



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Processamento coloidal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a seletividade
superficial na adsorção específica de taninos

Jaíne Webber

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson C. D. Cruz
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi

Caxias do Sul, dezembro de 2017.

Jaíne Webber

Processamento coloidal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a seletividade superficial na adsorção específica de taninos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito necessário para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson C. D. Cruz

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi

Caxias do Sul, dezembro de 2017.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

W371p	Webber, Jaíne, 1990- Processamento coloidal de α -Al ₂ O ₃ e a seletividade superficial na adsorção específica de taninos / Jaíne Webber. – 2017. 162 f. : il. ; 30 cm Apresenta bibliografia. Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul , Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017. Orientação: Prof. Dr. -Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz. Coorientação: Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi. 1. Processos químicos. 2. Taninos. 3. Alumina. 4. Adsorção. I. Cruz, Robinson Carlos Dudley, orient. II. Zorzi, Janete Eunice, coorient. III. Título. CDU 2.ed.: 66.09
-------	--

Índice para o catálogo sistemático:

1. Processos químicos	66.09
2. Taninos	547.98
3. Alumina	666.762.11
4. Adsorção	66.081.3

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária Michele
Fernanda Silveira da Silveira – CRB 10/2334

Jaíne Webber

Processamento coloidal de α -Al₂O₃ e a seletividade superficial na adsorção específica de taninos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito necessário para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 19 de dezembro de 2017.

Banca Examinadora:

Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Janete Eunice Zorzi (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Antonio Shigueaki Takimi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. José Vitório Emiliano
Qualitech - Qualidade e Tecnologia Ltda.

Dr. Marcelo Giovanella
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À Deus e ao plano espiritual, pela oportunidade encarnatória e pela iluminação recebida durante esta jornada.

Ao professor Robinson, por toda orientação, apoio, dedicação e ensinamentos concedidos ao longo deste período.

À professora Janete, pela coorientação e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Ana Segadães da Universidade de Aveiro (Portugal), pela orientação, apoio e amizade durante o período de doutorado-sanduíche.

Ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul e à equipe de funcionários e bolsistas envolvidos, por disponibilizar a infraestrutura necessária para realização deste trabalho.

Ao professor Valdemar Esteves da Universidade de Aveiro, por disponibilizar seu laboratório para realização das análises de titulação potenciométrica e pelas discussões relevantes. Um agradecimento à sua equipe, em especial à Vânia Calisto, pelo auxílio com o procedimento experimental.

Aos departamentos de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMAC) e de Química (DQ) da Universidade de Aveiro e aos funcionários envolvidos, por disponibilizarem a infraestrutura para a realização do trabalho durante o período de doutorado-sanduíche.

À CAPES, pela bolsa de doutorado concedida no Brasil e pela bolsa de doutorado-sanduíche (PDSE, processo: 88881.135911/2016-01).

Aos meus pais José e Oraides, e ao meu namorado Maicon, por todo amor, companheirismo, apoio, incentivo e paciência que sempre tiveram em todos os momentos desta jornada, em especial, durante o período de doutorado-sanduíche.

Aos demais professores, funcionários, bolsistas, colegas e amigos que de alguma maneira contribuíram ou estiveram presentes ao longo deste período.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIACÕES	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE EQUAÇÕES	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.1.1 <i>Objetivos Específicos</i>	18
2 REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 PROCESSAMENTO COLOIDAL DE PARTÍCULAS CERÂMICAS	20
2.1.1 <i>Estabilização de Partículas Cerâmicas Coloidais</i>	20
2.2 INTERAÇÕES INTERPARTÍCULAS	22
2.2.1 <i>Interações de van der Waals</i>	22
2.2.1.1 Potencial Atrativo	23
2.2.2 <i>Interações Eletrostáticas</i>	24
2.2.2.1 Adsorção de Íons Específicos e Geração de Cargas Superficiais.....	24
2.2.2.2 Dupla Camada Elétrica (EDL)	25
2.2.2.3 Potencial Superficial e Potencial Zeta.....	27
2.2.2.4 Ponto de Carga Zero e Ponto Isoelétrico.....	29
2.2.2.5 Potencial Elétrico Repulsivo	30
2.2.3 <i>Interações Estéricas</i>	31
2.2.4 <i>Interações Eletroestéricas</i>	32
2.2.5 <i>Forças de Depleção</i>	34
2.2.6 <i>Ligações de Hidrogênio</i>	35
2.3 ALUMINA	37
2.4 REATIVIDADE QUÍMICA SUPERFICIAL DA ALUMINA	38
2.4.1 <i>Reatividade à Água</i>	39
2.4.1.1 Tipos de Adsorção de H ₂ O.....	40
2.4.2 <i>Tipos de Hidroxilas</i>	42
2.4.2.1 Frequências de Estiramento no Infravermelho.....	44
2.4.2.2 Deslocamentos Químicos ²⁷ Al e ¹ H SSNMR	47
2.4.3 <i>Afinidade a Prótons</i>	48

2.4.3.1	Modelo de Um Sítio e Um pK_a	49
2.4.3.2	Modelo de Um Sítio e Dois pK_a	49
2.4.3.3	Modelo MUSIC	50
2.4.3.4	Influência da Relaxação Superficial.....	50
2.4.3.5	Influência do Potencial Elétrico Superficial.....	51
2.4.4	<i>Superfícies da α-Al_2O_3</i>	52
2.4.4.1	Superfície (0001)	53
2.4.4.2	Superfície (1102)	54
2.4.4.3	Superfície (1120)	57
2.4.5	<i>Semelhança com Hidróxidos e Aluminas de Transição</i>	58
2.4.6	<i>Estimativa de PZC da α-Al_2O_3</i>	58
2.4.7	<i>Desidroxilação</i>	60
2.5	INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO SUPERFICIAL	61
2.5.1	<i>Modelos de Adsorção</i>	63
2.5.1.1	Modelo de Adsorção de Langmuir.....	63
2.5.1.2	Modelo de Adsorção de Freundlich	64
2.5.1.3	Modelo de Adsorção de Sips.....	64
2.5.1.4	Modelo de Adsorção de Redlich-Peterson	65
2.6	TANINOS.....	65
2.6.1	<i>Taninos Hidrolisáveis</i>	66
2.6.1.1	Ácido Tânico.....	66
2.6.2	<i>Taninos Condensados</i>	68
2.6.2.1	Extrato de Acácia	70
2.6.2.2	Sulfonação de Taninos de Extrato de Acácia	73
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	76
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	76
3.1.1	<i>Desaglomeração e Diálise da Alumina</i>	76
3.1.2	<i>Determinação de Ponto Isoelétrico de α-Al_2O_3</i>	77
3.1.3	<i>Caracterização das Soluções de Taninos</i>	78
3.1.4	<i>Determinação de pK_a e PZC da α-Al_2O_3 e pK_a dos Taninos</i>	79
3.1.5	<i>Adição de Taninos em Suspensões de Alumina</i>	80
3.1.6	<i>Soluções de Referência para Curvas de Calibração</i>	82
3.1.7	<i>Obtenção das Curvas de Adsorção</i>	82
3.2	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	83
3.2.1	<i>Análise de Área Superficial Específica</i>	83
3.2.2	<i>Análise de Titulação Potenciométrica</i>	83
3.2.3	<i>Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz</i>	84

3.2.4	<i>Análise de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i>	85
3.2.5	<i>Análise de Ressonância Magnética Nuclear</i>	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE α - Al_2O_3	87
4.1.1	<i>Limpeza Superficial</i>	87
4.1.2	<i>Área Superficial Específica</i>	88
4.1.3	<i>Determinação dos Valores de pK_a</i>	89
4.1.4	<i>Valores de pK_a Calculados</i>	94
4.1.5	<i>Ponto Isoelétrico</i>	96
4.1.6	<i>Análise DRIFTS</i>	98
4.1.7	<i>Análise ^{27}Al e ^1H SSNMR</i>	100
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS TANINOS	102
4.2.1	<i>Determinação do pK_a dos Taninos</i>	102
4.2.2	<i>Análise ATR</i>	104
4.2.3	<i>Análise ^{13}C SSNMR</i>	108
4.3	EFEITO DA ADIÇÃO DOS TANINOS NAS SUSPENSÕES DE α - Al_2O_3	110
4.3.1	<i>Variações no pH</i>	110
4.3.1.1	<i>Influência da Força Iônica no pH das Suspensões</i>	112
4.3.2	<i>Efeito no Potencial Zeta das Suspensões</i>	114
4.3.2.1	<i>Influência da Força Iônica no Potencial Zeta das Suspensões</i>	117
4.4	INTERAÇÕES ENTRE TANINOS E A SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS.....	118
4.4.1	<i>Influência da Força Iônica na Capacidade de Adsorção dos Taninos</i>	123
4.5	EFEITO DA ADSORÇÃO DE TANINOS NA DISPERSÃO DAS PARTÍCULAS.....	124
4.5.1	<i>Influência da Força Iônica no d_H das Partículas</i>	127
4.6	IDENTIFICAÇÃO DAS INTERAÇÕES ALUMINA-TANINO	130
4.6.1	<i>Partículas de α-Al_2O_3 (AD) Recobertas com TH</i>	130
4.6.2	<i>Partículas de α-Al_2O_3 (AD) Recobertas com TC</i>	131
4.6.3	<i>Partículas de α-Al_2O_3 (AD) Recobertas com TS</i>	132
4.6.4	<i>Influência do Teor de Tanino Adsorvido na Interação com α-Al_2O_3</i>	134
4.6.5	<i>Partículas de α-Al_2O_3 (AAP) Recobertas com TH e TS</i>	137
4.7	INTERAÇÃO ENTRE ALUMINA E TANINOS	140
5	CONCLUSÕES	144
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
7	ANEXOS	159

