado com o pigmento híbrido preparado com o corante VC.

Quando comparada a estabilidade dos pigmentos frente a solventes, o pigmento preparado pelo corante NE apresenta-se mais estável que aquele preparado pelo VC. Embora o corante VC tenha mais pontos de interação com a estrutura LDH, o corante NE, por ser uma molécula menor que aquela do corante VC, apresenta quantidade menor de pontos de ataque físicos e químicos, conferindo aos pigmentos preparados a partir deste corante que sejam mais estáveis que aqueles preparados com corante VC.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do MgAl-LDH pelo método da coprecipitação em pH constante foi viável, sendo um método seguro, reprodutível e de baixo custo, apresentando a amostra boa cristalinidade e valores de espaçamento basal e área superficial similares aos encontrados na literatura. Através da análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier- (FTIR) foi possível caracterizar todos os ânions incorporados na estrutura do material. Por análise termogravimétrica pôde-se verificar a perda de massa do MgAl-LDH, sendo esta perda condizente com valores encontrados na literatura.

Pigmentos híbridos derivados de hidróxidos duplos lamelares (LDHs) com o corante diazo vermelho congo e o corante azo negro de eriocromo T foram preparados por dois métodos diferentes: i) adsorção de uma solução de corante sobre MgAl-LDH, previamente preparado por coprecipitação em pH = 11 empregando Na₂CO₃; ii) automontagem por coprecipitação em pH = 11 dos íons Mg²⁺ e Al³⁺ com NaOH em uma solução contendo o corante (*self assembly*). A síntese dos pigmentos híbridos, assim como do MgAl-LDH, pelos métodos da adsorção e *self assembly* foi viável, sendo os métodos seguros, reprodutíveis e de baixo custo.

As análises de difração de raios X mostraram que o espaçamento basal da matriz MgAl-LDH dos pigmentos preparados por adsorção de solução de corante não sofre variação. Isto sugere que as moléculas dos corantes encontram-se altamente estabilizadas na superfície externa dos cristais de LDH. Tal estabilização é devido às interações entre os hidrogênios aromáticos e o nitrogênio do(s) grupo(s) dos corantes azo com o par Al – O da camada tipo brucita. Os pigmentos

preparados pelo método *self assembly* revelaram por análise de DRX que parte dos corantes azo encontra-se intercalada, apresentando os mesmos picos de difração d_{003} alargado e de menor intensidade, indicando ainda que estes sejam menos cristalinos que a matriz MgAl-LDH.

Através de análises termogravimétricas observou-se que as temperaturas de decomposição oxidativa dos corantes foram deslocadas para valores superiores, sugerindo que as moléculas dos corantes vermelho congo e do negro de eriocromo T são termicamente mais estáveis na estrutura do LDH.

As análises de microscopia eletrônica de varredura corroboraram os resultados de DRX, mostrando que os pigmentos preparados pelo método *self assembly* tem morfologia lamelar, típica de compostos tipo hidrotalcita. O pigmento preparado pelo método da adsorção a partir do corante negro de eriocromo t apresentou-se lamelar às análises de MEV, mostrando que a adsorção deste corante na matriz MgAl-LDH não compromete sua estrutura lamelar. Já o pigmento preparado a partir do vermelho congo não apresentou morfologia lamelar ao MEV, contudo sua estrutura lamelar foi verificada pela análise de DRX.

Quando submetidos a testes de estabilidade em solventes de diferentes polaridades, os pigmentos híbridos mostraram-se mais estáveis quando o solvente foi água. Pode-se atribuir essa estabilidade a diferenças na estrutura dos corantes com a molécula da água. Além disso, pode-se atribuir essa estabilidade dos pigmentos em água às interações intermoleculares na água serem bastante fortes, não sendo tão energeticamente favorável às moléculas dos corantes deixarem a estrutura LDH.

Esta dissertação de mestrado é uma contribuição na compreensão da estrutura de materiais híbridos (pigmentos) preparados a partir de hidróxidos duplos lamelares

(hidrotalcita) e corantes aniônicos do grupo azo (vermelho congo e negro de eriocromo T).

Os processos propostos neste trabalho, combinando a estrutura lamelar e o caráter aniônico da hidrotalcita com a hidrofiliçidade dos corantes, resultaram em compósitos estáveis onde, os corantes aniônicos estabilizados na estrutura hidrotalcita tornaram-se termicamente e quimicamente mais estáveis.

6.0 PERSPECTIVAS

A análise do comportamento dos pigmentos híbridos preparados a partir de corantes azo e hidróxidos duplos lamelares, nas condições deste trabalho, revela que este material pode despertar o interesse de pesquisadores e promover o avanço científico tecnológico. Com isso, alguns pontos podem ser explorados, como os que sugerimos a seguir:

- Potencial aplicabilidade como recobrimento ambientalmente favorável à base de óleos vegetais, silicone e esmaltes.

