



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JOSÉ ÂNGELO NETO

**REGIME DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM HDL VIA SIMULAÇÃO
MOLECULAR**

FORTALEZA
2018

JOSÉ ÂNGELO NETO

REGIME DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM HDL VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio
Pereira de Lucena

FORTALEZA
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Â593r Ângelo Neto, José.
Regime de adsorção de corantes em HDL via simulação molecular / José Ângelo Neto. – 2018.
62 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

1. Adsorção. 2. Corantes. 3. Hidrotalcita. 4. Simulação Molecular. I. Título.

CDD 660

JOSÉ ÂNGELO NETO

REGIME DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM HDL VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em 19/06/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. MSc. Pedro Felipe Gadelha Silvino
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre ao meu lado.

À minha família, em especial minha mãe, Maria Cláudia, pelo apoio incondicional e paciência durante todos esses anos.

Ao meu orientador, professor Mardônio, pela confiança depositada e pelos ensinamentos ao longo desses anos.

Aos professores do departamento, que me fizeram ser apaixonado pelo curso que escolhi e puderam contribuir para minha formação acadêmica. Em especial a professora Valderez, que me orientou durante a disciplina de estágio supervisionado.

Aos meus amigos de curso, que sempre estiveram comigo durante muitos momentos da minha formação.

Aos amigos de laboratório, Mayara, Rafael, Leon, Paulo, Hugo, Victor e, em especial, Daniel, Gustavo e Pedro Felipe, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

“A jornada. A jornada é o que nos traz felicidade. Não o destino. Ouça o seu coração, tenha fé e aproveite a paisagem. O resto virá por acréscimo.”

Poder Além da Vida

RESUMO

Os resíduos gerados pelas indústrias têxteis contêm elevado teor de corantes, que quando despejados no ambiente sem o tratamento adequado podem causar diversos problemas ambientais. Um método de tratamento para esses efluentes é a utilização de carbonos ativados na adsorção dos corantes. Presentemente, novos materiais vêm sendo estudados para a obtenção de novos métodos com um menor custo e uma melhor eficiência. Por exemplo, os Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL), materiais mesoporosos pertencentes à família das argilas aniônicas, que possuem efeito memória, ou seja, podem ser regenerados durante vários ciclos de adsorção. A hidrotalcita é um HDL que possui uma superfície carregada positivamente, assim, são potenciais adsorventes para corantes com grupos sulfônicos carregados negativamente. No entanto, não existe método preditivo para estimar a capacidade de adsorção da hidrotalcita para diferentes corantes. Desse modo, cada corante deve ser experimentalmente testado para avaliar a quantidade adsorvida. Para melhor entendimento sobre o regime de adsorção dos corantes na superfície do HDL, um estudo baseado em simulação molecular, foi realizado. Aplicando o Método de Monte Carlo no ensemble canônico obteve-se um método para determinar o posicionamento das moléculas na superfície da HDL, estabeleceu-se a quantidade adsorvida e área ocupada para seis moléculas de corantes de diferentes pesos moleculares.

Palavras-chave: Simulação molecular, corante, hidrotalcita.

ABSTRACT

Industrial wastewater that has high levels of dyes could cause several damage to the environment when discharged without previous treatment. To illustrate that, activated carbon is used as an adsorbent in industrial waste treatment. Nowadays, new materials have been studied to obtain new methods of wastewater treatment with lower costs and higher process efficiency. For example, Double Layered Hydroxides (DLH) are mesoporous materials that belong to the family of anionic clays. These materials have memory effect and can be regenerated for several adsorption cycles. The hydrotalcite is a DLH with a positively charged surface, therefore it is a potential adsorbent for sulfonic groups charged negatively. However, there is no predictive method to estimate the hydrotalcite's adsorption capacity to different types of dyes. As a result, each dye must be experimentally tested to evaluate the quantity adsorbed in hydrotalcites. For a detailed understanding of the adsorption regime of these molecules on the surface of the hydrotalcite, a study by molecular simulation was done. Through Monte Carlo in the grand canonical ensemble it was possible to obtain a method to define the positioning of the molecules at the hydrotalcite surface, calculate the quantity adsorbed and the area covered by six different dye molecules.

Keywords: Molecular Simulation, Dye, Hydrotalcite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de processo de redução do corante à cuba.....	18
Figura 2 - Esquema da estrutura de uma HDL.....	20
Figura 3 - Estrutura da Brucita e da Hidrotalcita.....	21
Figura 4 - Evolução de uma simulação através do método de Monte Carlo.....	23
Figura 5 - Gráfico do Potencial de Lennard-Jones.....	25
Figura 6 - Modelo computacional da superfície do HDL.....	28
Figura 7 - Célula de simulação do HDL com poro de 72 Å.....	28
Figura 8 - Estrutura Química do MBSA.....	29
Figura 9 - Modelo da molécula de MBSA ⁻¹	30
Figura 10 - Modelo da molécula de MBSA-2.....	30
Figura 11 - Estrutura Química do Azul Ácido 25.....	31
Figura 12 - Modelo da molécula de AA25 ⁻¹	31
Figura 13 - Estrutura Química do Azul Reativo 4.....	32
Figura 14 - Modelo da molécula de AR4 ⁻²	32
Figura 15 - Modelo da molécula de AR4 ⁻³	33
Figura 16 - Modelo da molécula de AR4 ⁻⁴	33
Figura 17 - Estrutura Química do Vermelho Congo.....	34
Figura 18 - Modelo da molécula de VC ⁻²	34
Figura 19 - Estrutura Química do Vermelho Congo em uma segunda conformação.....	35
Figura 20 - Modelo da molécula de VC ⁻² Conf. 2.....	35
Figura 21 - Estrutura Química do Preto Reativo 5.....	36
Figura 22 - Modelo da molécula de PR5 ⁻⁴	36
Figura 23 - Estrutura Química do Laranja Brilhante Reativo.....	37
Figura 24 - Modelo da molécula de LBR ⁻³	37
Figura 25 - Adsorção da MBSA ⁻¹ e MBSA ⁻²	50
Figura 26 - Adsorção do AA25 ⁻¹	51
Figura 27 - Adsorção do AR4 ⁻² , AR4 ⁻³ e AR4 ⁻⁴	52
Figura 28 - Adsorção do VC ⁻² e VC ⁻² Conf.2.....	53
Figura 29 - Vista da superfície dos corantes VC ⁻² e VC ⁻² Conf.2.....	54
Figura 30 - Adsorção do PR5 ⁻⁴	55
Figura 31 - Adsorção do LBR ⁻³	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cargas dos átomos da lamela do HDL	27
Tabela 2 - Cargas dos átomos do espaço interlamelar do HDL	28
Tabela 3 - Parâmetros do Campo de Força.....	38
Tabela 4 - Cargas calculadas para a MBSA ⁻¹ e MBSA ⁻²	40
Tabela 5 - Cargas calculadas para o AA25 ⁻¹	41
Tabela 6 - Cargas calculadas para o AR4 ⁻² , AR4 ⁻³ e AR4 ⁻⁴	42
Tabela 7 - Cargas calculadas para o VC ⁻² e VC ⁻² Conf. 2.....	44
Tabela 8 - Cargas calculadas para o PR5 ⁻⁴	46
Tabela 9 - Cargas calculadas para o LBR ⁻³	48
Tabela 10 - Áreas médias ocupadas pelas moléculas de corantes.....	56
Tabela 11 - Comparação entre valores adsorvidos simulados e experimentais	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDL	Hidróxidos Duplo Lamelares
M^{2+}	Cátion bivalente
M^{3+}	Cátion trivalente
A^{m-}	Ânion interlamelar
n	Mols de água no espaço interlamelar
x	Razão molar entre cátions bivalentes e trivalentes
N	Número de moléculas
V	Volume (m^3)
T	Temperatura (K)
μ	Potencial químico
P_r	Probabilidade do sistema r
E_r	Energia (kcal)
β	Constante de Boltzmann
f	Fugacidade (kPa/kPa)
$U_{LJ}(r_{ij})$	Energia de interação entre dois átomos (kcal/mol)
ε_{ij}	Parâmetro energético da equação de Lennard-Jones (kcal/mol)
σ_{ij}	Parâmetro geométrico da equação de Lennard-Jones (Å)
r_{ij}	Distância entre centros atômicos (Å)
R_0	Distância de equilíbrio entre átomos (Å)
q	Carga atômica (e)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
φ	Autofunções da equação de Kohn-Sham
MBSA	Ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-MetoxiBenzenoSulfônico
AA25	Azul Ácido 25
AR4	Azul Reativo 4
VC	Vermelho Congo
PR5	Preto Reativo 5
LBR	Laranja Brilhante Reativo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Corantes na indústria têxtil	16
2.1.1. Classificação de Corantes.....	16
2.2. Tratamento de Efluentes	18
2.3. Hidróxidos Duplo Lamelares	19
2.4. Simulação Molecular	21
2.4.1. Método de Monte Carlo.....	22
2.4.2. Campo de Força.....	24
2.5. Teoria do Funcional da Densidade	25
3. MODELOS E MÉTODOS.....	27
3.1. Modelo do HDL.....	27
3.2. Modelo das moléculas de corantes	29
3.2.1. Ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-MetoxiBenzenoSulfônico (MBSA)	29
3.2.2. Azul Ácido 25 (AA25)	30
3.2.3. Azul Reativo 4 (AR4).....	32
3.2.4. Vermelho Congo (VC)	34
3.2.5. Preto Reativo 5 (PR5).....	35
3.2.6. Laranja Brilhante Reativo (LBR)	37
3.3. Campo de Força	38
3.4. Adsorção	38
3.5. Cálculo da Área Ocupada	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1. Determinação das cargas	40
4.1.1. Ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-MetoxiBenzenoSulfônico (MBSA)	40
4.1.2. Azul Ácido 25 (AA25)	41

4.1.3.	Azul Reativo 4 (AR4).....	42
4.1.4.	Vermelho Congo (VC)	44
4.1.5.	Preto Reativo 5 (PR5).....	46
4.1.6.	Laranja Brilhante Reativo (LBR)	48
4.2.	Adsorção dos corantes	49
4.3.	Cálculo da Área Ocupada	56
4.4.	Comparação com resultados experimentais.....	57
5.	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

A tintura de tecidos é uma arte que iniciou a milhares de anos e ao longo desse tempo as exigências do consumidor em relação à algumas características dos produtos tingidos também cresceram. Para acompanhar esta demanda, cerca de 2000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa grande variedade é justificada, pois dependendo da fibra a ser tingida e da característica que se se deseja (cor, brilho, lavagem e transpiração), é necessário um tipo de corante. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

Desse modo, água contaminada com corantes é um dos principais problemas ambientais enfrentado por empresas de roupas, papéis, tintas, etc. Uma vez que há a diversos métodos para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil, por exemplo, degradação química, coagulação/precipitação e adsorção, a busca por tecnologias eficientes e com baixo custo têm sido objeto de estudo para muitos pesquisadores. Um dos materiais mais utilizados para o tratamento dos efluentes através do método de adsorção é o carvão ativado, no entanto, outro material que têm apresentado resultados significativos são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) para o tratamento dessas águas.

Os corantes estudados neste trabalho foram o Ácido 5-benzoil-4-hydroxi-2-MetoxiBenzenoSulfônico (MBSA) e o Azul Ácido 25 (AA25), ambos pertencentes a classe dos corantes ácidos. Estudou-se também os corantes reativos Azul Reativo 4 (AR4), Preto Reativo 5 (PR5) e Laranja Brilhante Reativo (LBR). Por fim, o Vermelho Congo (VC) que é classificado como um corante substantivo. Todos os corantes apresentados possuem uma característica em comum que é a presença de um ou mais grupos sulfônicos em sua estrutura química.

Hidróxidos Duplos Lamelares são uma importante classe de compostos mesoporosos pertencentes à família das argilas aniônicas, prontamente obtidos através de síntese e que possuem cargas permanentes positivas na sua superfície. Além disso, os HDL têm a característica de serem reutilizáveis, pois após o processo de adsorção eles podem ser queimados e retornados ao seu estado inicial. Outra característica destes materiais é que eles podem trocar os ânions que se encontram entre as lamelas. Estas características particulares têm permitido múltiplas aplicações destes materiais, por exemplo, troca iônica, adsorção e catálise. A hidrotalcita é um HDL que contém os metais Magnésio (Mg) e Alumínio (Al). Para a formação deste tipo de HDL, parte-se da estrutura da brucita (100% Mg^{2+}) onde o magnésio é substituído em uma proporção determinada de Al^{3+} . Esta substituição resulta em carga superficial positiva permanente que é balanceada pelas espécies presentes no espaço interlamelar. No caso da hidrotalcita temos moléculas de água e CO_3^{2-} .

No presente estudo almeja-se calcular as cargas e otimizar a geometria de seis moléculas de corantes utilizando métodos quânticos. Além disso, deseja-se utilizar um modelo atômico de HDL para permitir estudos de simulação molecular da adsorção dos corantes. Através destas simulações pretende-se avaliar o posicionamento destas moléculas na superfície da hidrotalcita, além de determinar o limite de saturação e calcular a área ocupada pelos corantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes na indústria têxtil

A presença da indústria têxtil no mundo deve-se a necessidade humana de vestuário e o uso dos artigos produzidos por esta indústria para uso doméstico ou para aplicações técnicas. Desse modo, uma grande variedade de produtos com diferentes colorações, são produzidos para atender as exigências do mercado. No Brasil, espera-se que no ano de 2018 o setor apresente um crescimento de 5,5% no faturamento, alcançando aproximadamente R\$ 152 bilhões. (MELO, 2017)

Estima-se que a produção total de corantes é de 800.00 ton/ano e que aproximadamente 10% a 15% dessa quantidade é descartada no meio ambiente por meio dos efluentes. Devido aos elevados níveis de coloração, ao impacto na Demanda Química de Oxigênio (DQO) e na Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), aos riscos mutagênicos e carcinogênicos, o efluente da indústria têxtil é considerado como um dos mais poluentes. (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013)

2.1.1. Classificação de Corantes

Segundo o Colour Index, uma organização que apresenta a listagem de todos os corantes e pigmentos utilizados na indústria, os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com a forma que o corante é fixado à fibra têxtil (interações iônicas, interações de Van der Waals, interações de hidrogênio e interações covalentes). Utilizando o critério do método de fixação, são apresentados a seguir os principais grupos de corantes. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

1. Corantes Reativos

São corantes que contém um grupo reativo (eletrofílico) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras de celulose, com grupos amino das fibras protéicas e das poliamidas. Os principais representantes desse grupo de corantes possuem as funções azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. O mecanismo de reação desse grupo se processa pela substituição do grupo nucleofílico do corante pela hidroxila da celulose. (SOUZA, 2006)

Uma das principais características desse tipo de corante é o estabelecimento de uma ligação covalente ente o corante e a fibra têxtil, conferindo uma maior estabilidade no tecido tingido, além de sua alta solubilidade. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

2. Corantes Diretos ou Substantivos

Os corantes diretos são uma classe de corantes aniônicos solúveis em água e são constituídos principalmente de mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.). Este grupo de corantes são capazes de tingir fibras de algodão, viscose e polinósica através de interações de hidrogênio e interações de Van der Waals. Uma vantagem dos corantes diretos é a sua capacidade de reutilização, desse modo a quantidade liberada no efluentes industriais é menor, quando comparada com as demais classes de corantes. (KIMURA, 2001)

3. Corantes Azoicos

São compostos coloridos, insolúveis em água e sintetizados sobre a fibra no processo de tingimento a partir da adição de dois componentes. O primeiro passo é adição do naftol, agente de acoplamento, um composto solúvel em água com o objetivo de impregnar a fibra. Em seguida, adiciona-se um sal diazônico que reage com o agente de acoplamento e produz um corante insolúvel em água. Este método de tingimento produz fibras celulósicas com alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

4. Corantes ácidos

Os corantes ácidos ou corantes aniônicos possuem essa denominação devido a presença de um a três grupos sulfônicos em sua estrutura. Esses corantes ligam-se as fibras proteicas (lã, seda) ou fibras de poliamida sintética (nylon) através de troca iônica com os elétrons livres presentes dos grupos amino e carboxilato dessas fibras. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

5. Corantes básicos

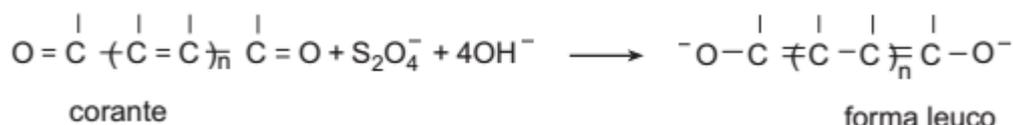
Os corantes básicos ou catiônicos possuem essa denominação pois eles sofrem ionização e o componente colorido manifesta-se na forma de cátion. Esses corantes são utilizados para o processo de tingimento de fibras proteicas (lã, seda) e fibras acrílicas. (KIMURA, 2001)

6. Corantes à Cuba

São uma importante classe de corantes insolúveis, muito utilizados no processo de tintura de algodão, mas que podem ser convertidos um composto solúvel (forma leuco) através de uma solução alcalina e um agente redutor. A Figura 1 mostra o processo de redução do corante a sua forma leuco. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

As fibras celulósicas possuem afinidade por estes compostos leuco-solúveis, e após absorvidos pelas fibras eles sofrem oxidação pelo ar e retornam a sua forma original de corante insolúvel no interior da fibra.