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIACÕES

a	raio da partícula (nm)
AAP	alumina de alta pureza
AD	alumina dialisada
a_{dep}	raio do depletante (nm)
A_H	constante de Hamaker (J)
AND	alumina não dialisada
a_{RP}	coeficiente de afinidade (mL/mg)
ASE	área superficial específica
ATR	<i>attenuated total reflectance</i>
BDM	Bockris, Devanathan e Muller
BET	Brunauer, Emmett e Taller
c	concentração iônica (mol/L)
C_e	concentração de equilíbrio (mg/mL)
C_{HNO_3}	concentração de HNO ₃ (mol/L)
C_i	concentração inicial (mol/L)
C_f	concentração final (mol/L)
CP	<i>cross polarization</i>
CUS	<i>surface coordinatively unsaturated</i>
d_{50}	diâmetro médio (nm)
d_H	diâmetro médio hidrodinâmico (nm)
DLS	<i>dynamic light scattering</i>
DRIFTS	<i>diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i>
d_s	distância a partir da superfície onde a medida é considerada (nm)
DTP	distribuição de tamanho de partícula
E_{ads}	espessura da camada de moléculas adsorvidas (nm)
EDL	<i>electrical double layer</i>
F	constante de Faraday (C/mol)
FP	<i>flip angle</i>
h	distância de separação mínima entre as superfícies das partículas (nm)
IEP	<i>isoelectric point</i>

IR	<i>infrared</i>
K_a	constante de acidez
$K_{a,app}$	constante de acidez intrínseca aparente
K_F	constante de adsorção de Freundlich (mL/mg)
K_L	constante de adsorção de Langmuir (mL/mg)
K_{LF}	constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (mL/mg)
K_{RP}	constante de adsorção de Redlich-Peterson (mL/mg)
MAS	<i>magic angle spinning</i>
Me	cátion metálico
M_m	massa molar (g/mol)
m	nº de orbitais moleculares do oxigênio ocupados por ligação covalente
m^S	nº de orbitais moleculares do oxigênio superficial ocupados por ligação covalente
m^W	nº de orbitais moleculares do oxigênio da água ocupados por ligação covalente
MUSIC	<i>multisite complexation</i>
n	nº de orbitais moleculares do oxigênio não ocupados
n^S	nº de orbitais moleculares do oxigênio superficial não ocupados
n^W	nº de orbitais moleculares do oxigênio da água não ocupados
pH	potencial hidrogeniônico
PHE	plano de Helmholtz externo
PHI	plano de Helmholtz interno
PE	ponto de equivalência
PZC	<i>point of zero charge</i>
R	constante universal dos gases (J/mol.K)
s_H	valência da ligação com o hidrogênio
s_{Me}	valência da ligação do cátion metálico no <i>bulk</i>
s_A^S	valência de ligação de hidrogênio na superfície (receptor)
s_D^S	valência de ligação de hidrogênio na superfície (doador)
s_A^W	valência de ligação de hidrogênio na água (receptor)
s_D^W	valência de ligação de hidrogênio na água (doador)
SSNMR	<i>solid state nuclear magnetic resonance</i>
T	temperatura absoluta (K)
TH	tanino hidrolisável

TC	tanino condensado
TS	tanino sulfonado
U	mobilidade eletroforética (cm/Vs)
V	carga formal do oxigênio
V_{dep}	potencial atrativo de depleção (kT)
V_{elect}	potencial repulsivo (kT)
V_i	volume inicial (mL)
V_f	volume final (mL)
V_{PE}	volume no ponto de equivalência (mL)
V_{vdW}	potencial atrativo de van der Waals
z	valência do íon
α	grau de ionização
Γ_{ads}	densidade da camada de molécula adsorvidas
Γ_m	adsorção máxima (mg/g)
Γ_s	quantidade de moléculas adsorvidas (mg/g)
δ	deslocamento químico (ppm)
δ	deformação angular
ϵ_0	permissividade do vácuo (C ² /J.m)
ϵ	constante dielétrica do líquido (adimensional)
k	comprimento de Debye recíproco (nm ⁻¹)
κ^{-1}	comprimento de Debye (nm)
μ^n	nº de coordenação de hidroxilas superficiais (n=1, 2, 3)
$\tilde{\nu}$	nº de onda (cm ⁻¹)
ν	estiramento
ξ	potencial zeta (mV)
σ	carga formal no sítio superficial
η	viscosidade (cp)
Π_{dep}	fração volumétrica de depletante
Ψ_0	potencial elétrico superficial (mV)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipo de mecanismos de estabilização de partículas coloidais.....	21
Figura 2: Tipos de interações de van der Waals (adaptado: [21]).....	22
Figura 3: Modelos desenvolvidos para a EDL: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern, (d) Grahame e (e) BDM (adaptado: [4]).	26
Figura 4: (a) Variação do potencial zeta de alumina e sílica em função do pH e (b) efeito do aumento da força iônica sobre o potencial zeta da alumina (adaptado: [27]).	28
Figura 5: Conformação de moléculas adsorvidas na superfície de partículas: (a) estendida e empacotada, (b) compacta, (c) estendida e volumosa e (d) formação de ponte.	32
Figura 6: Distância de separação para interações estéricas.....	32
Figura 7: Conformação de polieletrólitos adsorvidos em (a) baixo e (b) alto grau de ionização.	33
Figura 8: Floculação por depleção.....	34
Figura 9: (a) Ligações químicas na molécula H ₂ O e (b) estrutura tetraédrica resultante das ligações de hidrogênio.....	36
Figura 10: Mecanismos de adsorção de H ₂ O na superfície de α -Al ₂ O ₃ : (a) atração, (b) adsorção molecular, (c) adsorção dissociativa e (d) adsorção física.	41
Figura 11: Representação de uma partícula com água adsorvida fisicamente e água livre.	42
Figura 12: Tipos de hidroxilas na superfície das aluminas.....	43
Figura 13: Morfologia de uma partícula de α -Al ₂ O ₃ (adaptado: [58]).....	52
Figura 14: Modelos de diferentes estruturas superficiais estequiométricas (superiores) e hidroxiladas (inferiores) da α -Al ₂ O ₃ . Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e branca, respectivamente (adaptado: [58]).	52
Figura 15: (a) Vista superior da superfície (0001) terminada por Al. (b) Vista lateral da superfície não hidroxilada antes e (c) após a relaxação. (d) Vista lateral da superfície hidroxilada com grupos Al _{VI} - μ^2 -OH antes e (e) após a relaxação. Átomos Al, O e H são representados nas cores azul, vermelha e branco, respectivamente (adaptado: [92]).	53
Figura 16: Representação da estrutura α -Al ₂ O ₃ na direção [1102]. Átomos Al e O são representados nas cores cinza e vermelha, respectivamente (adaptado: [47]).....	54
Figura 17: Cinco terminações possíveis para a superfície (1102) da α -Al ₂ O ₃ . Átomos Al e O são representados nas cores cinza e vermelha, respectivamente (adaptado: [47]).....	54
Figura 18: Terminações superficiais (1102) α -Al ₂ O ₃ propostas por: (a) Catalano <i>et al</i> [91] e (b) Trainor <i>et al</i> [44]. Átomos Al e O são representados nas cores cinza e vermelho (adaptado [47]).	55
Figura 19: Adsorção de H ₂ O na superfície A: (a) dissociativa e (b) dissociativa e molecular. Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e amarela, respectivamente (adaptado: [47]).	55
Figura 20: Superfícies (a) C1 e (b) C2 hidroxiladas pela adsorção dissociativa de H ₂ O. Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e amarela, respectivamente (adaptado: [47]). ..	56
Figura 21: (a) Superfície C2 hidroxilada relaxada, (b) adsorção dissociativa de mais 1 H ₂ O, (c) otimização da geometria e (d) adsorção de mais 1 H ₂ O com otimização da geometria. Átomos	

Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e amarela, respectivamente (adaptado: [47]).	56
Figura 22: Modelo estrutural da superfície (1120) ao longo da direção [110]. Esferas vermelhas pequenas, vermelhas grandes e laranjas representam átomos de oxigênio superficiais com diferentes números de coordenação (μ^1 , μ^2 , μ^3); as esferas azuis e marrons representam átomos Al e O volumétricos (adaptado: [94]).	57
Figura 23: Diagramas de predominância de sítios superficiais na superfície de α -Al ₂ O ₃ reativos entre pH 2 e 12: (a) Al _{VI} - μ^1 -OH ^{-0.5} e Al _{VI} - μ^3 -OH ^{+0.5} e (b) Al _{IV} - μ^1 -OH ^{-0.25} (adaptado: [47]).	60
Figura 24: Representação de moléculas adsorvidas por ligação de hidrogênio e reação de troca.	62
Figura 25: Unidades básicas constituintes dos taninos hidrolisáveis.	66
Figura 26: Estrutura química do ácido tânico.	67
Figura 27: Os grupos fenólicos oxidam em quinonas com liberação subsequente de elétrons que reduzem os íons metálicos (adaptado: [126]).	68
Figura 28: Estrutura da unidade monomérica flavan-3-ol.	69
Figura 29: Principais monômeros dos taninos condensados.	69
Figura 30: Condensação entre unidades flavan-3-ol.	70
Figura 31: Formação de dímeros, trímeros e tetrâmeros a partir de monômeros flavan-3-ol.	71
Figura 32: Unidades que compõe os monômeros em taninos de extratos de acácia.	72
Figura 33: Composição do extrato de Acácia, onde F=fisetinidol, R=robinetidinol, C=catequina e G=galocatequina (adaptado: [122]).	73
Figura 34: Solubilidade (conjunto de curvas (A)) e pH (conjunto de curvas (B)) de extratos da casca de <i>Pinus Radiata D. Don</i> em função do teor de NaOH. As setas indicam os eixos apropriados. Os conjuntos de curvas (A) e (B) estão inter-relacionados (adaptado: [136]).	74
Figura 35: Curva de titulação de 0,01 mol/L de extratos secos de <i>Pinus Radiata D. Don</i> com solução de NaOH 0,001 mol/L (adaptado: [136]).	74
Figura 36: Reação de sulfonação de uma unidade flavan-3-ol (adaptado: [137]).	75
Figura 37: Reação de sulfonação de dímeros (adaptado: [123]).	75
Figura 38: Titulação potenciométrica da solução de Na ₂ CO ₃ .	80
Figura 39: Curvas de titulação potenciométrica e respectivas derivadas primeiras para: (a) branco, (b) AND, (c) AD e (d) AAP.	89
Figura 40: Quantidade de [H ₃ O ⁺] consumido pelo branco e pelas aluminas em função do pH: (a) AND, (b) AD e (c) AAP. (d) Resultado da subtração das curvas.	91
Figura 41: [H ₃ O ⁺] consumido pela superfície das partículas de α -Al ₂ O ₃ em função do pH e respectivas derivadas primeiras: (a) AND, (b) AD e (c) AAP.	92
Figura 42: Variação do potencial zeta em função do pH para α -Al ₂ O ₃ : (a) AND, (b) AD e (c) AAP.	97
Figura 43: Espectros DRIFTS de α -Al ₂ O ₃ AND, AD e AAP.	98
Figura 44: Espectros SSNMR de AND, AD e AAP: (a) ²⁷ Al e (b) ¹ H.	100
Figura 45: Curvas de titulação potenciométrica e derivadas primeiras de (a) TH, (b) TC e (c) TS.	103
Figura 46: Espectros ATR de TS, TC e TH.	104
Figura 47: Espectros ¹³ C SSNMR de TH, TC e TS.	108

Figura 48: Unidades de repetição para as atribuições dos deslocamentos químicos ¹³ C NMR: (a) D-glucose + ácido gálico (TH) e (b) flavan-3-ol (TC e TS).....	110
Figura 49: Variação do pH em função do teor de tanino para: (a) soluções aquosas e (b) suspensões de α -Al ₂ O ₃ (AD).....	111
Figura 50: Influência da força iônica na variação do pH de suspensões de α -Al ₂ O ₃ em função do teor de (a) TH e (b) TS.	113
Figura 51: Variação do potencial zeta em função do teor de tanino para: (a) soluções aquosas e (b) suspensões de α -Al ₂ O ₃	114
Figura 52: Influência da força iônica na variação do potencial zeta das suspensões de α -Al ₂ O ₃ em função do teor de (a) TH e (b) TS.	117
Figura 53: Variação do índice de refração dos líquidos sobrenadantes das suspensões de α -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de TH, TC e TS.	119
Figura 54: Curvas de adsorção dos taninos em partículas de α -Al ₂ O ₃ . Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas são os ajustes matemáticos ao modelo de adsorção de Sips.....	120
Figura 55: Adsorção de moléculas de TH e TC na superfície de α -Al ₂ O ₃	121
Figura 56: Adsorção de moléculas de TS na superfície de α -Al ₂ O ₃	122
Figura 57: Influência da força iônica na capacidade de adsorção de (a) TH e (b) TS em partículas de α -Al ₂ O ₃ . Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas são os ajustes matemáticos ao modelo de adsorção de Sips.....	123
Figura 58: Variação do (a) diâmetro médio hidrodinâmico e do (b) potencial zeta de partículas de α -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de TH, TC e TS.	125
Figura 59: Forças interpartículas repulsivas (A, B, D e E) e atrativas (C e F) para cada região indicada por linhas tracejadas nos gráficos da Figura 58 (a) e (b). As forças repulsivas resultam em dispersão das partículas, enquanto as forças atrativas resultam em aglomeração das partículas.	125
Figura 60: Influência da força iônica no diâmetro médio hidrodinâmico de partículas de α -Al ₂ O ₃ em função do teor de (a) TH e (b) TS.	128
Figura 61: Espectros ATR do TH e DRIFTS da α -Al ₂ O ₃ (AD) recoberta TH.....	130
Figura 62: Espectros ATR do TC e DRIFTS da α -Al ₂ O ₃ (AD) recoberta com TC.	132
Figura 63: Espectros ATR do TS e DRIFTS da α -Al ₂ O ₃ (AD) recoberta com TS.	133
Figura 64: Espectros DRIFTS de partículas de α -Al ₂ O ₃ (AD) recobertas com TH.....	134
Figura 65: Espectros DRIFTS de partículas de α -Al ₂ O ₃ (AD) recobertas com TC.	135
Figura 66: Espectros DRIFTS de partículas de α -Al ₂ O ₃ (AD) recobertas com TS.....	136
Figura 67: Espectros DRIFTS de partículas AD e AAP recobertas com TH.	137
Figura 68: Espectros DRIFTS de partículas AAP recobertas com diferentes teores de TH.....	138
Figura 69: Espectros DRIFTS de partículas AD e AAP recobertas com TS.	138
Figura 70: Espectros DRIFTS de partículas AAP recobertas com diferentes teores de TS.....	139
Figura 71: Tipos de interação propostas neste trabalho entre α -Al ₂ O ₃ e TH e TC.	141
Figura 72: Tipos de interações propostas neste trabalho entre α -Al ₂ O ₃ e TS.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ponto isoelétrico (IEP) de diferentes materiais cerâmicos [27].	30
Tabela 2: Frequências de estiramento IR (ν O-H) atribuídas para diferentes tipos de hidroxilas e suas respectivas cargas formais (σ).	46
Tabela 3: Deslocamentos químicos δ ^{27}Al de acordo com o número de coordenação.	47
Tabela 4: Deslocamentos químicos δ ^1H para diferentes tipos de hidroxilas em aluminas.	48
Tabela 5: Reações de protonação e valores de pK_a de hidroxilas superficiais em aluminas.	49
Tabela 6: Concentrações de taninos utilizadas nas soluções aquosas.	78
Tabela 7: Valores de pH e condutividade da suspensão de alumina (30 % vol de sólidos) e de seu respectivo líquido sobrenadante antes e após o processo de diálise.	88
Tabela 8: Atribuição dos valores de pK_a obtidos experimentalmente neste trabalho para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em comparação àqueles encontrados na literatura.	94
Tabela 9: Valores de pK_a calculados para protonação de sítios superficiais em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.	95
Tabela 10: Bandas identificadas nos espectros ATR dos taninos e respectivas atribuições.	107
Tabela 11: Deslocamentos químicos (δ) identificados nos espectros ^{13}C NMR dos taninos.	110
Tabela 12: Constantes obtidas a partir do ajuste matemático ao modelo de adsorção de Sips para as curvas de adsorção de TH, TC e TS em partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.	124
Tabela 13: Bandas identificadas nos espectros DRIFTS das amostras de aluminas recobertas com taninos e suas respectivas atribuições.	140