7.0 REFERÊNCIAS

- ¹ CRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001. 215p.
- ² SHORE, J. **Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties**. 2.ed. Manchester: Society of Dyers and Colourists, vol. 1-colorants, 2002. 451p.
- ³ GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p.71-78, 2000.
- ⁴ LAGUNA, H.; LOERA, S.; IBARRA, I, A.; LIMA, H.; VERA, M. A.; LARA, V. Azoic dyes hosted on hydrotalcite-like compounds: Non-toxic hybrid pigments. **Microporous and Mesoporous Materials** , v.98, p. 234–241, 2007.
- ⁵ HUSSEIN, M.Z.B.; ZAINAL, Z.; YAHAYA.A.H.; AZIZ, A.B.A.; Synthesis of layered organic-inorganic nanohybrid material: an organic dye, naphthol blue Black in magnesium-aluminum layered Double hydroxide inorganic lamella. **Materials Science and Engineering B88** , p. 98-102, 2002.
- ⁶ MATSUHARA, M. L.; MACHADO, L. R. G.; FERNANDES, L. C. Espectrofotometria de lentes oftálmicas orgânicas de visão simples submetidas à radiação ultravioleta A, ultravioleta B e luz visível. **Arq Bras Oftalmol**, v.67, p.571-574, 2004.
- ⁷ Disponível em <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>> Revista eletrônica do departamento de Química – UFSC. Acessado em 19/11/2008
- ⁸ IQBAL, M. **Textile dyes**. Pakistan: Rehbar publishers Karachi, 2008. 179p.
- ⁹ LEE, J. D. **Química Inorgânica: Um novo texto conciso**. 3 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1980. 507p.

¹⁰Disponível em <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp> Acesso em 19/01/2009

¹¹ ILHA, C. E. G.; Degradação de corantes e pigmentos: Utilização de processos oxidativos avançados para a degradação de quatro pigmentos monoazóicos, 2004. Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Distrito Federal.

¹² HSUEF, C.; CHEN, B. Comparative study on reaction selectivity of azo dye decolorization by *Pseudomonas luteola*. **Journal of Hazardous Materials**. V.141, p.842–849, 2007.

¹³ PARK, H.; CHOI, W. Visible light and Fe(III) – mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, p. 241 – 247, 2003.

¹⁴ YAO, H.; SUN, Y.; LIN, X.; TANG, Y.; LIU, A.; LI, G.; LI, W.; ZHANG, S. Selective determination of Epinephrine in the Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid by electrocatalytic oxidation at Poly(eriochrome Black T) film-modified Glassy Carbon electrode. *Analytical Sciences*, v. 23, June 2007.

¹⁵ Sounding out Congo Red - Ultrasound can drain the color from toxic dyes - www.eurekalert.org. Acessado em 02/05/2009.

¹⁶ SISMANGLU, T.; PURA, S.; BASTUG, A. S. Binary and ternary metal complexes of Congo red with amino acids. **Dyes and Pigments**, v. 70, p.136 – 142, 2006.

¹⁷ BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: projeto, produção e aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, Vol.3 p.13-17 Julho/Dezembro, 1998.

-
- ¹⁸ PALMER, S.J.; FROST, R, L.; NGUYEN, T. Thermal decomposition of hydrotalcite whit molybdate and vanadate anions in the interlayer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 92, p.879–886, 2008.
- ¹⁹ CAVINI,F.;TRIFIRÒ, F.;VACCARI,A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis today**, v.11,p.173-291,1991.
- ²⁰ OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite particles. *Langmuir*, V. 18,p. 4240-4242, 2002.
- ²¹ TICHIT, D.; LHOUTY, M. H.; GUIDA, A.; CHICHE, B, H. ; FIGUERAS, F. ; AUROUX, A. ; BARTALINI, D. ; GARRONE, E. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcite. **Journal of catalysis**, v. 151, p. 50-59, 1995
- ²² VALENTE, J. S.; FIGUEIRAS, F.; GRAVELLE, M.; KUMBHAR, P.; LOPEZ, J.; BESSE, J-P. basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of catalysis**, v.189, p. 370-381, 2000.
- ²³ NAVARRETE, M.E.C.; SPRUNG, R. Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al/Cr. **XXI Congresso Interamericano de Ingeniería Química**,Vol. 1, pp.1-10, Lima, Peru, 2005.
- ²⁴ CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, V. 21, Número 3, p. 300 – 311 Maio/Junho 1998.
- ²⁵ CARPENTIER, J.; LAMONIER, J.F.; SIFFERT, S.; ZHILINSKAYA, E.A.; ABOUKAIS. Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. **Applied Catalysis A: General**, V.234, p. 91–101, 2002.