Figura 1 - Exemplo de processo de redução do corante à cuba



Fonte: (GUARATINI e ZANONI, 2000)

7. Corantes de Enxofre

São corantes que possuem enxofre em sua composição e são altamente insolúveis em água. Através de uma reação de redução com hidrossulfito de sódio é convertido em um corante solúvel em água. Assim como os corantes à cuba, os corantes de enxofre sofrem oxidação com ar, produzindo, novamente, um corante insolúvel. A aplicação desses corantes na indústria têxtil tem reduzido pois o agente redutor, sulfito, é um resíduo altamente poluente e outros agentes menos nocivos ao ambiente apresentam um custo elevado. (KIMURA, 2001)

8. Corantes Dispersivos

Os corantes dispersivos é uma classe de corante bastante utilizada na indústria de fibras sintéticas como poliéster, nylon, poliacrilonitrila e acetato celulose. Esses corantes são insolúveis em água e durante o processo de tintura sofrem hidrólise e precipitam lentamente sobre a fibra em forma de dispersão. O grau de solubilidade do corante é um fator muito importante no processo e tem impactos diretos na qualidade do produto final. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

2.2. Tratamento de Efluentes

O aumento da rigidez da legislação com respeito ao tratamento dos efluentes da indústria têxtil gera uma motivação para o desenvolvimento de novas tecnologias com esta finalidade. Os processos de adsorção, coagulação/precipitação, degradação química, biodegradação são as principais técnicas aplicadas industrialmente. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

O método de coagulação/precipitação é efetivo na remoção da cor quando utilizado no tratamento dos efluentes antes de serem descarregados nos reservatórios. No entanto, este método utiliza polieletrólitos em excesso, que podem ser um resíduo adicional ao efluente e exigindo um novo tratamento. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

A técnica de degradação química utiliza principalmente o ozônio como agente oxidante, podendo reagir com diferentes classes de corantes através de reações diretas e indiretas. A oxidação através do ozônio é aplicável para grandes volumes de efluente, entretanto, o custo para essa operação é bastante elevado. (KIMURA, 2001)

Os métodos de biodegradação apresentam um grande potencial para o tratamento de efluentes. No entanto, apenas uma pequena parte dos corantes podem sofrer este tratamento, pois os corantes, em sua maioria, são resistentes a degradação microbiana. Além disso, para que a descoloração dos efluentes seja efetiva condições ótimas de operação para os microrganismos devem ser atendidas, tornando o processo muito restrito.

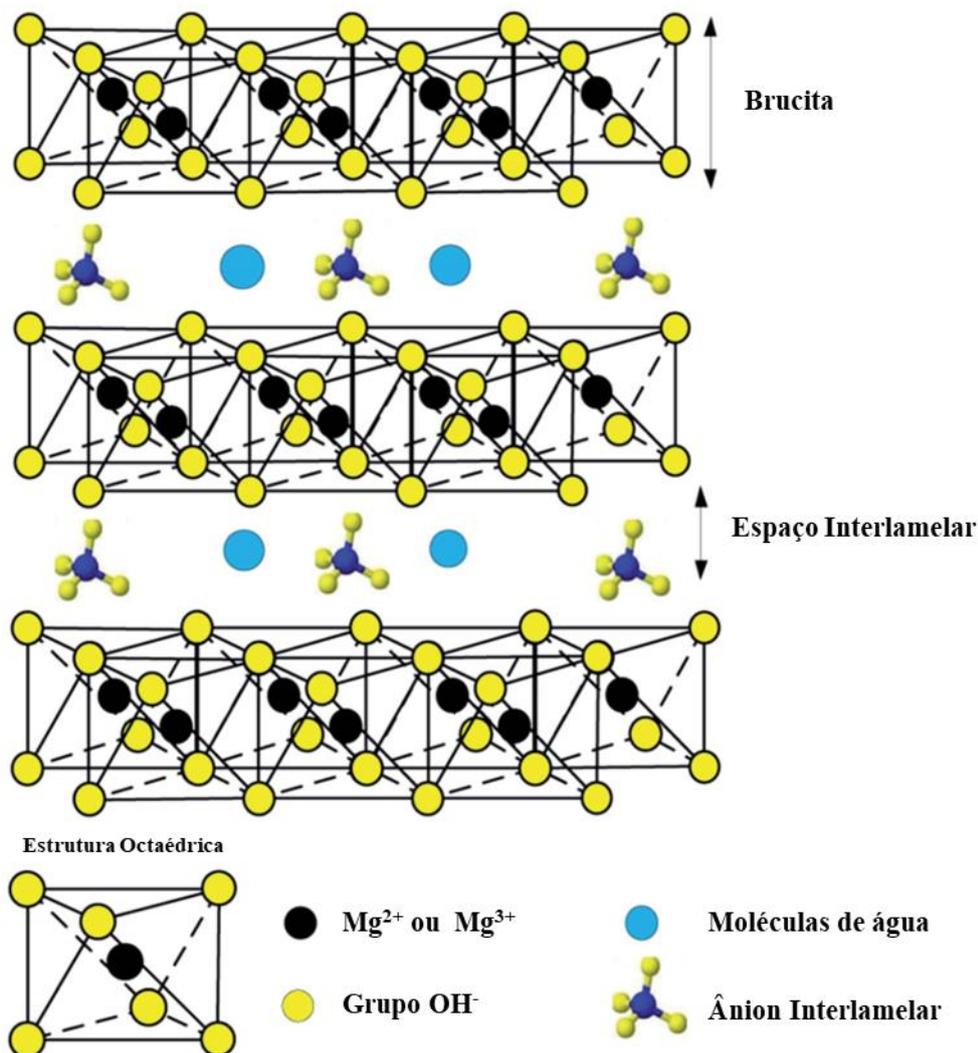
A adsorção é um processo físico-químico que depende dos seguintes fatores: interação adsorvente/corante, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato. Desse modo, a adsorção é uma das técnicas mais efetivas na descoloração dos efluentes têxteis e com um custo inferior comparado a outros métodos apresentados anteriormente. (BOUSHER, SHEN e EDYVEAN, 1997).

2.3. Hidróxidos Duplo Lamelares

Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL), também denominadas Hidrotalcita, são materiais pertencentes a família das argilas aniônicas com uma estrutura similar à da brucita ($Mg(OH)_2$). As primeiras hidrotalcitas naturais foram descobertas na Suíça em 1942 por Hohsteter. Em 1915, Manasse definiu a fórmula química da hidrotalcita como $[Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O]$ (PEREIRA, 2016). A síntese desses materiais iniciou-se 100 anos depois com Feitknecht. Por causa da diversidade de estruturas e componentes a hidrotalcita podem ser utilizadas como supercapacitores, adsorventes, catalisador e agentes protetores contra corrosão. (GUO, WU, *et al.*, 2018)

Os HDL possuem a seguinte fórmula molecular $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{m-})_{x/n}.nH_2O$, onde M^{2+} representa o cátion bivalente (e.g. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) e M^{3+} representa o cátion trivalente (e.g. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}). A^{m-} é o ânion interlamelar (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. (GUO, WU, *et al.*, 2018)

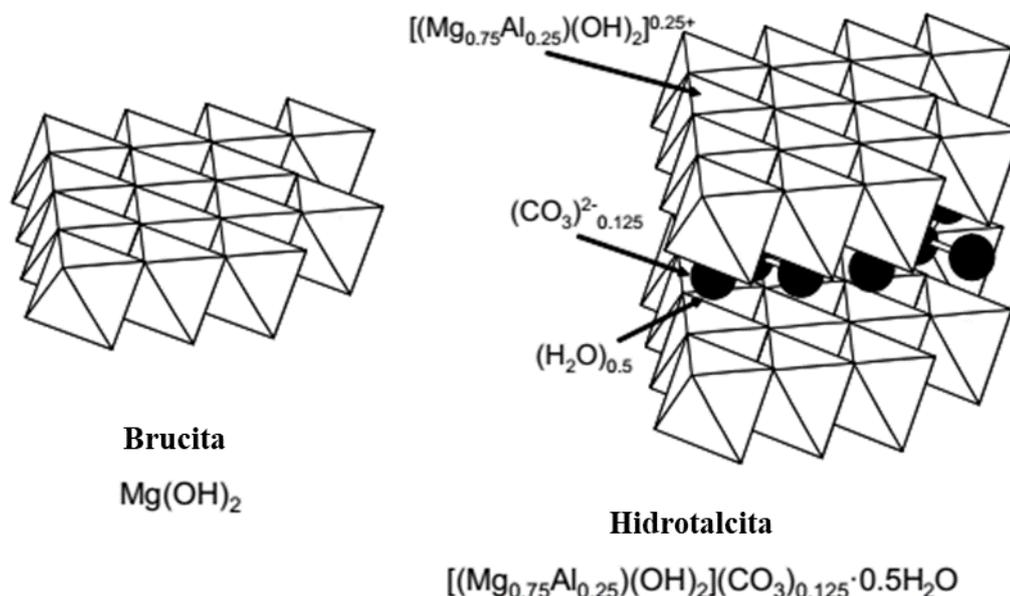
Figura 2 - Esquema da estrutura de uma HDL



Fonte: (YANG, WANG, *et al.*, 2016)

Na síntese dos hidróxidos duplos lamelares ocorre a inserção de cátions bivalentes ou trivalentes obtendo-se, então, uma lamela carregada positivamente, mas ainda com estrutura octaédrica. Para que ocorra a estabilização das lamelas, ânions interlamelares são necessários. O domínio interlamelar do HDL se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions, sendo o mais comum o carbonato (CO₃²⁻). Existem diferentes métodos para síntese dessas argilas, dentre eles destacam-se: co-precipitação, sal-óxido, hidrólise da ureia e dispersão em gel. (PEREIRA, 2016)

A hidrotalcita utilizada neste trabalho possuía o cátion bivalente o magnésio (Mg²⁺) e o cátion trivalente o alumínio (Al³⁺). Água e o ânion carbonato preenchem o espaço interlamelar. A figura a seguir mostra a estrutura desta hidrotalcita.

Figura 3 - Estrutura da Brucita e da Hidrotalcita

Fonte: (SERWICKA, 2004)

2.4. Simulação Molecular

A simulação molecular é uma ferramenta computacional que é fundamentada na mecânica estatística e na mecânica quântica. Desse modo, esta ferramenta é capaz de relacionar as propriedades microscópicas, como as posições e velocidade atômicas, com as macroscópicas, por exemplo, pressão e energia interna. Portanto, a simulação molecular é uma alternativa em relação aos métodos experimentais, em questões de tempo e custos, para o estudo de novos materiais e processos.

Para gerar as informações a nível molecular pode-se utilizar o método determinístico, Dinâmica Molecular, ou o método estocástico, Monte Carlo. Na Dinâmica Molecular, as propriedades macroscópicas são obtidas sobre as médias temporais sobre a trajetória dos átomos. No método de Monte Carlo, posições atômicas são relacionadas aleatoriamente para a geração de novas configurações. Dentre esses dois métodos, o método de Monte Carlo é mais vantajoso e de aplicação computacional mais simples. (COUTINHO, 2000)

Uma das aplicações do método de Monte Carlo é o estudo envolvendo adsorção devido a sua capacidade de calcular a quantidade de moléculas adsorvidas em um material. Neste estudo utilizou-se o método de Monte Carlo no ensemble canônico para a adsorção de corantes em hidrotalcita.

2.4.1. Método de Monte Carlo

Uma das maiores aplicações do método de Monte Carlo foi no projeto Manhattan durante a Segunda Guerra Mundial. Devido a exigência de um elevado número de iterações presentes no método, o primeiro computador eletrônico, ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Computer*), foi utilizado para o desenvolvimento da bomba atômica.

Para a utilização do método de MC na adsorção é necessário a determinação de um ensemble. Um ensemble é uma coleção de configurações moleculares descritos pelas mesmas grandezas termodinâmicas. Por exemplo, o ensemble canônico, também conhecido na literatura como ensemble NVT, é um agrupamento de sistemas com o mesmo número de moléculas (N), mesmo volume (V) e mesma temperatura (T). Outro ensemble bastante utilizado na simulação molecular é o ensemble grande canônico (μVT), caracterizado pelo potencial químico (μ), volume (V) e temperatura (T). (COUTINHO, 2000)

No ensemble grande canônico (NVT), a probabilidade P_r de um sistema se encontrar no sistema r de Energia E_r pode ser descrita através da seguinte equação:

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum \exp(-\beta E_r)} \quad (1)$$

Onde,

$$\beta = 1/kT \quad (2)$$

Na qual, k é a constante de Boltzmann.

Por se tratar de um método aleatório não sabemos *a priori* qual a probabilidade do estado de Energia E_r ocorrer. No entanto, a probabilidade de transição do estado r_i para o estado r_j é dado pela equação seguinte.