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	23
Equação 2.....	24
Equação 3.....	24
Equação 4.....	26
Equação 5.....	27
Equação 6.....	27
Equação 7.....	27
Equação 8.....	31
Equação 9.....	31
Equação 10.....	35
Equação 11.....	35
Equação 12.....	35
Equação 13.....	49
Equação 14.....	49
Equação 15.....	49
Equação 16.....	50
Equação 17.....	50
Equação 18.....	51
Equação 19.....	51
Equação 20.....	51
Equação 21.....	59
Equação 22.....	63
Equação 23.....	64
Equação 24.....	64
Equação 25.....	65
Equação 26.....	79
Equação 27.....	79
Equação 28.....	85
Equação 29.....	90
Equação 30.....	90
Equação 31.....	119

RESUMO

As interações superficiais dominam as propriedades de suspensões de partículas coloidais. O equilíbrio entre a superfície, o solvente e as espécies ativas em solução determina as propriedades relacionadas à reatividade e às interações na interface sólido-líquido. O tanino é um composto extraído da casca de acácia e que pode ser utilizado como estabilizante e dispersante em suspensões cerâmicas coloidais de alumina. O controle das propriedades superficiais da alumina e dos mecanismos que governam sua interação com o tanino é fundamental para ajustar seus efeitos no processamento coloidal. Torna-se necessário garantir uma superfície isenta de contaminantes para avaliar o efeito e a contribuição de cada um dos materiais em suspensão. Neste trabalho foi investigada a adsorção de tanino hidrolisável (TH), condensado (TC) e sulfonado (TS) em partículas de α -Al₂O₃ dialisadas. A correlação entre os resultados obtidos na caracterização da α -Al₂O₃ indica que coexistem sítios superficiais Al_{VI}- μ^1 -OH, Al_{VI}- μ^2 -OH e Al_{VI}- μ^3 -OH; adicionalmente, um sítio Al_{IV}- μ^1 -OH deve ser considerado. O estado de protonação de cada sítio é controlado pelas condições do meio, essencialmente pelo pH, revelando que a superfície das partículas de α -Al₂O₃ é heterogênea. A contribuição dos taninos em suspensão foi definida principalmente pelo pH do meio, uma vez que esta propriedade define o estado de protonação dos grupos polares nas moléculas. A adsorção máxima de TH e TC em α -Al₂O₃ (9,72 m²/g) foi 12,47 e 14,60 mg/g, respectivamente. O TS adquire uma elevada carga elétrica negativa, o que limita a quantidade adsorvida a 7,34 mg/g, principalmente devido à barreira eletrostática que é formada pela sua adsorção. Essa barreira eletrostática proporciona estabilidade de até -65 mV às suspensões quando a superfície está completamente recoberta, conferindo dispersão robusta às partículas (d_H=300 nm), a qual não é afetada pelo aumento da força iônica do meio. A estabilidade inicial das suspensões de α -Al₂O₃ (+60 mV) foi reduzida progressivamente tanto com o aumento da adsorção de TH e TC quanto da força iônica do meio; para suspensões com potencial zeta entre -25 mV e +25 mV, aglomerados de 400 a 700 nm foram formados. A adsorção de TH, TC e TS ocorre predominantemente por ligações de hidrogênio entre os grupos fenólicos nos taninos e os sítios Al_{VI}- μ^2 -OH na α -Al₂O₃, *i.e.*, por adsorção específica. Para condições onde o TS recobre parcialmente a superfície da α -Al₂O₃, é sugerido que a adsorção ocorra por interações eletrostáticas entre os grupos SO₃H e os sítios positivos da α -Al₂O₃, *i.e.*, por adsorção não específica.

Palavras-Chave: alumina, tanino, hidroxilas superficiais, processamento coloidal, adsorção.

ABSTRACT

Surfaces interactions dominate the properties of colloidal particles suspension. The balance between surface, solvent, and active species in solution determines the properties related to the solid-liquid interface interactions and reactivity. Tannin is a natural compound extracted from acacia bark, which can be used as a stabilizing and dispersing agent in alumina colloidal ceramic suspensions. The control of alumina surface properties and the mechanisms that rules its interactions with alumina is fundamental to adjust its effects on colloidal processing. It becomes necessary to ensure a contaminant-free surface to evaluate the contribution and effect of each suspended species. In this work, it has been investigated the adsorption of hydrolysable (TH), condensed (TC) and sulfonated (TS) tannins on dialyzed α -Al₂O₃ particles (AD). The correlation between the obtained results for the characterization of α -Al₂O₃ indicates that surface sites like Al_{VI}- μ^1 -OH, Al_{VI}- μ^2 -OH and Al_{VI}- μ^3 -OH coexists, and in addition, an extra Al_{IV}- μ^1 -OH site must be taken into account. The degree of protonation of such sites is controlled by the conditions of the medium, essentially by pH, displaying that the α -Al₂O₃ particles surface is heterogeneous. The net contribution of the suspended tannins was mainly defined by the pH of the medium, since this solvent property also defined the state of protonation and deprotonation of the polar groups in the molecules. The maximum adsorption of TH and TC on α -Al₂O₃ (9.72 m²/g) was 12.47 and 14.60 mg/g, respectively. The TS acquires a high negative electric charge and this, in turn, limits the adsorbed amount to 7.34 mg/g, mainly due to the electrical barrier that is formed by its adsorption. This electrostatic barrier provides stability of up to -65 mV to the suspensions when the surface is fully covered, imparting robust dispersion to the particles (d_H=300 nm), which is not affected by the increase in the ionic strength of the medium. The initial stability of the α -Al₂O₃ suspensions (+60 mV) was progressively reduced both with increasing adsorption of TH and TC as well as ionic strength of the medium; for suspensions with zeta potential between -25 mV and +25 mV, agglomerates from 400 to 700 nm are formed. The adsorption of TH, TC and TS takes place mainly by hydrogen bond between tannin's phenolic groups and Al_{VI}- μ^2 -OH on α -Al₂O₃ by specific adsorption. Under conditions in which the TS partially covers the α -Al₂O₃ surface, it is suggested that the adsorption takes place only by electrostatic interactions between SO₃H groups and positive sites on α -Al₂O₃, *i.e.* by non-specific adsorption.

Key-words: alumina, tannin, surface hydroxyls, colloidal processing, adsorption.

1 INTRODUÇÃO

As propriedades físicas e químicas superficiais de partículas cerâmicas dispersas em meio aquoso é um tema de importância crescente em muitas áreas da Engenharia. Reações superficiais e interfaciais são investigadas em diferentes campos de estudos, para uma diversidade de superfícies e moléculas, com destaque para o processamento coloidal.

As superfícies dos cerâmicos óxidos são reativas, pois possuem átomos superficiais coordenativamente insaturados (CUS¹) e hidroxilas. A habilidade de um sítio superficial para atuar como um ácido de Lewis² é o fator chave responsável pelas reações superficiais [1,2].

As reações interfaciais governam as propriedades físicas, químicas e reológicas de suspensões aquosas de partículas coloidais. Quando outros compostos são adicionados, tais como aditivos de processamento, as reações e interações são ampliadas, e, portanto, sua interpretação requer modelos refinados.

Os aditivos de processamento podem ser inorgânicos ou orgânicos, com possibilidade de uso em sistemas aquosos ou não aquosos [3–5]. Tais compostos podem ser moléculas relativamente simples ou complexas, cuja estrutura química irá determinar suas propriedades físicas, químicas e o comportamento em um determinado meio.

A quantidade adsorvida, a energia de adsorção e a taxa de adsorção de uma determinada molécula para uma superfície particular varia entre os materiais, a qual pode adsorver preferencialmente ou seletivamente em sítios específicos. Sítios superficiais específicos podem adsorver moléculas seletivamente. É a contribuição de cada um dos componentes, *i.e.*, dos grupos superficiais, das moléculas e o equilíbrio físico-químico

¹ Do inglês: *Coordinatively Unsaturated Surface*.