-
- ²⁶ SHU, X.; ZHANG, W.; HE, J.; GAO, F.; ZHU, Y. Formation of Ni–Ti-layered double hydroxides using homogeneous precipitation method. **Solid State Sciences**, v.8, p.634–639, 2006.
- ²⁷ SIDERIS, P.J.; Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy. **Science**, v.321, 113, 2008.
- ²⁸ ALMEIDA, M.A.O. Síntese, caracterização e avaliação catalítica de hidróxidos duplos lamelares (LDHs) contendo metais de transição na redução de NO com CO, 2008. Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- ²⁹ CONSTANTINO, V.R.L.; PINNAVAIA, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 883 – 892, 1995.
- ³⁰ VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v.14, p.161 – 198, 1999.
- ³¹ JOSÉ, N. M.; PRADO, L.A.S.A.; Materiais híbridos orgânico- inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v.28, nº2, p.281-288, 2005.
- ³² HUSSEIN, M. Z.; YAHAYA, A. H.; SHAMSUL, M.; SALLEH, H. M.; YAP. T.; KIU, J. Acid fuchisin-interleaved Mg-Al-layered double hydroxide for the formation of an organic-inorganic hybrid nanocomposite. **Materials Letters**, v.58, p.329-332, 2004.
- ³³ SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids, Pure and Applied Chemistry. VI.67, p.1965-1970, 1995.
- ³⁴ SCHUBERT, U.; HÜSING, N.; LORENZ, A. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel. **Chemistry of materials**, v.7, p. 2010-2027, 1995.

-
- ³⁵ HUSSEIN, M. Z.; YAHAYA, A.H.; PING, L. M. Dye-intercalated nanocomposite: Evan's Blue in the lamella of Mg-Al-layered double hydroxide. **Dyes and Pigments**, v.63, p.135, 2004.
- ³⁶ GUO, S.; EVANS, D. G.; LI, D. Preparation of C.I. Pigment 52:1 anion-pillared layered double hydroxide and the thermo – and photostability of the resulting intercalated material. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, p. 1002 – 1006, 2006.
- ³⁷ HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. ; O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, p.171-180, 1995.
- ³⁸ JESIONOWSKI, T.; BINKOWSKI, S.; KRYSZTAFKIEWICZ, A. Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route. **Dyes and Pigments**, v.65, p. 267e279, 2005.
- ³⁹ HOFFMAN, H. S. Materiais híbridos à base de sílica contendo corantes fluorescentes derivados de benzimidazóis. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- ⁴⁰ HOFACKER, S.; SCHOTTNER, G. Hybrid pigments via Sol-Gel Processing. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.13, p. 479-484, 1998.
- ⁴¹ KAUL, B. L.; PIASTRA, B.; PLUG, C.; STEFFANUT, P.; BORN, R. Hybrid pigments. **United States Patent**, n. 6,482,817 B1, 2002.

-
- ⁴² ANDERSSON, N.; ALBERIUS, P.; ORTEGREN, J.; LINDGREN, M.; BERGSTROM, L. Photochromic mesostructured silica pigments dispersed in latex films. **Journal Materials Chemistry**, v. 15, p. 3507-3513, 2005.
- ⁴³ CONSTANTINO, U.; COLETTI, N.; NOCCHETTI, M. Anion Exchange of methyl Orange into Zn-Al synthetic hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained. **Langmuir**, v.15, p. 4454-4460, 1999.
- ⁴⁴ KOVANDA, F.S.; JIRAŤOVŤA.; RYMEŤS, J.; KOLOUŤSEK, D. Characterization of activated CurMgAl hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 71-80, 2001.
- ⁴⁵ BAGHA, A.L.T.; BAHRAMI, H.; MOVASSAGH, B.; ARAMI, M.; MENGER, F.M. Interactions of gemini cationic surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effects on dyeability of cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v.72, p.331-338, 2007.
- ⁴⁶ LANGER, I.; ATASSI, G.; ROBBERECHT, P.; RĚSIBOIS, A. Eriochrome Black T inhibits endothelial cell growth through S-phase blockade. **European Journal of Pharmacology**, v.399, p. 85–90, 2000.
- ⁴⁷ KISHORE, D.; RODRIGUES, A. E. Liquid phase catalytic oxidation of isophorone with tert-butylhydroperoxide over Cu/Co/Fe–MgAl ternary hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, V.345, p.104–111, 2008.
- ⁴⁸ ANGELESCU, E.; PAVEL, O.D.; BĚRJEAGA, R.; FLOREA, M.;ZAVOIANU, R. The impact of the “memory effect” on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation. **Applied Catalysis A: General**, v.341, p.50–57, 2008.