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp[-\beta(E_{ri} - E_{rj})] \quad (3)$$

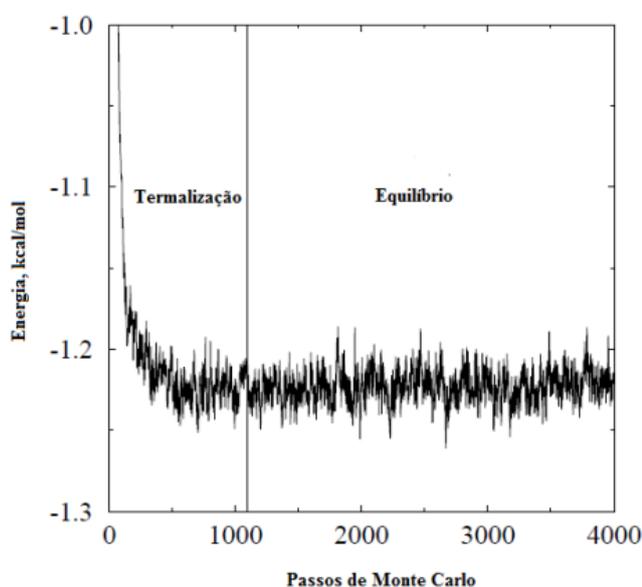
A equação 3, foi utilizada por Metropolis para o desenvolvimento de um algoritmo para a obtenção de amostragens mais significativas que segue os seguintes passos. (METROPOLIS, ROSENBLUTH, *et al.*, 1953)

- 1) Dado um sistema de estado i escolhe-se ao acaso um entre os N átomos do sistema;
- 2) Desloca-se o átomo dentro do sistema para um novo estado j com $P_{ri} = P_{rj}$;
- 3) Calcula-se a variação de energia do sistema (δE_{ij});
- 4) Se o deslocamento resultar em $\delta E_{ij} \leq 0$, $P_{rj} > P_{ri}$, então a nova configuração é aceita. Se $\delta E_{ij} > 0$, um número aleatório entre 0 e 1 precisa ser comparado com o valor de $\exp[-\beta \delta E_{ij}]$. Caso este valor seja menor que $\exp[-\beta \delta E_{ij}]$ a nova configuração é aceita, caso contrário ela é rejeitada;

- 5) Caso o movimento para o novo estado j seja rejeitado, o sistema permanece no estado i ;

Esse algoritmo é repetido até que o equilíbrio seja atingido, ou seja, as propriedades do ensemble escolhido flutuam em torno de um valor médio. Durante a simulação de Monte Carlo duas fases são geradas e podem ser identificadas na Figura 4. A primeira fase é o estágio de termalização ou estágio não estacionário, a fase seguinte é estágio de equilíbrio. É importante observar que os estados gerados na fase de equilíbrio é que são utilizados para o cálculo das propriedades do sistema. Assim, a maneira como o sistema atinge o estágio de equilíbrio não é relevante. (COUTINHO, 2000)

Figura 4 - Evolução de uma simulação através do método de Monte Carlo



Fonte: (COUTINHO, 2000)

No estudo da adsorção escolhe-se um novo ensemble conhecido como Monte Carlo Grande Canônico (GCMC). Neste ensemble, os movimentos translacionais permanecem e dois novos movimentos são adicionados: o de criação e extinção de moléculas. Para que estas novas configurações sejam aceitas as seguintes equações devem ser obedecidas.

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp\left(-\beta\delta E_{ij} - \ln\frac{(N+1)}{\beta f_i V}\right) \quad (4)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp\left(-\beta\delta E_{ij} + \ln\frac{N}{\beta f_i V}\right) \quad (5)$$

A Equação 4 representa o movimento de criação, enquanto o movimento de extinção é definido pela Equação 5. Onde, N é o número de moléculas no volume de controle, V é o

volume do volume de controle, f_i é a fugacidade do componente i na fase gasosa. A adição dessas equações ao método de Metropolis permite o levantamento de isotermas de adsorção, volumes acessados, impedimentos estéricos e sítios ativos. (LUCENA, 2006)

Através do método GCMC é possível, também, calcular o calor adsorção. Para isso, deve-se assumir que o gás em contato com a peneira molecular comporta-se como um gás ideal. Assim, o calor de adsorção (q) é dado pela equação:

$$q = U - kT \quad (6)$$

Onde, U é a energia potencial do sistema.

2.4.2. Campo de Força

Para descrever com precisão as interações entre as moléculas do sistema durante a simulação molecular usando Monte Carlo, é necessário definir um campo de força que possibilite o cálculo da energia potencial.

Em consequência das interações entre os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e moléculas são formadas, existem forças de interação entre qualquer par de átomos ou moléculas, mesmo estas estando neutras. Estas forças dependem da natureza e da distância que as separa. Este grupo de interações é conhecido por forças de dispersão-repulsão. (LUCENA, 2006)

Uma das equações comumente utilizada para o cálculo das forças de dispersão-repulsão é o potencial 6-12 de Lennard Jones conforme a Equação 7.

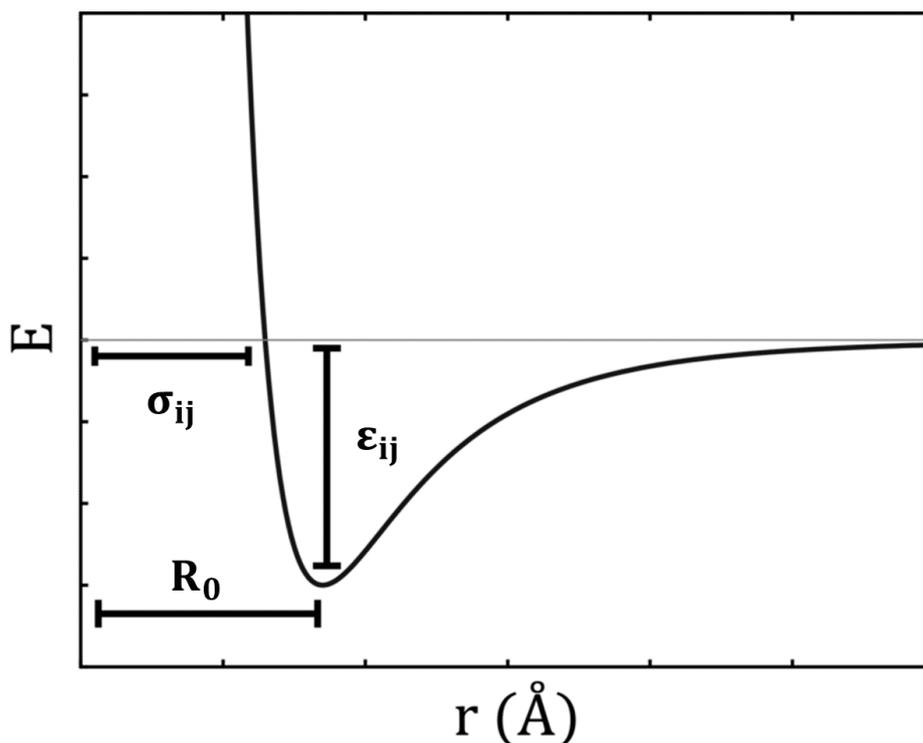
$$U_{LJ}(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \left[-2 \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^{12} \right] = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (7)$$

Onde,

$$R_0 = \sqrt[6]{2\sigma_{ij}} \quad (8)$$

O termo de r_{ij} é a distância entre os átomos e R_0 , ε_{ij} e σ_{ij} correspondem, respectivamente, à distância de equilíbrio, à energia de interação a esta distância e o valor de r_{ij} para o qual $U_{LJ}(r_{ij}) = 0$. O termo elevado à sexta potência corresponde à parte atrativa e o termo à décima segunda corresponde à parte repulsiva do potencial. Com os parâmetros necessários obtém-se uma curva representada pela Figura 5.

Figura 5 - Gráfico do Potencial de Lennard-Jones



Fonte: Elaborada pelo autor

Em alguns casos, o sistema sofre influências significantes das interações eletrostáticas. Desse modo, essas interações também devem ser contabilizadas no cálculo do potencial através da Lei de Coulomb conforme a Equação 9.

$$U_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (9)$$

Onde, q_i e q_j correspondem à carga dos átomos i e j do sistema e r_{ij} é a distância entre esses átomos. Assim, o potencial total é definido pela Equação 10.

$$U(r_{ij}) = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Coulomb}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (10)$$

2.5. Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é utilizada para estudar sistemas de muitos elétrons e as estruturas de átomos, moléculas superfícies e suas interações. Essas propriedades podem ser determinadas usando-se funcionais, ou seja, funções de outra função, que nesta teoria é a densidade eletrônica.

A DFT foi estabelecida a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn (1964). O primeiro teorema estabelece que todas as propriedades fundamentais do sistema são

determinadas de maneira unívoca a partir da densidade eletrônica, ρ . Portanto, a energia do sistema E pode ser calculada através da Equação 11. (HOHENBERG e KOHN, 1964)

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

Onde T , U e E_{xc} são, respectivamente, os funcionais da energia cinética, energia eletrostática e a energia de troca. O segundo teorema de Hohenberg e Kohn determina que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia ($E[\rho]$), obtido quando ρ for a densidade eletrônica do estado fundamental. (HOHENBERG e KOHN, 1964)

Kohn e Sham (1965) sugeriram que a densidade eletrônica (ρ) pode ser expressa com o somatório das autofunções da equação de Kohn-Sham (φ), ou seja, os orbitais eletrônicos são determinados através da minimização de energia. Assim, a densidade eletrônica é calculada pela Equação 12.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi(r)|^2 \quad (12)$$

O método de DFT será utilizada neste trabalho para o cálculo da energia e da otimização das geometrias das moléculas de corantes.

3. MODELOS E MÉTODOS

3.1. Modelo do HDL

A estrutura do cristal de HDL foi construída baseado nos estudos de refinamento de difração de raios-X de Bellotto et al. (1996). Nos estudos observou-se que a célula unitária da hidrotalcita cristaliza no grupo espacial R3m ($a = b = 3,045 \text{ \AA}$, $c = 22,77 \text{ \AA}$). A célula unitária contendo apenas átomos de Magnésio, Hidrogênio e Oxigênio foi estendida para uma área $30 \times 30 \text{ \AA}$ nas direções a e b. Os átomos de Magnésio foram substituídos aleatoriamente por átomos de Alumínio seguindo a proporção 3:1 de Mg:Al. As cargas utilizadas na estrutura do HDL são provenientes do campo de força ClayFF (CYGAN, LIANG e KALINICHEV, 2004), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Cargas dos átomos da lamela do HDL

Átomo	Carga (C)
Magnésio (Mg)	1,3600
Alumínio (Al)	1,5750
Oxigênio (O)	-0,9500
Hidrogênio (H)	0,4250

O espaço interlamelar foi elaborado com a introdução de íons de CO_3^{2-} e H_2O , minimizados a partir do algoritmo *Steepest Descent* com o campo de força genérico COMPASS (SUN, 1998). O potencial de COMPASS é representado pela Equação 13.

$$E_t = \sum_{i=2}^4 k_i^b (b - b_0)^i + \sum_{i=2}^4 k_i^a (\theta - \theta_0)^i + \sum_{i=2}^4 k_i^t (1 - \cos i \phi)^i + k^0 (\chi - \chi_0)^2 + \sum E^{\text{termos cruzados}} + \sum E^{\text{ele}} + \sum E^{\text{VDW}} \quad (13)$$

A energia total consiste na soma das funções do comprimento de ligação (b), ângulo (a), torções (t), ângulos fora do plano (o) e termos cruzados, por exemplo, duas ligações com um átomo em comum. As outras energias envolvidas são as interações eletrostáticas (E^{ele}) e as interações de Van der Waals (E^{VDW}). Os valores das constantes podem ser encontrados no trabalho de Sun (1998).

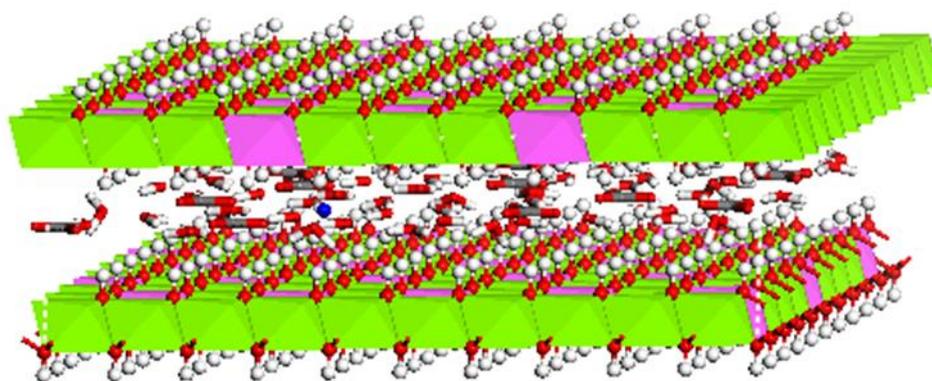
Os íons de carbonato respeitam a proporção de 2:1 de CO_3^{2-} :Al, enquanto as moléculas de água foram adicionadas na proporção de 4 moléculas de água por CO_3^{2-} (WANG, KALINICHEV, *et al.*, 2001). Desse modo, as cargas das moléculas presentes no espaço interlamelar são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Cargas dos átomos do espaço interlamelar do HDL

Átomo	Carga (C)
Carbono (CO_3^{2-})	0,3951
Oxigênio (CO_3^{2-})	-0,7984
Oxigênio (H_2O)	-0,8200
Hidrogênio (H_2O)	0,4100

A geometria da camada de intercalação foi otimizada mantendo posicionamento da lamela de hidróxido metálico fixa. A Figura 6 mostra o resultado desta etapa.

Figura 6 - Modelo computacional da superfície do HDL

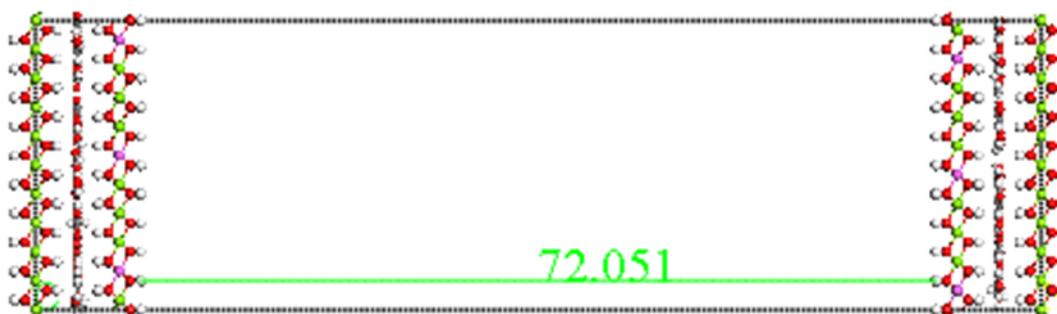


H – Branco, O – Vermelho, Al – Rosa, Mg – Verde, CO_3^{2-} - Cinza e Vermelho

Fonte: Elaborada pelo autor

Posteriormente, o modelo do HDL foi estendido para a construção de um poro com tamanho médio de 72 Å, pois a maioria dos HDL possuem poros entre 50 e 100 Å, como mostrado na Figura 7 (REICHLÉ, KANG e EVERHARDT, 1986).

Figura 7 - Célula de simulação do HDL com poro de 72 Å



Fonte: Elaborada pelo autor

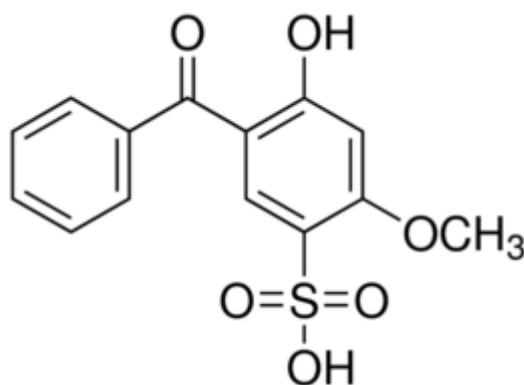
A estrutura de hidrotalcita com íons carbonato é uma das mais estáveis, por não permitir que novas espécies sejam introduzidas no espaço interlamelar através de troca iônica. Portanto, a adsorção no HDL ocorre basicamente pela interação com a superfície.