² Ácido de Lewis: habilidade para receber pares eletrônicos.

correspondente entre ambos, que determinam as propriedades relacionadas à reatividade e à interação superfície-molécula.

Há uma diversidade de aditivos disponíveis para auxiliar a dispersão de alumina em solventes aquosos, tais como ácidos carboxílicos, aminas, acrilatos, glicóis e ésteres. Atualmente, os aditivos de processamento convencionais estão sendo substituídos por derivados de fontes renováveis, mais ambientalmente corretos [6].

A importância das matérias-primas biológicas e renováveis cresce continuamente devido à conscientização ambiental sobre os efeitos nocivos de certos compostos [6,7]. As medidas adotadas para controlar as mudanças climáticas impactam diretamente na atividade industrial, e conseqüentemente, as indústrias são estimuladas a investir na pesquisa de fontes de matérias-primas limpas e renováveis [6–8]. No entanto, esta indústria ainda está em construção e exige desempenho tecnológico [8].

Diversos fatores impactam o desenvolvimento de produtos renováveis, como por exemplo, custo da matéria-prima, sua disponibilidade, o processo de desenvolvimento e a emissão de CO₂ associada [6]. Materiais alternativos são utilizados com a perspectiva de apresentarem características “verdes”, desempenho e relação custo-benefício adequados [6,7]. Isto, por sua vez, contribui para o desenvolvimento científico e inovação tecnológica associada à sustentabilidade [9].

Alguns aditivos de processamento atualmente são biodegradáveis e de baixa toxicidade ao meio ambiente, porém são obtidos a partir do petróleo. Poucos compostos são extraídos diretamente da natureza. As florestas são fontes potenciais de matérias-primas renováveis. A madeira das árvores é composta basicamente de celulose, lignina, polissacarídeos, mas outras substâncias também são extraídas do cerne, nós e cascas de muitas espécies de árvores [6].

Compostos que atuam como aditivos de processamento também podem ser obtidos dos constituintes da madeira, como os derivados de celulose e lignina, o quais são solúveis em água e podem ser usados como agentes dispersantes e estabilizantes estéricos em muitas aplicações relacionadas ao processamento coloidal [6].

A acácia-negra (*Acacia mearnsii*), espécie nativa da Austrália, a qual foi introduzida no Brasil em 1918 e é a terceira espécie mais plantada no país. Essa espécie de árvore é cultivada principalmente no Rio Grande do Sul (RS) e representa uma parcela significativa do reflorestamento no Estado [10,11]. O início do plantio de acácia se concentrou em áreas próximas à encosta da Serra Gaúcha, mas o cultivo se estendeu para a região central e escudo oeste do estado [11]. A rentabilidade do cultivo de acácia-negra é superior à outras espécies, embora o rendimento da madeira seja inferior [10]. A madeira, a casca e os extratos são utilizados para fins comerciais em diversos setores da indústria [10,11].

A acácia-negra é uma árvore conhecida pelas propriedades de sua casca, de onde são obtidos diversos extratos, e dentre eles, os taninos representam o grupo mais conhecido. Esses compostos são empregados principalmente no tratamento de água e na indústria do couro [10,11], mas também são utilizados como aditivos de processamento e agentes dispersantes em sistemas coloidais. Por sua origem vegetal, os taninos podem ser considerados compostos ambientalmente e socialmente “amigáveis”.

A superfície das aluminas é de grande importância em diversas áreas, incluindo o processamento coloidal, e portanto foram investigadas experimentalmente e teoricamente [12,13]. Entretanto, a superfície de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ permanece pouco compreendida e suas características são motivo de controvérsia e discussão [14]. O entendimento completo da estrutura e reatividade superficial é prejudicada por discrepâncias entre observações experimentais e previsões teóricas. Tais discrepâncias estão relacionadas principalmente à presença de diferentes tipos de sítios superficiais, hidroxilados ou não [12].

O conhecimento das características superficiais das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a compreensão dos mecanismos que governam a interação entre a superfície e os taninos é fundamental para otimizar o efeito destes compostos orgânicos naturais no processamento coloidal. Torna-se necessário garantir uma superfície isenta de contaminantes, a fim de poder avaliar o efeito da contribuição da superfície, das moléculas e do solvente, e assim obter uma suspensão com o grau de estabilidade e dispersão desejado.

1.1 Objetivo Geral

Identificar, caracterizar e avaliar as propriedades e características dos sítios superficiais, a natureza da adsorção de diferentes taninos e o impacto na estabilidade de suspensões aquosas de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Realizar a limpeza superficial de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por meio do processo de diálise combinada;
- Caracterizar a superfície de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dialisadas e não dialisadas, por meio de análises de área superficial específica, determinação de ponto isoelétrico (IEP), titulação potenciométrica, espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (SSNMR) de ^{27}Al e ^1H ;
- Caracterizar química e estruturalmente os taninos utilizados, por meio de análises de pH, condutividade elétrica, índice de refração, titulação potenciométrica, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C ;

- Determinar o tipo e a capacidade de adsorção das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dialisadas para diferentes taninos por meio de curvas de adsorção, obtidas por análise de índice de refração;
- Avaliar o efeito da adição de taninos na estabilidade das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dialisada, por meio de análises de pH e potencial zeta (ξ);
- Avaliar a influência da adsorção superficial dos taninos na dispersão das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dialisada por meio de análises de espalhamento dinâmico de luz tomando por base variações do diâmetro médio hidrodinâmico (d_H);
- Avaliar a influência da força iônica do meio sobre a adsorção máxima dos taninos nas partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dialisadas, e o efeito resultante na estabilidade das suspensões e dispersão das partículas;
- Identificar o(s) sítio(s) superficial(is) preferencial(is) das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no(s) qual(is) ocorre a adsorção dos taninos, por meio de análise de espectroscopia infravermelho;
- Propor um modelo para o tipo de interação entre as moléculas de taninos e as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dialisadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processamento Coloidal de Partículas Cerâmicas

A dispersão de partículas cerâmicas em meio líquido para produzir suspensões é utilizada em diversos processos de fabricação para atender exigências e demandas variadas. Em tais aplicações, as propriedades reológicas da suspensão e a estabilidade das partículas são de importância fundamental. Geralmente, microestruturas homogêneas são obtidas quando são utilizadas suspensões estáveis com partículas bem dispersas [4].

Uma partícula coloidal possui pelo menos uma dimensão com tamanho inferior a 1000 nm, mas só é considerada nanométrica se a sua maior dimensão não exceder 100 nm. Uma característica que distingue os sistemas coloidais dos demais é a interface dominante entre as partículas e o meio dispersivo, e como resultado, as interações superficiais determinam o comportamento de suspensões coloidais [3].

Obter uma dispersão homogênea de partículas coloidais é desafiador devido à tendência de aglomeração, consequência da elevada área superficial e reatividade [4,15]. De um modo geral, o processamento coloidal consiste na manipulação das interações interpartículas com o intuito de ajustar as propriedades de uma suspensão. O objetivo global é controlar as interações entre as partículas cerâmicas, estabilizar a suspensão e manter as propriedades reológicas adequadas para o teor de sólidos desejado [4,16].

2.1.1 Estabilização de Partículas Cerâmicas Coloidais

É possível produzir suspensões cerâmicas no estado disperso ou aglomerado através do controle e manipulação das forças interpartículas [3,15]. Para manter a estabilidade da

suspensão e obter uma microestrutura homogênea, a aglomeração, que pode ser causada por fatores hidrodinâmicos, propriedades das partículas ou do líquido [17], deve ser evitada [16].

Partículas coloidais são mantidas suspensas pelo movimento Browniano e permanecem isoladas no líquido quando predominam forças repulsivas [5]. Se a magnitude das forças repulsivas é fraca, pode ocorrer aglomeração lenta, a uma taxa que depende do pH e da força iônica do meio [15]. Por outro lado, na ausência de forças repulsivas, a aglomeração das partículas é rápida e sua taxa independe do pH e da força iônica do meio [15,18]. A dispersão estável de partículas coloidais pode ser obtida por meio de diferentes mecanismos de estabilização (Figura 1):

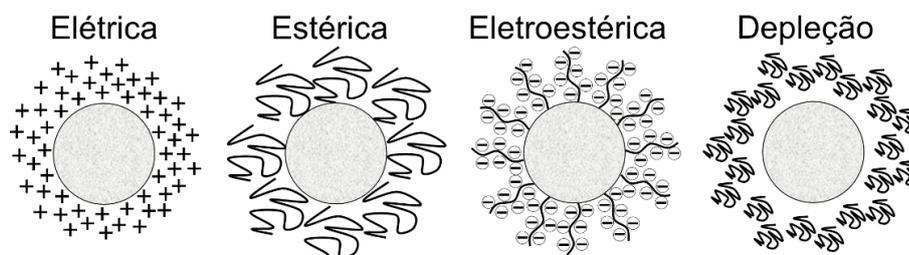


Figura 1: Tipo de mecanismos de estabilização de partículas coloidais.