-
- ⁴⁹ WINTER, F.; WOLTERS, M.; DILLEN, A. J.; JONG, K. P. A hydrotalcite-based catalyst system for the single-stage liquid-phase synthesis of MIBK. **Applied Catalysis A: General**, v.307, p. 231–238, 2006.
- ⁵⁰ ZHU, K.; LIU, C.; YE, X.; WU, Y. Catalysis of hydrotalcite-like compounds in liquidphase oxidation: (I) phenol hydroxylation. **Applied Catalysis A: General**, v.168, p.365±372,1998.
- ⁵¹ LABAJOS, F.M.; RIVES, V. Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds. **Inorganic Chemistry**, v.35, p.5313-5318,1995.
- ⁵² KUS'TROWSKI, P.; SULKOWSKA, D.; CHMIELARZ, LUCJAN, LASOCHA, A. R.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.78, p.11-22, 2004.
- ⁵³ HUSSEIN,M.Z.;ZAINAL,Z.;YAHAYA,A.H.;AZIZ,A.B.A. Synthesis of layered organic – inorganic nanohybrid material: an organic dye, naphtol blue black in magnesium – aluminum layered double hydroxide inorganic lamella. **Materials Science and Engineering**, v.BB8, p. 98 – 102, 2002.
- ⁵⁴ RODRIGUES, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- ⁵⁵ FERREIRA, O. P. Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- ⁵⁶ ARAÚJO, M.C. Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de campinas, Campinas, 2003.

-
- ⁵⁷ FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- ⁵⁸ SHU, X.; ZAHNG, W.; HE, J.; GAO, F.; ZHU, Y. Formation of Ni–Ti-layered double hydroxides using homogeneous precipitation method. *Solid State Sciences*, V.8, p. 634–639, 2006.
- ⁵⁹ KIRM, I.; MEDINA, F.; RODRIGUEZ, X.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; SUIEIRAS, J. Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 175–185, 2004.
- ⁶⁰ SILVA, M.L.M.C.; OLIVEIRA, S.M.B.; BENIQUE, M.E.C. Caracterização da piroaurita do maciço máfico-ultramáfico do vermelho –serra dos Carajás, PA. *Geochimica Brasiliensis*, v.11, p.87-97, 1997.
- ⁶¹ ZAGGOUT, F. R.; ASHGAR, N. M.; ZOURAB, S. M.; NAHHAL, I. M.; MOTAWEH, H. Encapsulation of methyl orange pH-indicator into a sol-gel matrix. **Materials Letters**, v.59, p.2928 – 2931, 2005.
- ⁶² IMMICH, A.P.S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- ⁶³ SOARES, J.L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- ⁶⁴ ORTHMAN, J.; ZHU, H.Y.; LU, G.Q. Use of anion clay hidrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v.31, p.53 – 59, 2003.

-
- ⁶⁵ MELÁNOVÁ, K.; BENES, L.; ZIMA, V.; AVOBODA, J. Intercalation of dyes containing SO₃H groups into Zn – Al Layered double hydroxide. **Journal of inclusion phenomena and macrocyclic**, v. 51, p. 97-101, 2005.
- ⁶⁶ YERMIYAHU, A.; LANDAU, A.; ZABAN, A.; LAPIDES, I. YARIV, S. Monoionic montmorillonites treated with congo red differential thermal analysis study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 72, p. 431- 441, 2003.
- ⁶⁷ SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Spectrometric identification of organic compounds, Jhon Wley e Son, Inc, 2005.
- ⁶⁸ MIKOWSKI, A.; SOARES, P.; WYPYCH, F.; LEPIENSK, M. Propriedades mecânicas e processos de fraturas superficiais de minerais anisotrópicos usados na indústria de cerâmicas. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Anais do CBECIMAT 2006, 2006. p. 1518-1529.
- ⁶⁹ DEAN, J.A. **Lange's handbook of chemistry**. 5^a ed. Knoxville: McGRAW-HILL, INC, 1999. 1291p.
- ⁷⁰ Revista eletrônica do departamento de Química da UFSC, Especiais Forças intermoleculares.http://www.qmc.ufsc.br/quimica/pages/especiais/revista_especiais_forcas_intermoleculares.html. Acessado em 23/08/2009.
- ⁷¹ BAHIA, R.M; CASSELA, R.J. Estudo da remoção do negro de eriocromo T (NET) em meio aquoso empregando espumas de poliuretano. In: **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Analítica**, 2009, Fortaleza. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2009.