3.2. Modelo das moléculas de corantes

3.2.1. Ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-MetoxiBenzenoSulfônico (MBSA)

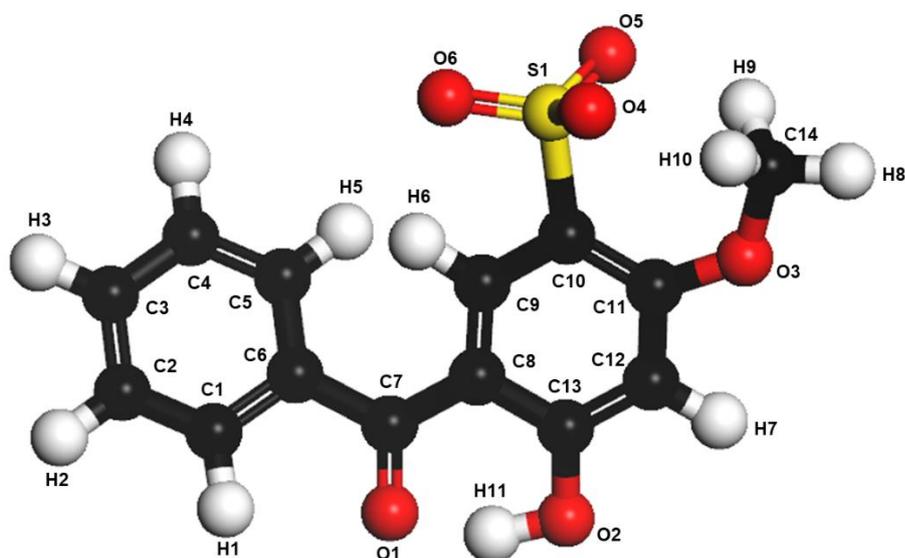
O MBSA é um corante aniônico (Figura 8) que foi representado pelo modelo átomo-átomo. O cálculo da otimização da sua geometria foi realizado utilizando DFT através do método *All-electron* no programa Dmol3 presente no pacote Materials Studio. Este código utiliza orbitais numéricos com funções base, o que minimiza os erros de superposição de bases (*Basis Set Superposition Errors* ou BSSE). As cargas parciais dos átomos da molécula de corante foram obtidas pela análise das cargas de Mulliken também presente no programa Dmol3.

Figura 8 - Estrutura Química do MBSA

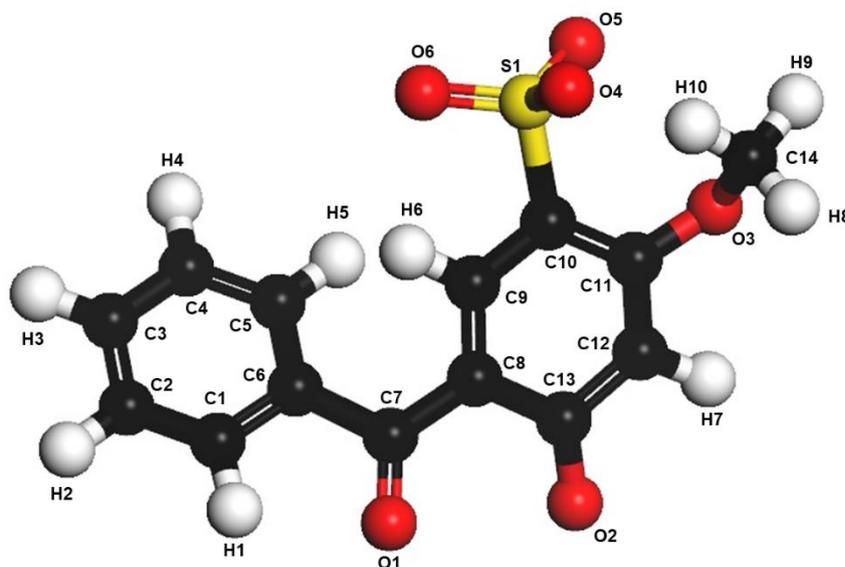


Fonte: Elaborada pelo autor

A molécula de MBSA apresenta dois estados de ionização, o primeiro foi representado removendo o átomo hidrogênio ligado ao grupo sulfônico (MBSA^{-1}), o segundo retirou-se o hidrogênio ligado ao oxigênio ligado ao anel benzênico (MBSA^{-2}). Esses dois estados de ionização são apresentados na Figura 9 e Figura 10.

Figura 9 - Modelo da molécula de MBSA⁻¹

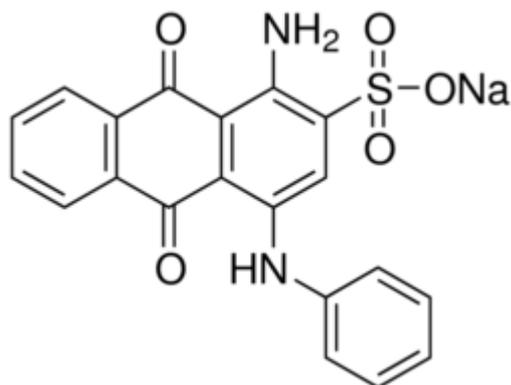
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 10 - Modelo da molécula de MBSA-2

Fonte: Elaborada pelo autor

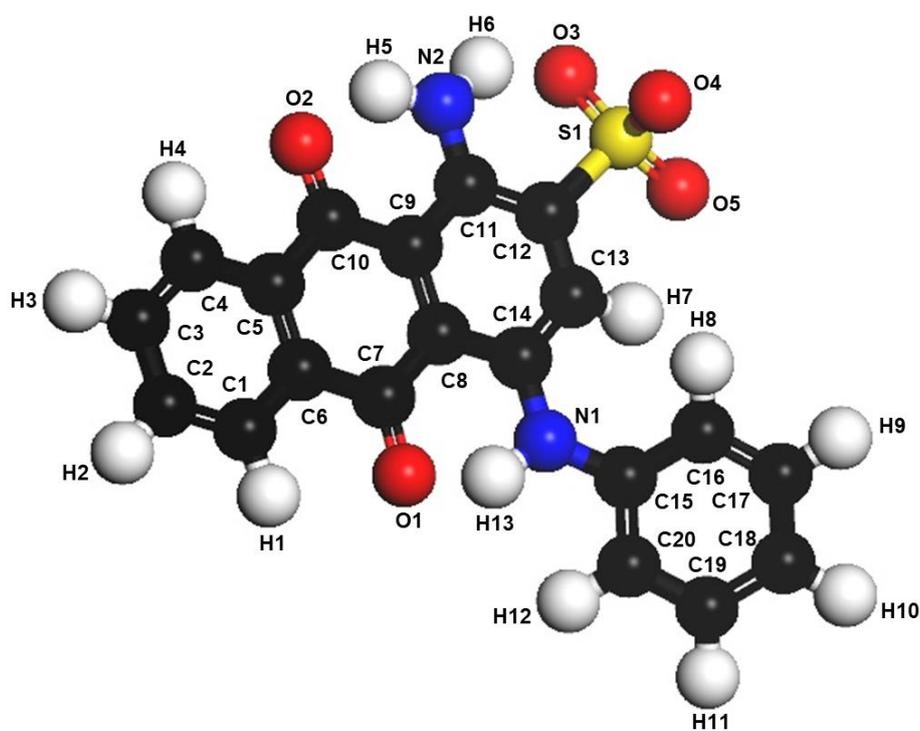
3.2.2. Azul Ácido 25 (AA25)

O corante Azul Ácido 25 é um corante ácido cuja estrutura química está apresentada na seguinte figura.

Figura 11 - Estrutura Química do Azul Ácido 25

Fonte: Elaborada pelo autor

Com o mesmo procedimento utilizado na molécula de MBSA, representou-se o AA25 através de um modelo átomo-átomo. O primeiro estado de ionização (AA25⁻¹) foi obtido removendo-se o átomo de hidrogênio do grupo sulfônico. O modelo para as simulações computacionais está representado na Figura 12.

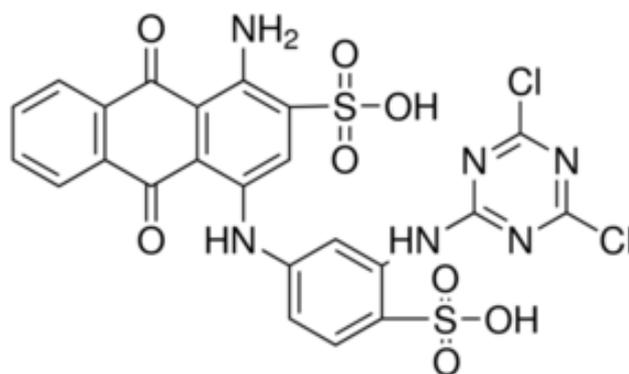
Figura 12 - Modelo da molécula de AA25⁻¹

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.3. Azul Reativo 4 (AR4)

O Azul Reativo 4 é um corante pertencente ao grupo dos corantes reativos e possui a estrutura química apresentada na figura abaixo.

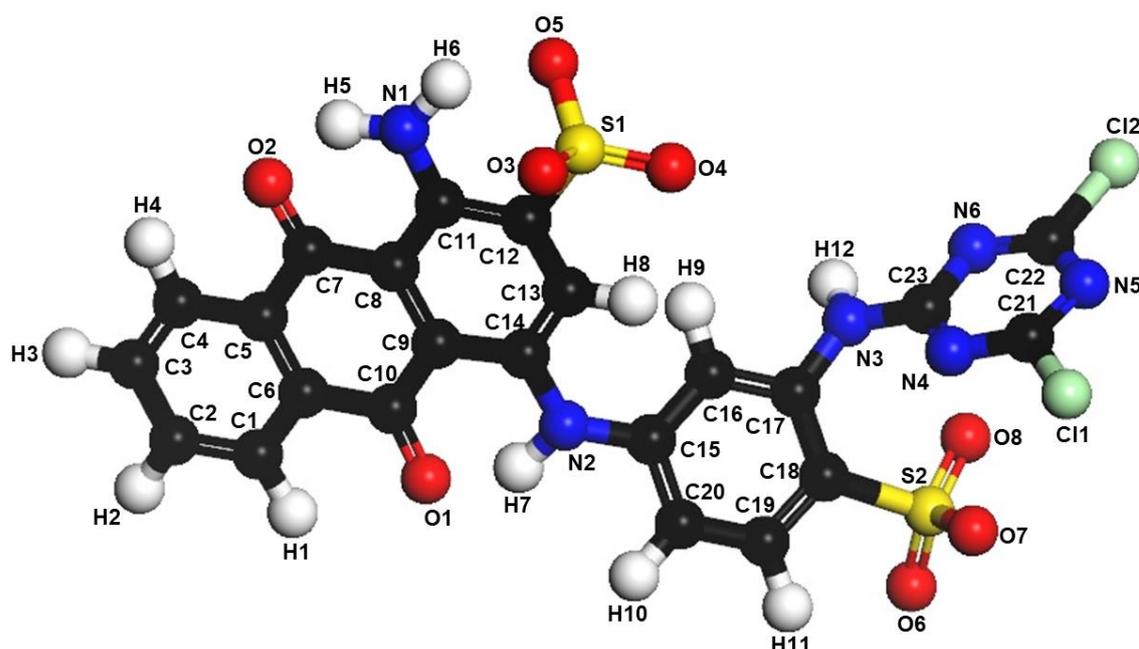
Figura 13 - Estrutura Química do Azul Reativo 4



Fonte: Elaborada pelo autor

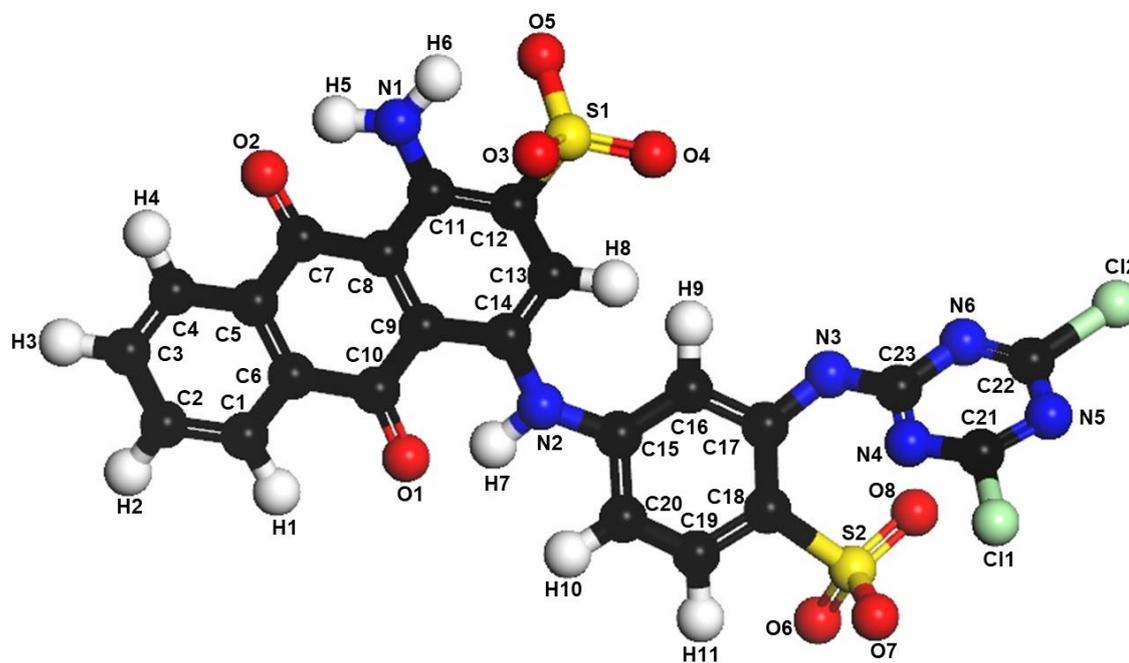
Como descrito anteriormente as cargas e geometria otimizada foram calculadas utilizando o programa Dmol3. O AR4 possui vários estados de ionização (EPOLITO, LEE, *et al.*, 2005). As Figuras 14, 15 e 16 representam os modelos dos respectivos estados $AR4^{-2}$, $AR4^{-3}$ e $AR4^{-4}$. O $AR4^{-2}$ foi obtido removendo-se os hidrogênios dos grupos sulfônicos. Para estado seguinte ($AR4^{-3}$) retirou-se o hidrogênio ligado ao nitrogênio entre o anel benzênico e o grupo clorotriazinila. O último estado de ionização foi obtido removendo-se o hidrogênio do nitrogênio entre os dois anéis benzênicos.