→ Estabilização elétrica: geração de cargas na superfície que proporcionam repulsão elétrica entre as partículas;

→ Estabilização estérica: adsorção de moléculas não carregadas (surfactantes ou polímeros) na superfície, as quais causam impedimento físico entre as partículas;

→ Estabilização eletroestérica: adsorção de moléculas carregadas eletricamente (polieletrólitos) que proporcionam repulsão elétrica e impedimento físico entre as partículas;

→ Estabilização por depleção: adição de moléculas que não adsorvem na superfície e evitam a aproximação das partículas.

Pode ser difícil desenvolver suspensões estáveis baseadas apenas na estabilização elétrica [3,16,18,19]. O ajuste do pH para controlar a carga superficial das partículas e criar uma repulsão elétrica se torna menos eficaz à medida que o tamanho da partícula diminui [5].

Em tais situações é necessário um mecanismo alternativo para promover a dispersão das partículas e conferir estabilidade à suspensão [3–5].

A dispersão de partículas pode ser atingida com o uso de aditivos de processamento, os quais tem a função de minimizar as forças atrativas e/ou criar forças repulsivas entre as partículas. O aditivo pode criar um impedimento estérico e/ou elétrico, o qual impede que as superfícies se entrem em contato pela ação das forças atrativas de van der Waals [3–5].

2.2 Interações Interpartículas

2.2.1 Interações de van der Waals

As forças de van der Waals têm origem nas interações hidrodinâmicas entre os átomos que constituem um material. Os dipolos rotacionam e se alinham, e o resultado global é o estabelecimento de forças atrativas. As polarizações causadas por tais forças produzem um campo eletromagnético [4,5,15,20], o qual varia com a distância de separação entre os dipolos [15]. Três tipos de interações podem estar envolvidas (Figura 2) [20]:

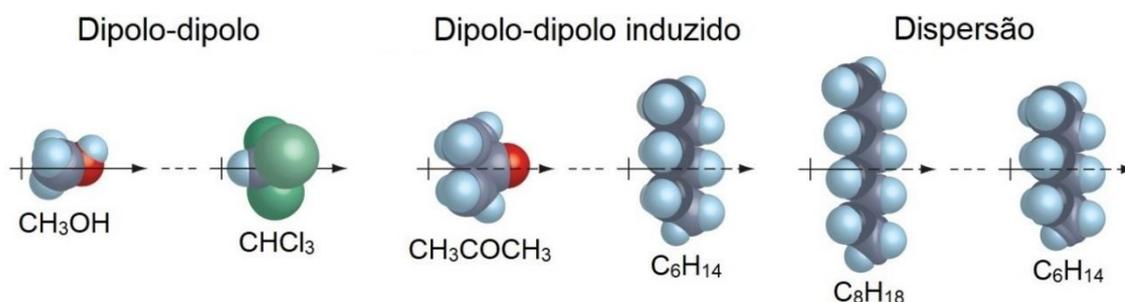


Figura 2: Tipos de interações de van der Waals (adaptado: [21]).

→ Dipolo-dipolo: entre duas entidades polares com momentos dipolo permanentes diferentes, atraídos e orientados um com relação ao outro à uma determinada distância;

→ Dipolo-dipolo induzido: uma entidade com um momento dipolo permanente interage com uma entidade polarizável, resultando em um dipolo induzido;

→ Dispersão ou dipolo induzido-dipolo induzido: entre duas entidades polarizáveis que tem seus dipolos induzidos em um determinado momento.

As forças de van der Waals são de longo alcance (0,2-10 nm), ubíquas e atrativas entre partículas. Tais forças dependem exponencialmente da distância e sua intensidade depende das propriedades dielétricas das partículas e do meio. Esse tipo de força atrativa entre as partículas deve ser minimizada para evitar a aglomeração no processamento coloidal e atingir o grau desejado de estabilidade para uma suspensão [3].

2.2.1.1 Potencial Atrativo

A energia de interação de van der Waals é calculada a partir das polarizabilidades dos átomos em dois corpos vizinhos. De acordo com esta abordagem, para duas partículas esféricas se aproximando, o potencial de atração de van der Waals (V_{vdW}) entre as duas superfícies pode ser representado como a soma das interações entre pares de átomos localizados dentro das duas superfícies [4,15].

Para partículas consideradas como esferas de tamanhos iguais, a energia de interação de van der Waals (V_{vdW}) é determinada pela expressão de Hamaker [3,19,22]:

Equação 1

$$V_{vdW} = -\frac{A_H}{6} \left\{ \frac{1}{s^2 - 4} + \frac{1}{s^2} + \ln \left[\frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \right\}$$

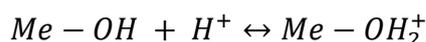
onde $s=(2a+h)/a$, h =distância de separação mínima entre as superfícies das partículas (nm), a =raio da partícula (nm) e A =constante de Hamaker (J). Para α -Al₂O₃, a constante de Hamaker no vácuo é $15,2 \times 10^{-20}$ J e na água é $5,35 \times 10^{-20}$ J [3,5,22].

2.2.2 Interações Eletrostáticas

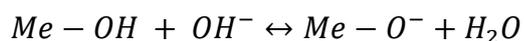
Interações eletrostáticas estão presentes em qualquer sistema que contém íons. Em meio aquoso, a superfície das partículas cerâmicas interage com o meio e desenvolve cargas. O desenvolvimento de tais cargas pode ser devido a reações de ionização e/ou dissociação dos grupos superficiais, adsorção e/ou dessorção de íons e aditivos na superfície, troca iônica e interações ácido-base [4,20]. A adsorção de uma espécie em solução em uma superfície sólida é influenciada pela carga elétrica da superfície e das espécies em solução [5,23].

2.2.2.1 Adsorção de Íons Específicos e Geração de Cargas Superficiais

As propriedades químicas superficiais controlam a carga elétrica das partículas[23]. Para um cerâmico óxido imerso em água, cargas elétricas superficiais se desenvolvem devido a reações de adsorção e dessorção de espécies superficiais [23–25]. De um modo genérico, as hidroxilas superficiais anfotéricas de um óxido cerâmico reagem com os prótons e as hidroxilas em solução, de acordo com as reações de equilíbrio [5,16,20,22]:



Equação 2



Equação 3

onde *Me* é o cátion metálico.

Assumindo que não há adsorção específica de outras espécies, a carga na interface partícula-água é controlada pelo pH e podem ser formados sítios carregados na superfície [20,22]. A protonação das hidroxilas ($Me-OH_2^+$) torna a superfície carregada positivamente, enquanto a desprotonação ($Me-O^-$) a torna carregada negativamente [5,20].

2.2.2.2 Dupla Camada Elétrica (EDL)

Quando um óxido metálico é imerso em água, a interação eletrostática entre a superfície carregada e os íons de carga oposta (contraíons) no líquido resulta na formação de uma dupla camada elétrica (EDL³) [24,26]. As propriedades da EDL são manifestadas pelo potencial superficial e estão relacionadas à estrutura cristalina e aos sítios superficiais [24].

A superfície de uma partícula carregada eletricamente gera um campo elétrico e atrai contraíons do meio [20,22]. Como resultado, uma camada de íons carregada eletricamente é construída entre a superfície da partícula e o *bulk* da solução [4,22,26]. Essa camada de íons, cuja espessura é significativa para partículas coloidais, é necessária para a eletroneutralidade e depende das propriedades elétricas das partículas, do líquido e dos íons [4].

A primeira camada interna de íons em contato com a superfície da partícula é denominada camada de Stern. Na camada de Stern, contraíons adicionais se acumulam sucessivamente formando a camada externa, também conhecida como camada difusa [5,20,26]. Os contraíons formam uma nuvem difusa ao redor da superfície e não estão ligados diretamente aos sítios superficiais carregados [5].