Figura 14 - Modelo da molécula de $AR4^{-2}$



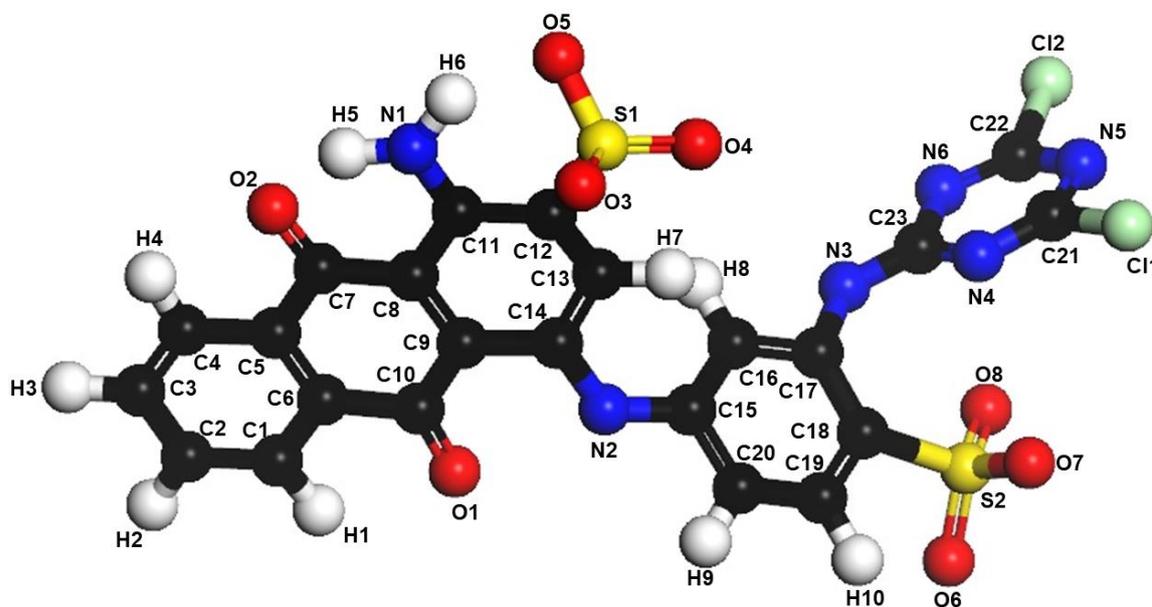
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 15 - Modelo da molécula de AR4⁻³



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 16 - Modelo da molécula de AR4⁻⁴

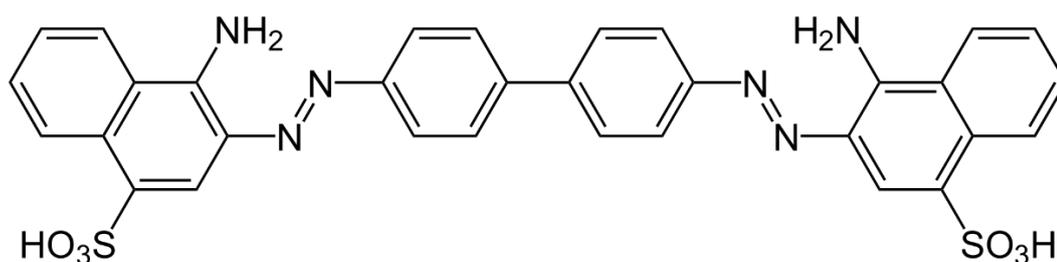


Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.4. Vermelho Congo (VC)

A Figura 17 apresenta a estrutura química do corante Vermelho Congo, que é um corante direto ou substantivo.

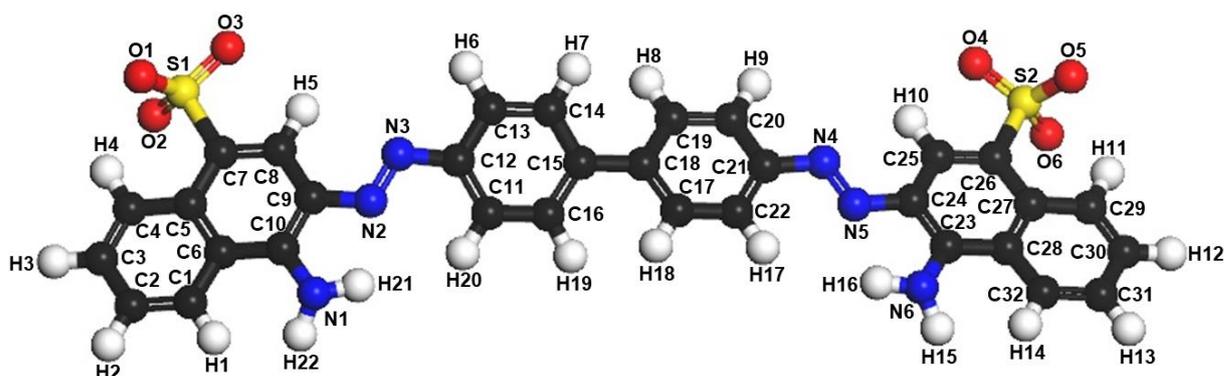
Figura 17 - Estrutura Química do Vermelho Congo



Fonte: Elaborada pelo autor

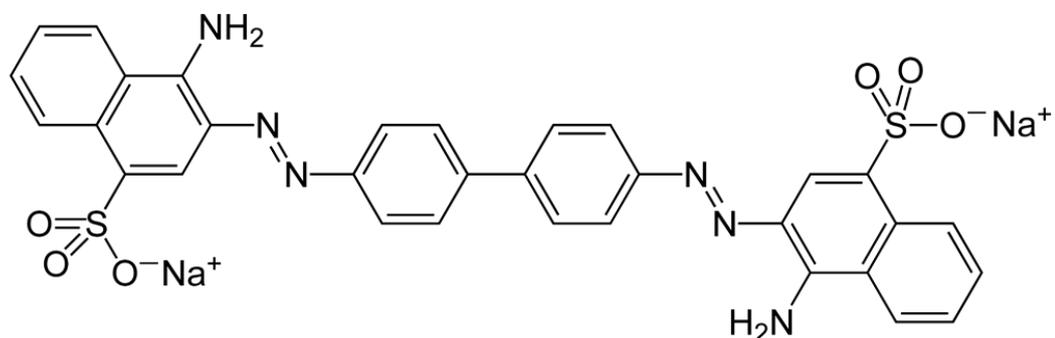
Utilizando a mesma metodologia de otimização de estrutura e obtenção de cargas para os demais corantes, representou-se o vermelho congo com o seguinte estado de ionização VC⁻². Esse estado de ionização foi obtido removendo-se os átomos de hidrogênio dos dois grupos sulfônicos. A Figura 18 representa o modelo da molécula de VC⁻².

Figura 18 - Modelo da molécula de VC⁻²



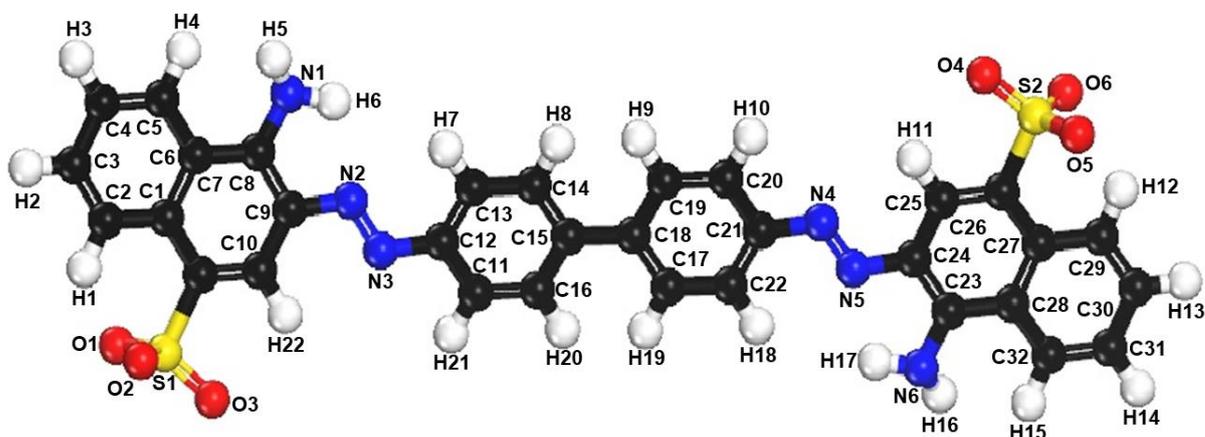
Fonte: Elaborada pelo autor

Devido a simetria apresentada pela estrutura química do VC uma segunda conformação é possível para esse corante e está representada pela Figura 19.

Figura 19 - Estrutura Química do Vermelho Congo em uma segunda conformação

Fonte: Elaborada pelo autor

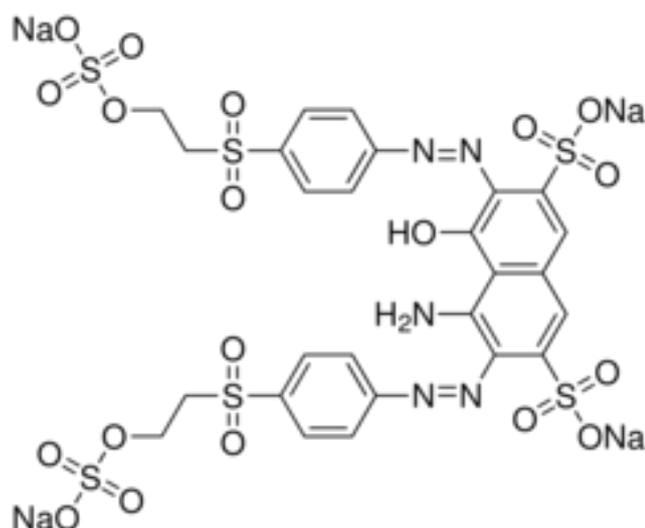
Para essa nova conformação também foi atribuído o estado de ionização ao remover os átomos de hidrogênio dos grupos sulfônicos (VC⁻² Conf. 2). A Figura 20 apresenta o modelo do VC⁻² Conf. 2.

Figura 20 - Modelo da molécula de VC⁻² Conf. 2

Fonte: Elaborada pelo autor

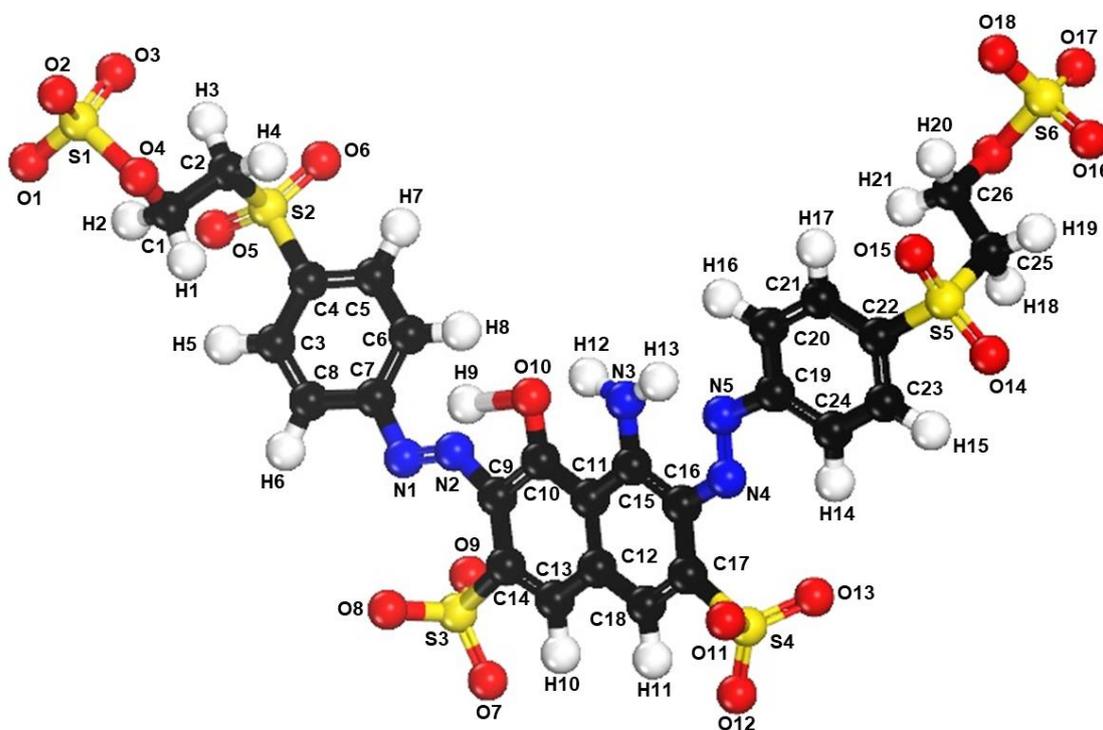
3.2.5. Preto Reativo 5 (PR5)

O Preto Reativo 5 é um corante pertencente ao grupo dos corantes reativos e possui a estrutura química apresentada na figura que segue.

Figura 21 - Estrutura Química do Preto Reativo 5

Fonte: Elaborada pelo autor

O PR5 pode apresentar vários estados de ionização. Para esse estudo escolheu-se o estado PR5⁻⁴, no qual os quatro hidrogênios dos grupos sulfônicos foram removidos. Um modelo criado e é apresentado na figura seguinte.

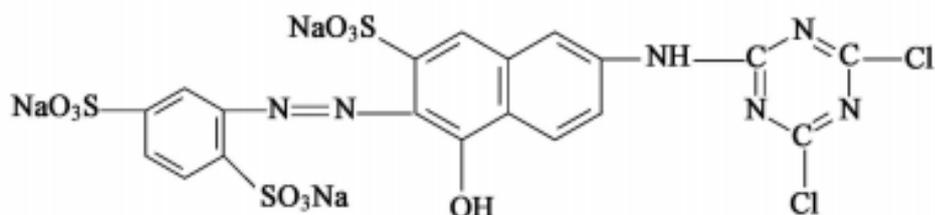
Figura 22 - Modelo da molécula de PR5⁻⁴

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.6. Laranja Brilhante Reativo (LBR)

O LBR também é um corante pertencente ao grupo dos corantes reativos e a sua estrutura química está representada pela figura abaixo.

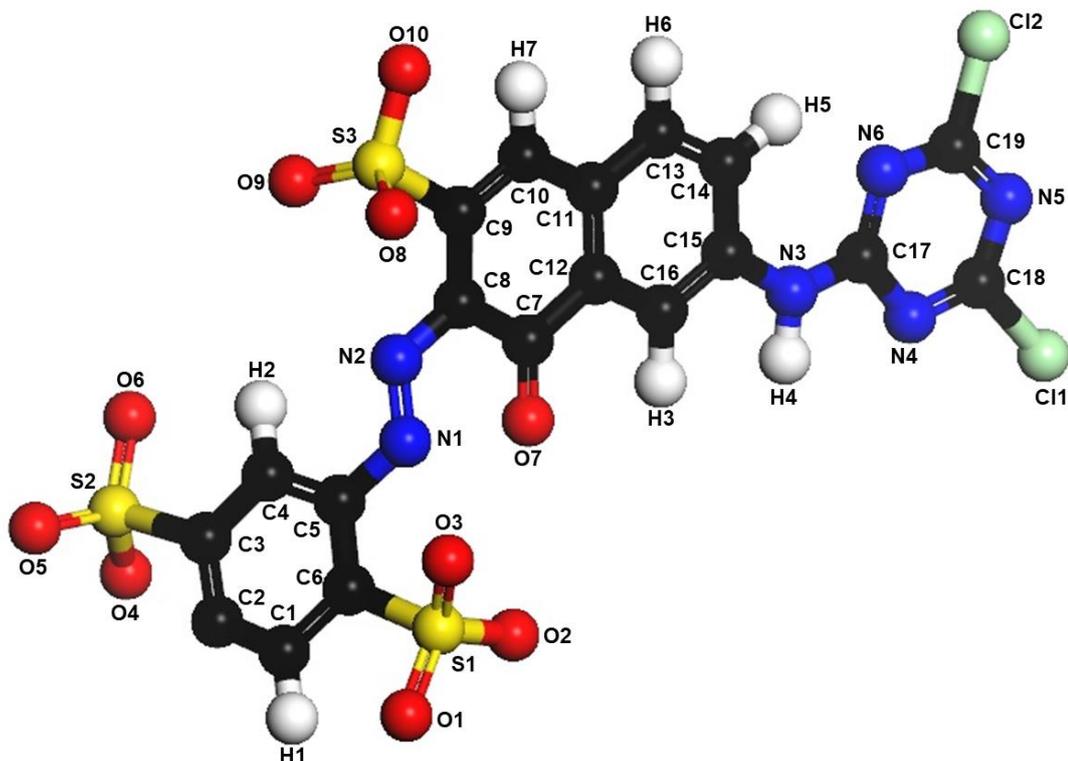
Figura 23 - Estrutura Química do Laranja Brilhante Reativo



Fonte: Elaborada pelo autor

Analogamente ao PR5 o Laranja Brilhante Reativo também possui mais de um estado de ionização. No entanto, este estudo abordou apenas o terceiro estado (LBR⁻³) ao remover os hidrogênios dos grupos sulfônicos. O modelo deste estado está apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Modelo da molécula de LBR⁻³



Fonte: Elaborada pelo autor

3.3. Campo de Força

O sistema corante-HDL foi descrito usando o potencial de Lennard-Jones para forças de repulsão-dispersão mais contribuições Coulombianas entre cargas pontuais como descrito na Equação 10.