O primeiro modelo para a EDL foi definido por Helmholtz em 1853 (Figura 3 (a)). Posteriormente, Gouy e Chapman, em 1910 e 1913, respectivamente, descreveram a camada difusa incluindo o movimento térmico dos íons (Figura 3 (b)). Em 1924, Stern refinou o modelo de Gouy-Chapman, combinando-o com o modelo de Helmholtz (Figura 3 (c)). De acordo com esse modelo, a camada adjacente é limitada pela saturação da adsorção dos contraíons, devido ao seu raio de hidratação; após essa camada, ocorre a difusão dos íons [4].

Posteriormente, em 1947 Grahame dividiu a camada de Stern e propôs três regiões para a camada elétrica: plano de Helmholtz interno (PHI), plano de Helmholtz externo (PHE)

³ EDL: do inglês *Electrical Double Layer*.

e região difusa (Figura 3 (d)). Ainda, o modelo desenvolvido em 1963 por Bockris, Devanathan e Muller (BDM) sugere que uma camada de água esteja localizada dentro do PHI (Figura 3 (e)). O dipolo das moléculas de água é orientado pela carga superficial da partícula e seriam deslocadas por íons adsorvidos especificamente [4].

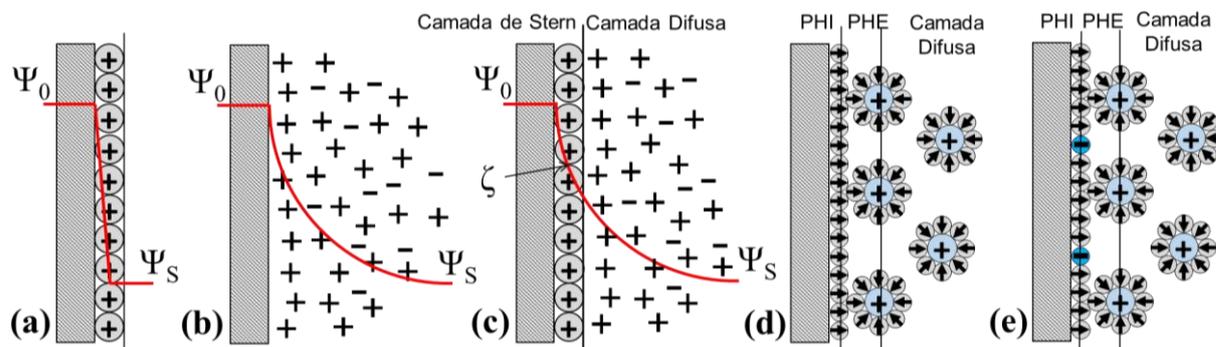


Figura 3: Modelos desenvolvidos para a EDL: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern, (d) Grahame e (e) BDM (adaptado: [4]).

A espessura da EDL, conhecida como comprimento de Debye (κ^{-1} [nm]), foi derivada da equação de Poisson-Boltzman usando o modelo de Gouy-Chapman e é uma medida da espessura da nuvem de contraíons, e assim, do alcance da repulsão elétrica [4,5]. O comprimento de Debye indica a distância a partir da superfície em que os íons em solução são afetados pela presença da superfície carregada, correspondendo a 37 % do valor do potencial superficial [22]. A espessura da EDL pode ser escrita como [20,22]:

Equação 4

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{F^2 \sum_i c_i z_i^2} \right)^{1/2}$$

onde ε_0 =permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ C²/J.m), ε =constante dielétrica do líquido (78,5 para água à 298 K), F =constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol), R =constante universal dos gases (8,31 J/mol.K), T =temperatura absoluta (K), c_i =concentração molar iônica “ i ” (mol/L) e z_i =valência dos íons “ i ” [5,22].

O comprimento de Debye recíproco, κ (nm⁻¹), representa o centro de massa da nuvem difusa de contraíons [19]. Assumindo que apenas íons monovalentes estejam presentes na solução, κ pode ser calculado em função da concentração do íon [5,22]:

Equação 5

$$\kappa = 32,87 \times 10^8 ([c])^{1/2} m^{-1} = 3,287 ([c])^{1/2} nm^{-1}$$

onde c = concentração molar iônica no líquido (mol/L).

2.2.2.3 Potencial Superficial e Potencial Zeta

O potencial elétrico superficial (Ψ_0) resulta das reações superficiais de geração de cargas que ocorrem na partícula [3]. Uma vez que existe uma camada de íons e moléculas de água imóveis na superfície, nem sempre é possível medir diretamente o potencial superficial das partículas. Entretanto, o potencial superficial pode ser aproximado a partir do potencial zeta (ζ), que mede o potencial eletrostático no início da camada difusa [3,5].

O potencial zeta é definido como o potencial elétrico no plano de cisalhamento que divide a EDL em camada de Stern e camada difusa, e usualmente é usado como potencial superficial representativo. Esse plano está localizado há poucos ângstrons da superfície, tal que a diferença entre o potencial zeta (ζ) e o potencial superficial (Ψ_0) é desprezível [4,5,17,20]. O potencial zeta (mV) pode ser determinado pela expressão [1,5,8]:

Equação 6

$$\zeta = \Psi_0 \exp(\kappa d_s)$$

onde Ψ_0 = potencial superficial (mV) quando $d_s=0$ e d_s = distância a partir da superfície onde a medida é considerada (nm). A distância d_s é considerada como o plano de cisalhamento [4].

De acordo com a aproximação de Debye-Huckel, o potencial elétrico (Ψ_0) ao redor da superfície decai exponencialmente com a distância, conforme determinado pela equação de Poisson-Boltzmann [16,20]. Quando $d_s = \kappa^{-1}$:

Equação 7

$$\zeta = 0,368 \Psi_0$$

O potencial zeta (ζ) é medido através de técnicas de análise baseadas no movimento relativo entre a superfície e o líquido [5]. A análise determina o comportamento eletrocinético médio do líquido, o qual resulta das cargas superficiais. Quando o potencial é aplicado, as

partículas suspensas se movem em direção ao eletrodo de carga oposta à da sua superfície, e então sua velocidade média é medida. Conhecendo-se as propriedades físico-químicas do meio líquido, a velocidade é convertida em potencial zeta [17].

Uma vez que os íons H_3O^+ e OH^- em solução reagem com a superfície e o potencial superficial é dependente de sua concentração, tais íons são chamados de íons determinantes de potencial [4,24,25]. Íons que não interagem especificamente com a superfície são chamados de íons, ou eletrólitos, indiferentes [4]. Reações superficiais com prótons (H_3O^+) ou hidroxilas (OH^-) alteram o potencial superficial na partícula, e assim, o potencial zeta [19], conforme exemplificado para alumina e sílica na Figura 4 (a).

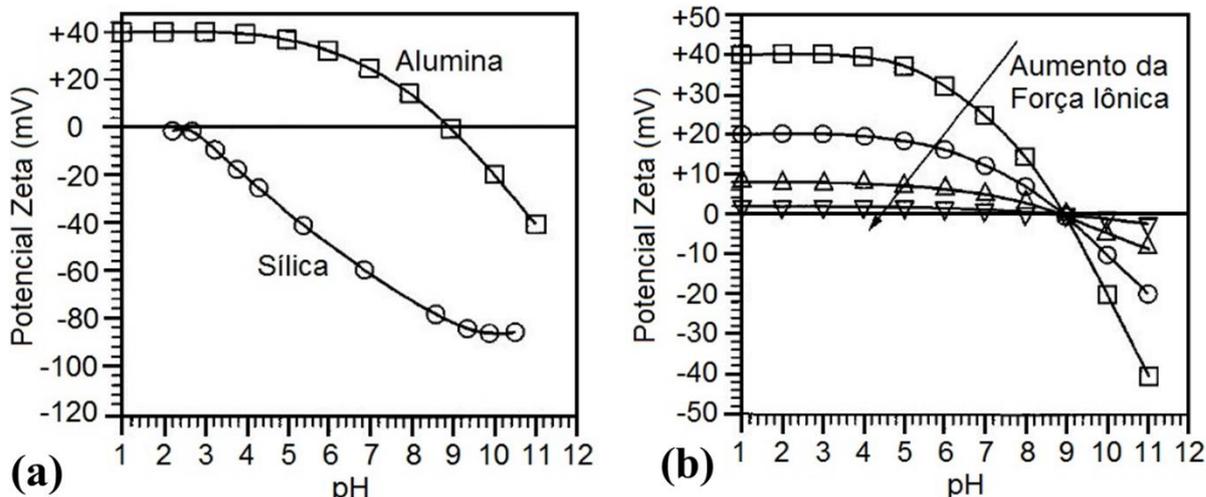


Figura 4: (a) Variação do potencial zeta de alumina e sílica em função do pH e (b) efeito do aumento da força iônica sobre o potencial zeta da alumina (adaptado: [27]).