Para as interações entre as moléculas dos corantes e a estrutura do HDL, foi usado o campo de força ClayFF (CYGAN, LIANG e KALINICHEV, 2004). Esse campo de força foi desenvolvido especialmente para minerais argilosos.

Os parâmetros de campo de força para as moléculas de corantes são realizadas baseadas no campo de força UFF (RAPPE, CASEWIT, *et al.*, 1992), pois não há na literatura um campo de força específico para corantes.

A Tabela 3 mostra os parâmetros do campo de força para cada espécie ($r_0 = \sigma / 1.1224$).

Tabela 3 - Parâmetros do Campo de Força

Átomo	$r_0(\text{Å})$	$\epsilon_{ij}(\text{kcal/mol})$	Cargas (C)
Magnésio ^a	5,909	$1,3298 \cdot 10^{-6}$	1,36
Alumínio ^a	4,7943	$9,0298 \cdot 10^{-7}$	1,575
Hidrogênio ^a	-	-	0,425
Oxigênio ^a	3,5532	0,1554	-0,95
Nitrogênio ^b	3,660	0,069	^c
Carbono ^b	3,851	0,105	^c
Oxigênio ^b	3,500	0,060	^c
Enxofre ^b	4,035	0,274	^c
Hidrogênio ^b	2,886	0,044	^c
Cloro ^b	3,947	0,227	^c
Sódio ^b	2,983	0,030	^c

^aCygan et al. 2004; ^bUFF-Rappe et al. 1992; ^cValores calculados com mostras as Tabelas 4-9

3.4. Adsorção

O potencial eletroestático foi calculado pelo método Ewald através da ferramenta *Sorption* presente no pacote Materials Studio da Accelrys. Utilizou-se um raio de truncamento do potencial (*cutoff distance*) de 15,5 Å. Para cada pressão, realizou-se $1,5 \times 10^6$ passos para garantir que o sistema atinja o equilíbrio e 5×10^5 passos de produção para o cálculo das propriedades desejadas.

As simulações no ensemble canônico (NVT) foram realizadas com um número variável de moléculas de corantes até a superfície se tornar saturada. O ensemble GMCM não foi utilizado devido à dificuldade de encontrar os parâmetros de potencial químico (μ) para os

modelos estudados na literatura. O algoritmo de simulação molecular Cerius2 (Accelrys) foi usado para obter as configurações de equilíbrio NVT. Durante as simulações Monte Carlo, as moléculas de corante e a estrutura HDL foram consideradas rígidas.

3.5. Cálculo da Área Ocupada

Para calcular a área que cada molécula de corante bloqueia quando adsorvida na superfície do HDL, utilizou-se uma molécula sonda que percorre a caixa de simulação e confere, por meio de colisões da sonda com os átomos da molécula de corante, a quantidade de superfície bloqueada ou não pelas moléculas adsorvidas. O cálculo da área impedida é feito com base na quantidade de colisões e na quantidade de tentativas que a sonda realiza. Com isso a área média total para cada molécula de corante é dada pela Equação 13.

$$A_{med}(\text{Å}^2) = \frac{\text{Área total ocupada por } n \text{ moléculas}}{n \text{ moléculas}} \quad (13)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação das cargas

Antes do início do estudo da adsorção das moléculas de corantes na hidrotalcita, calculou-se as cargas para cada átomo dos corantes escolhidos em diferentes estados de ionização através do módulo DMol3.

4.1.1. Ácido 5-benzoil-4-hidroxi-2-MetoxiBenzenoSulfônico (MBSA)

A Tabela 4 apresenta os valores das cargas de todos os átomos presentes nas moléculas de MBSA-1 e MBSA-2 seguindo a numeração exibida na Figura 9 e 10.

Tabela 4 - Cargas calculadas para a MBSA⁻¹ e MBSA⁻²

Átomo	Carga (C)	
	MBSA ⁻¹	MBSA ⁻²
C1	-0,0970	-0,0990
C2	-0,1100	-0,1150
C3	-0,1100	-0,1150
C4	-0,1060	-0,1110
C5	-0,1430	-0,1290
C6	-0,0040	-0,0170
C7	0,3130	0,2780
C8	-0,0660	-0,1310
C9	-0,1410	-0,1470
C10	-0,0680	-0,0590
C11	0,2800	0,2500
C12	-0,2160	-0,2290
C13	0,2700	0,2430
C14	-0,1290	-0,0760
S1	0,4840	0,4490
O1	-0,5160	-0,4490
O2	-0,4710	-0,5170
O3	-0,4050	-0,4440
O4	-0,4490	-0,4930
O5	-0,4490	-0,4670
O6	-0,4510	-0,4750
H1	0,1210	0,1000
H2	0,0870	0,0450
H3	0,0880	0,0450
H4	0,1080	0,0740
H5	0,1500	0,1470

H6	0,1730	0,1350
H7	0,1090	0,0450
H8	0,0910	0,0380
H9	0,1560	0,0640
H10	0,1560	0,1680
H11	0,3450	-

4.1.2. Azul Ácido 25 (AA25)

As cargas dos átomos do corante Azul Ácido 25 no seu primeiro estado de ionização ($AA25^{-1}$) está representada pela Tabela 5. A ordem de numeração dos átomos seguiu à ordem mostrada pela Figura 12.

Tabela 5 - Cargas calculadas para o $AA25^{-1}$

Átomo	Carga (C) $AA25^{-1}$
C1	-0,110
C2	-0,116
C3	-0,115
C4	-0,110
C5	-0,017
C6	-0,014
C7	0,278
C8	-0,067
C9	-0,084
C10	0,278
C11	0,219
C12	-0,015
C13	-0,185
C14	0,208
C15	0,213
C16	-0,177
C17	-0,105
C18	-0,131
C19	-0,105
C20	-0,149
S1	0,4680
N1	-0,3820
N2	-0,4200
O1	-0,5280

O2	-0,5160
O3	-0,4780
O4	-0,4020
O5	-0,4240
H1	0,1250
H2	0,0870
H3	0,0880
H4	0,1280
H5	0,2810
H6	0,2690
H7	0,1700
H8	0,1450
H9	0,1020
H10	0,0840
H11	0,0870
H12	0,1020
H13	0,3180

4.1.3. Azul Reativo 4 (AR4)

Como apresentado no Capítulo 3, o corante Azul Reativo 4 será estudado em três estados de ionização ($AR4^{-2}$, $AR4^{-3}$ e $AR4^{-4}$). As cargas para os modelos destas moléculas estão representadas na tabela abaixo.

Tabela 6 - Cargas calculadas para o $AR4^{-2}$, $AR4^{-3}$ e $AR4^{-4}$

Átomo	Carga (C)		
	$AR4^{-2}$	$AR4^{-3}$	$AR4^{-4}$
C1	-0,0940	-0,1140	-0,1120
C2	-0,1320	-0,1270	-0,1420
C3	-0,1320	-0,1290	-0,1340
C4	-0,0950	-0,1130	-0,1170
C5	0,0030	-0,0230	-0,0190
C6	0,0030	-0,0200	-0,0390
C7	0,2620	0,2600	0,2430
C8	-0,0430	-0,0870	-0,0810
C9	-0,0330	-0,0820	-0,0940
C10	0,2590	0,2590	0,2210
C11	0,1540	0,2160	0,2100
C12	0,2170	-0,0300	-0,0370
C13	-0,1260	-0,1760	-0,1530
C14	0,1300	0,1940	0,1030
C15	0,1360	-0,1810	0,1190

C16	-0,0950	0,2180	-0,1860
C17	0,1230	-0,2160	0,1420
C18	0,2500	0,1450	-0,0270
C19	-0,1310	-0,0160	-0,0660
C20	-0,1340	-0,0700	-0,1480
C21	0,5440	0,1490	0,2900
C22	0,5160	0,1330	0,1410
C23	0,4390	0,2920	0,1320
S1	0,0580	0,4650	0,4610
S2	0,0880	0,4470	0,4380
C11	-0,5170	-0,1140	-0,1550
C12	-0,5710	-0,1560	-0,2190
N1	-0,5850	-0,4370	-0,4600
N2	-0,4700	-0,3670	-0,2390
N3	-0,4530	-0,2800	-0,2870
N4	-0,2340	-0,2620	-0,2490
N5	-0,3060	-0,3200	-0,3510
N6	-0,2980	-0,2660	-0,2830
O1	-0,5490	-0,5640	-0,4820
O2	-0,5470	-0,5680	-0,6130
O3	-0,2940	-0,4290	-0,4590
O4	-0,2850	-0,4140	-0,4280
O5	-0,3080	-0,5040	-0,5240
O6	-0,3050	-0,4720	-0,5070
O7	-0,2310	-0,4240	-0,4600
O8	-0,2690	-0,4290	-0,4590
H1	0,1340	0,1120	0,0920
H2	0,0680	0,0510	0,0130
H3	0,0670	0,0470	0,0070
H4	0,1330	0,0990	0,0700
H5	0,3130	0,2730	0,2700
H6	0,2970	0,2530	0,2370
H7	0,3070	0,3200	0,1520
H8	0,1310	0,1660	0,0820
H9	0,1070	0,1160	0,0360
H10	0,1060	0,0770	0,0740
H11	0,1390	0,1030	-
H12	0,2550	-	-

4.1.4. Vermelho Congo (VC)

A Tabela 7 contém as cargas de todos os átomos presentes na molécula de corante VC⁻² e na molécula modelo que representa a segunda conformação do Vermelho Congo (VC⁻² Conf. 2).

Tabela 7 - Cargas calculadas para o VC⁻² e VC⁻² Conf. 2

Átomo	Carga (C)	
	VC ⁻²	VC ⁻² Conf. 2
C1	-0,1380	-0,0770
C2	-0,1230	-0,1320
C3	-0,1320	-0,1230
C4	-0,0770	-0,1380
C5	0,0400	0,0260
C6	0,0010	0,0400
C7	-0,1310	0,1850
C8	0,0830	0,0830
C9	0,1850	-0,1310
C10	0,0930	0,0010
C11	-0,1200	-0,1060
C12	0,0930	0,0930
C13	-0,1060	-0,1200
C14	-0,1430	-0,1340
C15	0,0630	0,0630
C16	-0,1340	-0,1430
C17	-0,1360	-0,1360
C18	0,0640	0,0640
C19	-0,1400	-0,1400
C20	-0,1040	-0,1040
C21	0,0920	0,0920
C22	-0,1230	-0,1230
C23	0,1860	0,1860
C24	0,0790	0,0790
C25	-0,1270	-0,1270
C26	0,0010	0,0010
C27	0,0390	0,0390
C28	0,0240	0,0240
C29	-0,0770	-0,0770
C30	-0,1320	-0,1320
C31	-0,1240	-0,1240
C32	-0,1380	-0,1380
S1	0,4470	0,4470
S2	0,4470	0,4470

N1	-0,4640	-0,4640
N2	-0,2350	-0,2350
N3	-0,1860	-0,1860
N4	-0,1880	-0,1880
N5	-0,2340	-0,2340
N6	-0,4650	-0,4650
O1	-0,4420	-0,4420
O2	-0,4430	-0,4430
O3	-0,4340	-0,4340
O4	-0,4340	-0,4340
O5	-0,4420	-0,4420
O6	-0,4430	-0,4430
H1	0,0680	0,1550
H2	0,0730	0,0820
H3	0,0820	0,0730
H4	0,1550	0,0680
H5	0,1550	0,2040
H6	0,1150	0,2360
H7	0,0960	0,1020
H8	0,0980	0,0860
H9	0,1200	0,0980
H10	0,1570	0,1200
H11	0,1540	0,1570
H12	0,0820	0,1540
H13	0,0720	0,0820
H14	0,0680	0,0720
H15	0,2040	0,0680
H16	0,2340	0,2040
H17	0,1010	0,2340
H18	0,0860	0,1010
H19	0,0860	0,0860
H20	0,1020	0,0960
H21	0,2360	0,1150
H22	0,2040	0,1550

4.1.5. Preto Reativo 5 (PR5)

As cargas dos átomos do corante PR5 no seu quarto estado de ionização (PR5⁻⁵) está representada pela Tabela 8.

Tabela 8 - Cargas calculadas para o PR5⁻⁴

Átomo	Carga (C) PR5 ⁻⁴
C1	0,0030
C2	-0,2090
C3	-0,0980
C4	-0,0200
C5	-0,0950
C6	-0,1700
C7	0,1220
C8	-0,1140
C9	0,1220
C10	0,2840
C11	-0,0680
C12	0,0820
C13	-0,1450
C14	-0,0240
C15	0,2050
C16	0,0470
C17	0,0100
C18	-0,1510
C19	0,1630
C20	-0,1250
C21	-0,1100
C22	-0,0100
C23	-0,1050
C24	-0,1240
C25	-0,2090
C26	-0,0020
S1	0,5770
S2	0,3290
S3	0,4550
S4	0,4750
S5	0,3900
S6	0,5760
N1	-0,1400
N2	-0,1290
N3	-0,4350
N4	-0,1100

N5	-0,3140
O1	-0,4400
O2	-0,4210
O3	-0,4530
O4	-0,4150
O5	-0,3950
O6	-0,4080
O7	-0,4750
O8	-0,4220
O9	-0,4260
O10	-0,5880
O11	-0,4230
O12	-0,4580
O13	-0,4270
O14	-0,4120
O15	-0,3950
O16	-0,4310
O17	-0,4550
O18	-0,4220
O19	-0,4390
H1	0,1120
H2	0,1390
H3	0,2040
H4	0,1390
H5	0,1210
H6	0,1280
H7	0,1210
H8	0,1230
H9	0,2580
H10	0,1320
H11	0,1280
H12	0,2800
H13	0,2640
H14	0,1850
H15	0,1180
H16	0,0960
H17	0,1210
H18	0,1400
H19	0,2010
H20	0,1400
H21	0,1180

4.1.6. Laranja Brilhante Reativo (LBR)

A Tabela 9 mostra as cargas dos átomos do corante Laranja Brilhante Reativo no seu estado de ionização utilizado neste estudo (LBR^{-3}). Os átomos apresentados na tabela seguem a ordem exibido na Figura 24 do Capítulo 3.

Tabela 9 - Cargas calculadas para o LBR^{-3}

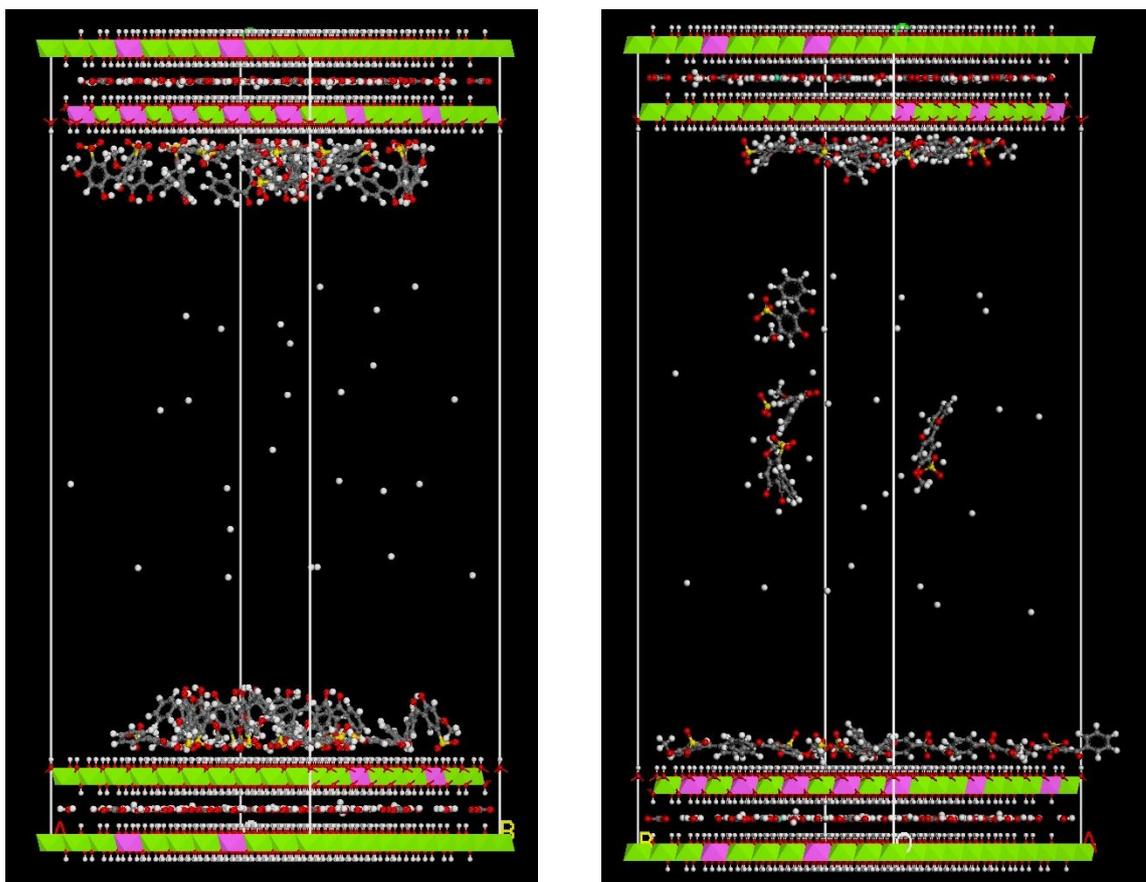
Átomo	Carga (C) LBR^{-3}
C1	-0,1320
C2	-0,0120
C3	-0,0080
C4	-0,1130
C5	0,1380
C6	0,0200
C7	0,2550
C8	0,0470
C9	0,0160
C10	-0,1540
C11	0,0810
C12	-0,0300
C13	-0,1440
C14	-0,1650
C15	0,1760
C16	-0,1640
C17	0,3360
C18	0,1070
C19	0,1050
S1	0,4560
S2	0,4510
S3	0,4510
Cl1	-0,0790
Cl2	-0,0730
N1	-0,030
N2	-0,016
N3	-0,291
N4	-0,332
N5	-0,271
N6	-0,342
O2	-0,4110

O3	-0,4090
O4	-0,4400
O5	-0,4390
O6	-0,4360
O7	-0,3730
O8	-0,4190
O9	-0,4110
O10	-0,4770
<hr/>	
H1	0,1250
H2	0,1550
H3	0,1290
H4	0,2410
H5	0,1360
H6	0,0750
H7	0,1130

4.2. Adsorção dos corantes

As adsorções das moléculas de corantes foram conduzidas até que a saturação de cada molécula fosse atingida. Além do HDL e das moléculas de corantes adicionou-se à caixa de simulação modelos esféricos para átomos de hidrogênio (H^+) ou sódio (Na^+), pois, acredita-se, que esses prótons sejam provenientes das moléculas de corantes em seus diversos estados de ionização. Com os resultados das simulações foi possível estudar o posicionamento dos corantes e as áreas ocupadas por eles nas superfícies.

Para as moléculas de $MBSA^{-1}$ e $MBSA^{-2}$ temos uma proporção de 1:1 e 2:1 de hidrogênio para $MBSA^{-1}$ e $MBSA^{-2}$ respectivamente. Na Figura 25 está representado os resultados das simulações para o corante MBSA.

Figura 25 - Adsorção da $MBSA^{-1}$ e $MBSA^{-2}$ 

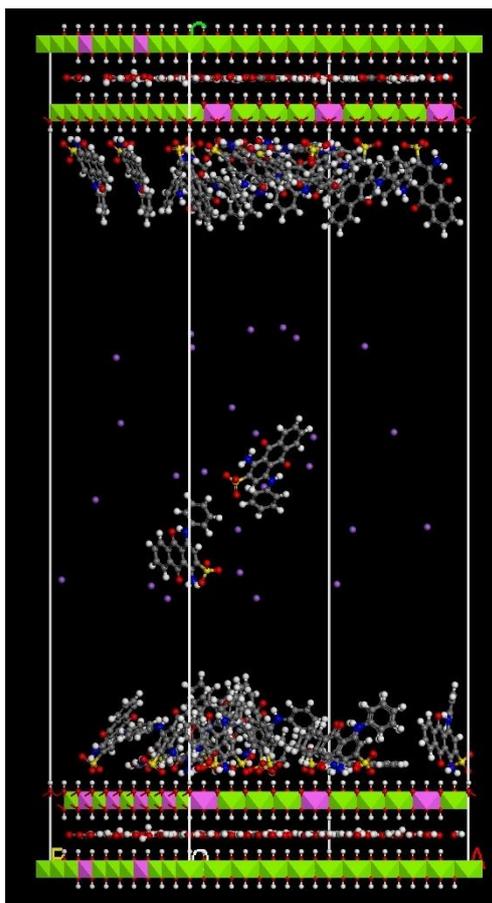
Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura acima observa-se que os grupos sulfônicos da molécula de $MBSA^{-1}$ estão alinhados de maneira perpendicular à superfície do HDL. Este comportamento já tinha sido reportado nos trabalhos de Cai et al. 1994. (CAI, HILLIER, *et al.*, 1994). No entanto, o $MBSA^{-2}$ alinha-se paralelamente à superfície da hidrotalcita, o que justifica, também, a diferença na quantidade de moléculas adsorvidas de $MBSA^{-1}$ e $MBSA^{-2}$ em HDL.

Quando o $MBSA$ está na forma desprotonada, o H^+ gira em torno da molécula de $MBSA^{-1}$ carregada negativamente para estabilizá-la. (BHARGAVA. e BALASUBRAMANIAN., 2007). Entretanto, quando temos a presença da superfície do HDL carregada positivamente, as moléculas de caráter aniônico encontrar-se-ão energeticamente mais estáveis adsorvidas na superfície do que em solução. Assim, uma vez adsorvido pela superfície, o $MBSA^{-1}$ deixa de atrair o hidrônio proveniente dele, e o mesmo passa para a solução. Como o $MBSA^{-2}$ é cercado por dois hidrogênios em forma de cátion, sua estabilidade é mais forte na solução se comparado ao $MBSA^{-1}$, o que resulta numa adsorção menor de $MBSA^{-2}$ pela superfície, como pode ser observado na Tabela 10.

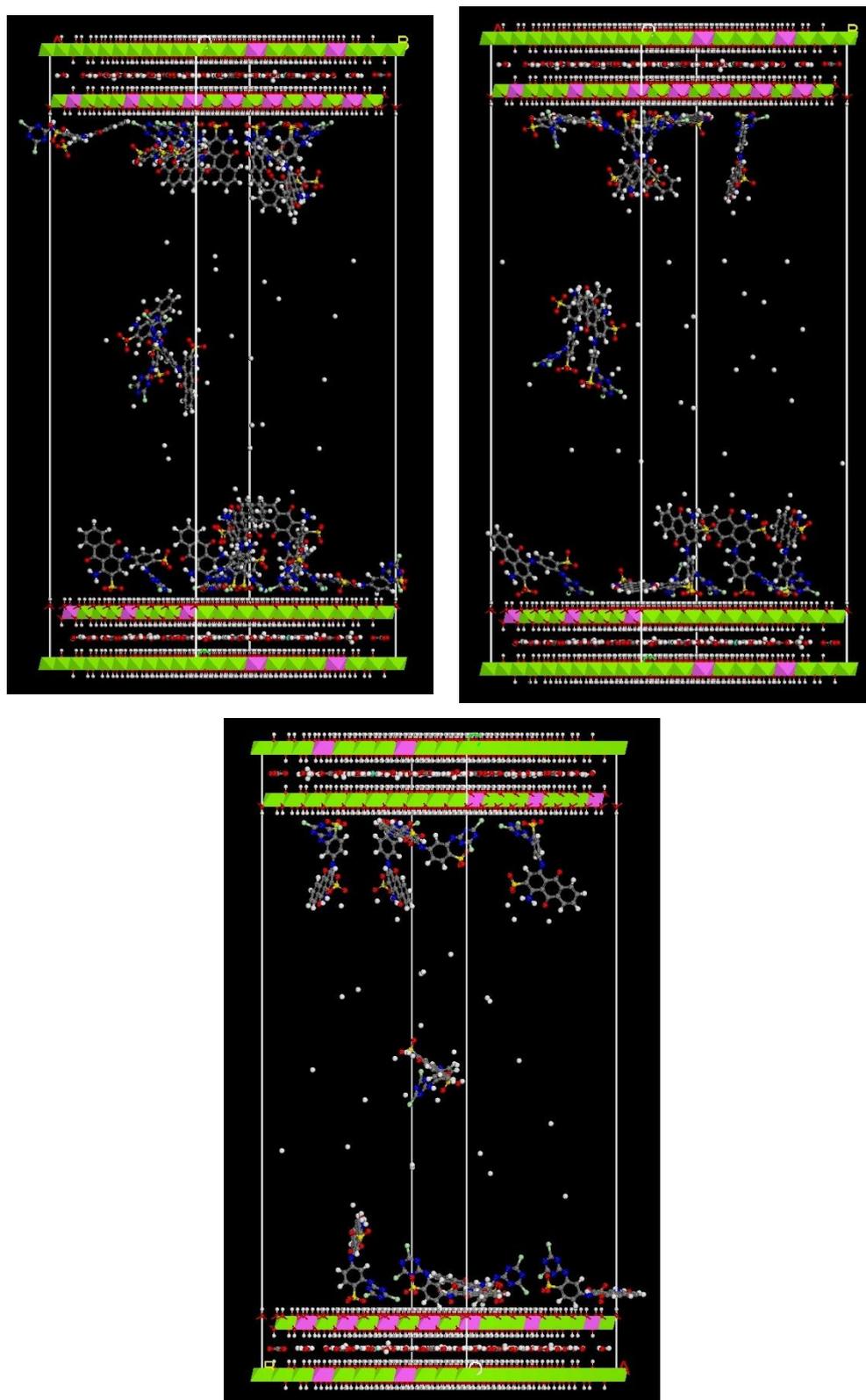
Um raciocínio semelhante foi aplicado para as demais moléculas de corante. No caso do Azul Ácido 25, observou-se que o estado mais estável da molécula de AA25⁻¹ é adsorvido na superfície, semelhante ao MBSA⁻¹, do que em solução interagindo com os átomos de sódio (Na⁺). A Figura 26 mostra a adsorção do AA25⁻¹ e ressalta o alinhamento dos grupos sulfônicos com a superfície da hidrotalcita.

Figura 26 - Adsorção do AA25⁻¹



Fonte: Elaborada pelo autor

No caso do Azul Reativo 4 que apresenta três estados comuns de ionização (AR4⁻², AR4⁻³ e AR4⁻⁴) (EPOLITO, LEE, *et al.*, 2005), o comportamento é semelhante ao do MBSA em relação a quantidade de moléculas adsorvidas e o estado de ionização. Analisando a Figura 27 e a Tabela 10 é possível observar que com o aumento do estado de ionização a molécula de corante encontra seu estado mais estável interagindo com os hidrônios presentes em solução do que com a superfície carregada positivamente do HDL.

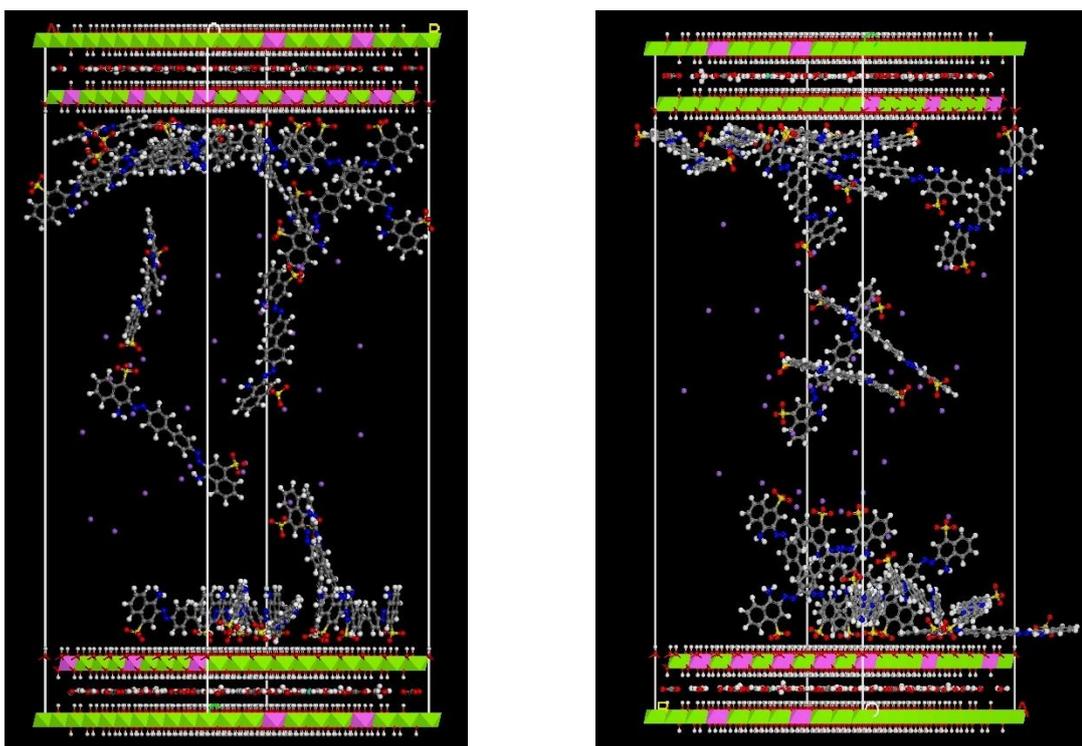
Figura 27 - Adsorção do AR4⁻², AR4⁻³ e AR4⁻⁴

Fonte: Elaborada pelo autor

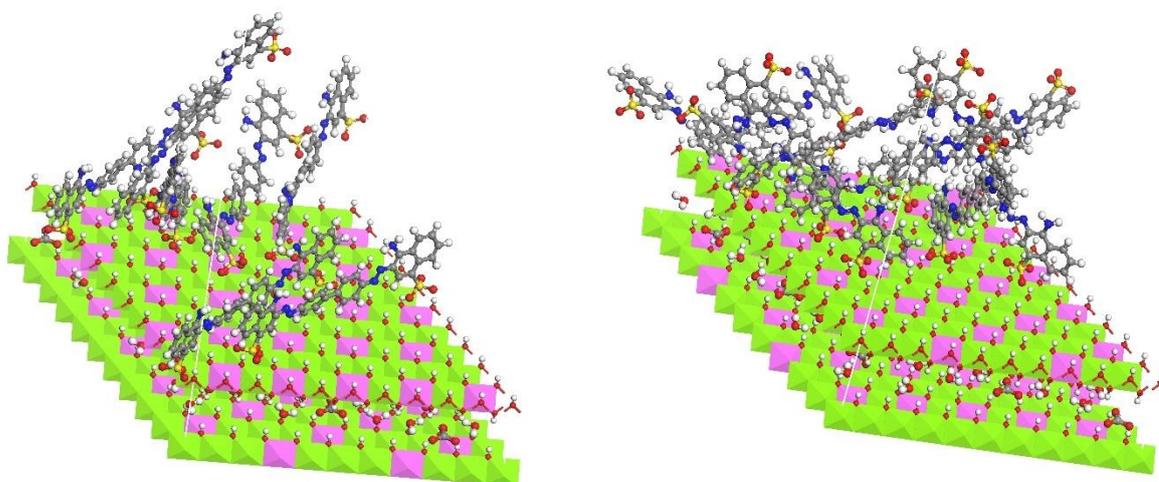
Para o corante Vermelho Congo em seu estado de ionização VC⁻² não se observou diferenças significativas entre as duas conformações estudadas nas simulações de Monte Carlo

no ensemble canônico já que ambas atingem a saturação com aproximadamente o mesmo número de moléculas, como mostra a Tabela 10. Além disso, pode-se observar o comportamento do posicionamento perpendicular da molécula de corante, devido as interações do grupo sulfônico com a superfície da hidrotalcita. Para as moléculas de VC²⁻ e VC²⁻ Conf.2 temos a mesma proporção 2:1 de sódio para molécula de corante respectivamente. A Figura 28 e a Figura 29 mostram a adsorção do corante VC²⁻ e VC²⁻ Conf.2 em HDL.

Figura 28 - Adsorção do VC²⁻ e VC²⁻ Conf.2

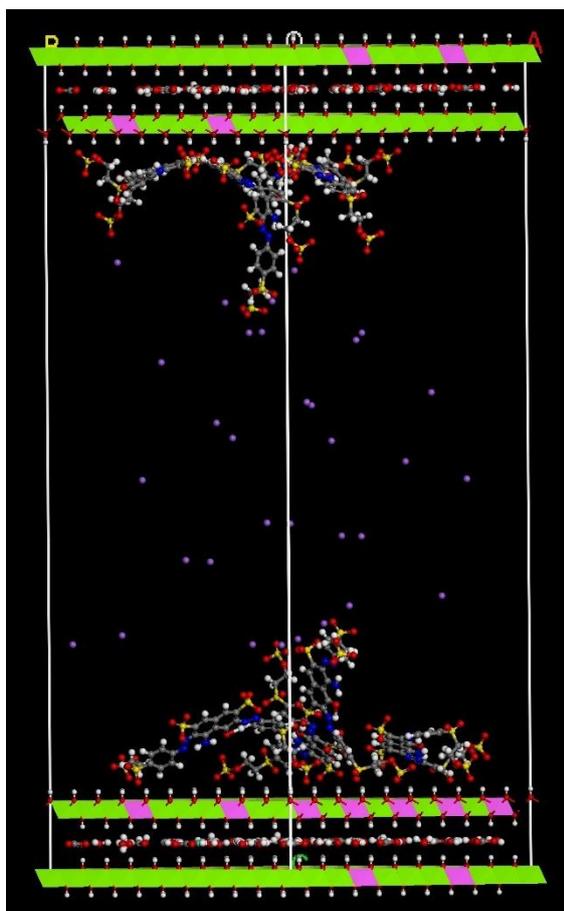


Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 29 - Vista da superfície dos corantes VC⁻² e VC⁻² Conf.2

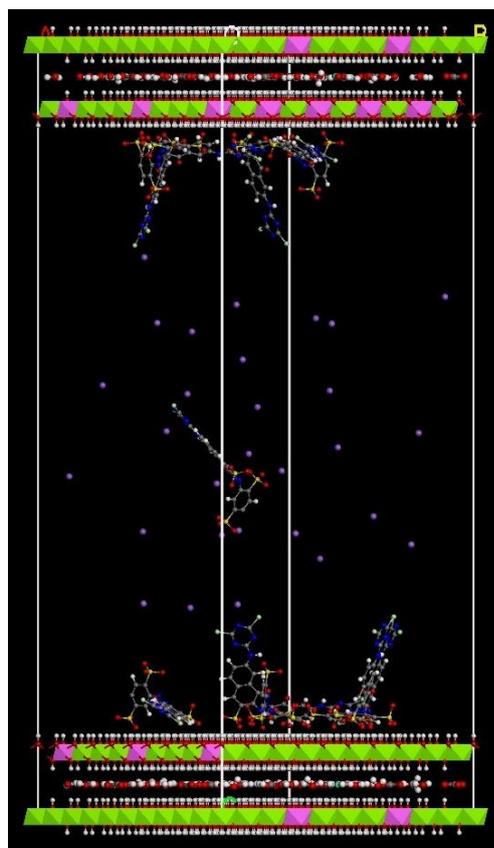
PFonte: Elaborada pelo autor

O corante PR5 é uma molécula de peso molecular bastante elevado (991,82 g/mol) e com grupos sulfônicos distribuídos nas quatro extremidades de sua estrutura, como apresenta o modelo átomo-átomo da Figura 22. Desse modo, o PR5⁻⁴ possui um estado mais estável interagindo com os átomos de sódio em solução do que com a superfície positiva do HDL. Essa é uma explicação para a adsorção do PR5⁻⁴ atingir a saturação com poucas moléculas. Além disso, observa-se na Figura PR5 que as moléculas adsorvidas na superfície não possuem um padrão de posicionamento. Por isso, as simulações com este corante foram repetidas até que as variações entre elas não fossem significativas.

Figura 30 - Adsorção do PR5⁻⁴

Fonte: Elaborada pelo autor

Por fim, o corante Laranja Brilhante Reativo após sofrer três desprotonações LBR⁻³ possui o comportamento semelhante ao MBSA⁻², e é mais estável em solução do que adsorvido na superfície. A Figura abaixo mostra a adsorção do LBR⁻³ em HDL até atingir a saturação.

Figura 31 - Adsorção do LBR⁻³

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3. Cálculo da Área Ocupada

Utilizando a Equação 14 e a molécula sonda para percorrer a caixa de simulação ao fim dos passos de Monte Carlo no ensemble canônico, calculou-se a área média ocupada por cada molécula de corante como está representado na Tabela 10.

Tabela 10 - Áreas médias ocupadas pelas moléculas de corantes

Corante	Saturação (Quantidade de moléculas)	Área média ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$)
MBSA ⁻¹	12~14	61,0781
MBSA ⁻²	7~9	100,2343
AA25 ⁻¹	12	66,6542
AR4 ⁻²	7	107,8676
AR4 ⁻³	5~6	134,8355
AR4 ⁻⁴	4	155,9047
VC ⁻²	7~8	99,0853
VC ⁻² Conf. 2	7~10	98,1084
PR5 ⁻⁴	3~5	179,0000
LBR ⁻³	4~5	144,5164

Analisando a tabela acima nota-se que as moléculas de MBSA⁻¹ e AA25⁻¹ possuem áreas médias e quantidade de moléculas para atingir a saturação muito próximos. Isso ocorre porque as duas moléculas possuem o mesmo estado de ionização (-1), desse modo, é mais estável para elas adsorverem na superfície do HDL do que estar em solução. Além disso, essa semelhança é reflexo dos seus baixos pesos moleculares quando comparados com os demais corantes.

Com os resultados obtidos é possível observar um comportamento para as moléculas que possuem mais de um estado de ionização, como, o MBSA e o AR4. O aumento do estado de ionização, resulta em uma diminuição no número de moléculas de corante para atingir a saturação e em um aumento da área médias ocupada por elas. Isso ocorre porque o aumento do número de ionização aumenta o número de hidrônios na solução, desse modo os corantes encontram-se mais estáveis em solução do que adsorvidos na superfície do HDL. Além disso, as moléculas que estão adsorvidas na superfície apresentam alguma rotação o que resulta no aumento da área ocupada.

É importante observar que mesmo apresentando duas conformações o corante Vermelho Congo a apresentou praticamente os mesmos resultados para quantidade de moléculas na saturação e área média por molécula.

Outra molécula que merece atenção é o Preto Reativo 5 que atinge a saturação com o menor número de moléculas e ocupa a maior área. Como já apresentado na sessão anterior, a molécula de PR5 possui um peso molecular elevado comparado as outras moléculas de corantes e seus grupos sulfônicos distribuídos nas extremidades de sua estrutura. Portanto, o PR5⁻⁴ é mais estável em solução do que adsorvido na superfície da hidrotalcita. Outro fator importante, é que devido ao tamanho da molécula de PR5 é provável a ocorrência de impedimento estérico.

4.4. Comparação com resultados experimentais

Através das simulações obtidas e assumindo a formação de monocamadas, foi possível calcular a quantidade adsorvida na saturação do HDL para as seguintes moléculas de corantes: MBSA⁻¹, AA25⁻¹ e AR4⁻². Estes valores foram comparados com os resultados experimentais dos trabalhos de Cai et al. 2004 e de Aguiar et al. 2013 e apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Comparação entre valores adsorvidos simulados e experimentais

Corante	Quantidade Adsorvida Simulada (mol/ Å ²)	Quantidade Adsorvida Experimental (mol/ Å ²)
MBSA ⁻¹	0,20 x 10 ⁻²⁵	0,24 x 10 ⁻²⁵ ^a
AA25 ⁻¹	0,26 x 10 ⁻²⁵	0,48 x 10 ⁻²⁵ ^b
AR4 ⁻²	0,17 x 10 ⁻²⁵	0,33 x 10 ⁻²⁵ ^b

^a Cai et al. 2004; ^b Aguiar et al. 2013

Na tabela acima, nota-se que os valores simulados e experimentais para a molécula de corante MBSA⁻¹ são semelhantes, mas para as demais moléculas os resultados são divergentes. No entanto, observa-se que os valores da quantidade adsorvida simulada e experimental seguem a proporção de 1,5:1 de AA25⁻¹:AR4⁻². Essa proporção indica que um fator de 0,5 aplicado linearmente nos resultados experimentais é suficiente para corrigir essa diferença. O fator de correção pode ser obtido considerando que o cálculo da área é maior fonte de erro experimental, pois a área é calculada através de isothermas de N₂ a 77K (AGUIAR, BEZERRA, *et al.*, 2013). O valor da área em questão utilizada foi de 125 m²/g. Assumindo um erro de 20% nessa medida e considerando uma área de 150 m²/g o fator de 0,5 seria obtido e os resultados experimentais e simulados seriam semelhantes.

5. CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível otimizar a geometria e calcular as cargas das moléculas de MBSA, AA25, AR4, VC, PR5 e LBR em diferentes estados de ionização utilizando DFT através do programa DMol3.

Através das simulações do tipo Monte Carlo no ensemble canônico (NVT), pôde-se reproduzir a adsorção dos corantes e observar o seu posicionamento na superfície da hidrotalcita. Observou-se que, de fato, moléculas de corantes com maior estado de ionização, como o MBSA⁻² e AR4⁻⁴, adsorve em menor quantidade que corantes com um menor estado de ionização. Essa diferença deve-se as interações com os átomos hidrogênicos ou sódio protonados em solução, tornando esta configuração o estado mais estável de energia.

Os resultados das simulações também foram utilizados para calcular as áreas médias ocupadas por cada molécula de corante. Estes cálculos apresentaram uma relação de que quanto maior o estado de ionização, menor o número de moléculas na saturação e maior área média ocupada.

Comparando os valores das quantidades adsorvidas na simulação com os valores experimentais para as moléculas de MBSA⁻¹, AA25⁻¹ e AR4⁻², encontrou-se resultados semelhantes para a MBSA-1, mas valores distintos para as demais moléculas. No entanto, a proporção entre AA25⁻¹:AR4⁻² foi mantida e acredita-se que os cálculos podem ser corrigidos aplicando um fator de 0,5 proveniente dos erros associados ao cálculo da área da hidrotalcita no procedimento experimental.

Tendo em vista que se utilizou o campo de força UFF, observa-se uma oportunidade de melhoria no desenvolvimento de um campo de força específico para moléculas de corantes. Outra oportunidade seria a realização de outro estudo em que as moléculas de corantes não fossem consideradas rígidas, pois muitos dos corantes estudados apresentam estruturas químicas muito grandes, desse modo é necessário considerar seus efeitos de torção nas simulações. Além disso, um estudo experimental para os outros corantes (VC, PR5 e LBR) com o objetivo de comparar a quantidade adsorvida simulada e experimental seria importante para validar os dados simulados. No entanto, estes experimentos seriam bastante úteis para a validação dos dados simulados.

Apesar das restrições apresentadas conclui-se que a metodologia seguida por este estudo pode ser aplicada para novas simulações moleculares de outras moléculas de corantes, em diferentes estados de ionização, na superfície da HDL.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J. E. et al. Adsorption of Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solution on Non-Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxide: Experimental and Theoretical Study. **Separ Sci Technol**, v. 48, p. 2307-2316, Setembro 2013.
- BELLOTO, M. et al. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 8527-8534, 1996.
- BHARGAVA., B. L.; BALASUBRAMANIAN., S. Refined Potential model for atomistic simulations of ionic liquid. **The Journal of Chemical Physics**, n. 127, p. 114510, 2007.
- BOUSHER, A.; SHEN, X.; EDYVEAN, R. Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption Onto Low-cost Waste Materials. **Water Science**, v. 31, n. 8, p. 2084-2092, Fevereiro 1997.
- CAI, H. et al. Nanoscale Imaging of Molecular Adsorption. **Science**, v. 266, p. 1551-1555, 1994.
- COUTINHO, K. **Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos**. Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. [S.l.], p. pp. 48-73. 2000.
- CYGAN, R. T.; LIANG, J.-J.; KALINICHEV, A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. **J. Phys. Chem.**, v. 108, p. 1255-1266, 2004.
- EPOLITO, W. J. et al. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, p. 35-46, 2005.
- GUARATINI, C.; ZANONI, B. Corantes têxteis. **QUÍMICA NOVA**, v. 23, 2000.
- GUO, L. et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, p. 12, Fevereiro 2018.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev**, v. 136, p. 864, 1964.
- KIMURA, I. **Remoção de Corantes Reativos Contendo Grupos Vinilsulfona e Triazina por Adsorção e Coagulação/Floculação com Quitosana**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2001.

- LUCENA, S. M. P. **Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 60. 2006.
- MELO, A. Faturamento do setor têxtil deve subir 5,5% em 2018, aponta Abit. **Valor Econômico**, 07 Dezembro 2017. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/imprimir/noticia/5221045>>. Acesso em: 12 Março 2018.
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **J. Chem. Phys**, v. 21, p. 1087, 1953.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, v. 5, 2013.
- PEREIRA, P. M. **Síntese e Caracterização do Material Hidrotalcita-Hidroxiapatita e sua Aplicação na Reação de Transesterificação do Óleo de Soja**. Universidade Federal do Pará. Belém, p. 88. 2016.
- RAPPE, A. K. et al. UFF, A Full Periodic-Table Force-Field for Molecular Mechanics and Molecular – Dynamics Simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10024-10035, 1992.
- REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Catalysis Journal**, v. 101, p. 352-359, 1986.
- SERWICKA, E. . B. K. Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. **Catalysis Today**, Junho 2004.
- SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 100. 2006.
- SUN, H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications – Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 7338-7364, 1998.
- WANG, J. et al. Molecular modeling of the structure and energetics of hydrotalcite hydration. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 145-150, 2001.

YANG, Z. et al. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. **The Royal Society of Chemistry**, n. 6, Agosto 2016.