De um modo geral, as cargas superficiais são neutralizadas por íons presentes em solução [5]. Esse efeito é consequência da presença dos íons que comprimem a EDL, e assim, reduzem sua espessura [5,16,19]. O aumento da força iônica pode diminuir a magnitude do potencial zeta para um mesmo valor de pH, conforme exemplificado na Figura 4 (b).

2.2.2.4 Ponto de Carga Zero e Ponto Isoelétrico

O ponto de carga zero (PZC⁴) indica a condição de neutralidade elétrica da superfície e corresponde ao pH em que o somatório das cargas nos sítios superficiais resulta em valor líquido igual a zero [28]. A carga superficial do material é positiva em pH acima do PZC e negativa em pH abaixo do PZC [5,24,28,29]. Em qualquer valor de pH, incluindo o PZC, podem existir sítios com cargas positivas, negativas e neutras na superfície [28].

O ponto isoelétrico (IEP⁵) corresponde à condição em que a carga elétrica líquida na camada difusa é igual a zero. O IEP está relacionado às cargas livres e corresponde ao pH em que o potencial zeta é zero. Mesmo na condição em que a carga total é nula, as concentrações de OH⁻ e H₃O⁺ podem ser diferentes. Se existirem outros íons não determinantes de potencial adsorvidos especificamente, estes contribuem para a carga total [4,16,28].

Na ausência de adsorção específica, a condição de carga zero na superfície corresponde à neutralidade elétrica na camada difusa, e, portanto, PZC=IEP. Entretanto, quando ocorre adsorção específica, a carga líquida na interface pode ser diferente de zero ($\xi \neq 0$) e, portanto, PZC \neq IEP [5,28]. O IEP é determinado por análises de potencial zeta, enquanto o PZC é determinado por experimentos de titulação potenciométrica [5].

Cada material tem um valor de IEP característico (Tabela 1). Uma vez que as forças repulsivas são criadas pelas cargas superficiais, suspensões estáveis podem ser obtidas em valores de pH diferentes do IEP [16]. Em um pH<IEP, a superfície estará carregada positivamente, enquanto estará carregada negativamente em valores de pH>IEP [4,5].

⁴ PZC: do inglês *Point of Zero Charge*.

⁵ IEP: do inglês *Isoelectric Point*.

Tabela 1: Ponto isoelétrico (IEP) de diferentes materiais cerâmicos [27].

Material	IEP
Alumina (Al_2O_3)	8-9
Sílica (SiO_2)	2-3
Titânia (TiO_2)	5-6
Zircônia (ZrO_2)	4-6
Hematita (Fe_2O_3)	8-9
Magnésia (MgO)	12-13
Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	6-7

O valor de IEP obtido experimentalmente para monocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é $\sim 4,5$ e para partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é $\sim 8,5$. As diferenças nos valores de IEP entre partículas e monocristais estão relacionados às diferenças estruturais das hidroxilas em cada superfície. A superfície hidratada de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser considerada similar àquela da gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), pois o IEP calculado para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ é 9,1 e 9,0, respectivamente [24].

Quando um material é imerso em água, o pH desloca em direção ao IEP. Se o IEP do material é menor que o pH da água (pH 7), a superfície consome íons OH^- do meio, e assim o valor de pH diminui até que a concentração de íons OH^- em solução esteja em equilíbrio com a carga na superfície. Se o IEP da superfície é maior que o pH da água, a superfície consome H_3O^+ e o pH do meio aumenta [16].

2.2.2.5 Potencial Elétrico Repulsivo

Conforme mencionado anteriormente, os contraíons formam uma nuvem difusa que envolve a superfície da partícula para manter a equilíbrio eletrostático do meio. Dessa forma, quando duas superfícies são forçadas uma contra a outra, suas nuvens de contraíons se sobrepõem. Se ambas as superfícies têm a mesma carga, isso origina um potencial repulsivo devido à pressão osmótica dos contraíons [4,5,15].

O potencial repulsivo (V_{elect}) resultante tem dependência exponencial da distância, cuja magnitude e alcance dependem do potencial superficial das partículas e das propriedades do líquido. Para partículas esféricas de tamanhos iguais, V_{elect} (kT) é [3,18,19,22]:

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \Psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)]$$

Equação 8

onde Ψ_0 =potencial superficial das partículas carregadas (mV), ϵ =constante dielétrica da água à 25 °C (78,54) ϵ_0 = permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ C²/Jm), κ =recíproco da espessura EDL (m^{-1}). Este é o caso para uma espessura EDL pequena ($\kappa a > 10$). Entretanto, quando a espessura da EDL é grande ($\kappa a < 5$), V_{elect} é dado por [3,5]:

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a \Psi_0^2 \exp(-\kappa h)$$

Equação 9

Dessa forma, a estabilidade de suspensões coloidais aquosas pode ser obtida através da geração de cargas na superfície que proporcionem uma potencial superficial repulsivo suficiente para manter as partículas dispersas homoganeamente [3].

2.2.3 Interações Estéricas

Interações estéricas são originadas por moléculas orgânicas (surfactantes ou polímeros) adsorvidas na superfície de partículas suspensas em um líquido, as quais criam um impedimento físico (Figura 1 (b)). Quando duas superfícies se aproximam, os segmentos das moléculas se sobrepõem e resultam em uma força repulsiva entre as partículas [19,20].

As moléculas adsorvidas podem adotar diferentes conformações na superfície, conforme exemplificado na Figura 5. Em meio aquoso, a conformação é influenciada pela estrutura molecular, tipo e quantidade de grupos polares, densidade de sítios superficiais ativos, pH, força iônica, concentração de partículas e moléculas [3,19,20]. Cadeias alifáticas tendem a formar camadas mais empacotadas que grupos volumosos ou iônicos [20].

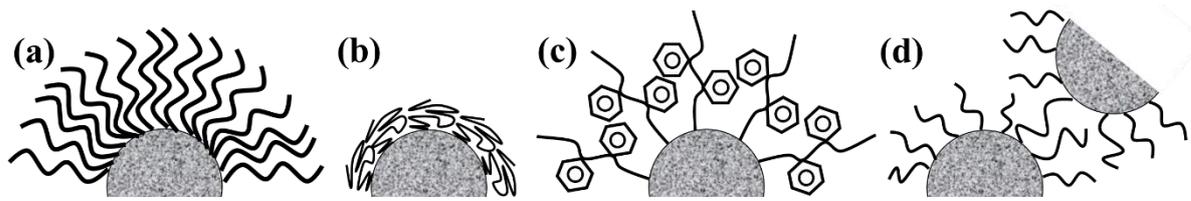


Figura 5: Conformação de moléculas adsorvidas na superfície de partículas: (a) estendida e empacotada, (b) compacta, (c) estendida e volumosa e (d) formação de ponte.

A conformação e a quantidade de moléculas adsorvidas determinam o tipo de forças operando entre as partículas [5]. Para uma dispersão eficiente, a camada de moléculas adsorvidas deve ser de espessura e densidade suficientes para recobrir completamente a superfície, sobrepor a atração de van der Waals entre as partículas e evitar a floculação por ponte [3,5]. A formação de ponte ocorre quando uma molécula adsorve simultaneamente em duas partículas ou quando as moléculas são de elevada massa molar [19].

Conforme ilustra a Figura 6, as interações estéricas ocorrem quando partículas recobertas com moléculas se aproximam a uma distância de separação (h) menor que o dobro da espessura da camada adsorvida (δ), ou seja, $h < 2\delta$ [3,19].

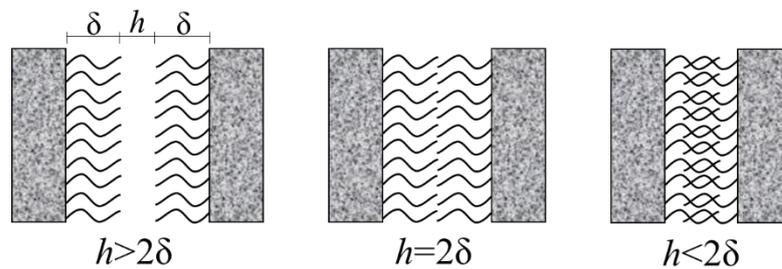


Figura 6: Distância de separação para interações estéricas.

2.2.4 Interações Eletroestéricas

Interações eletroestéricas originam da adsorção de moléculas que contem pelo menos um grupo ionizável em sua estrutura, chamadas de polieletrólitos [3,4]. Suas estruturas variam desde homopolímeros a copolímeros, com um ou mais grupos ionizáveis [3] e são comumente usados como dispersantes de partículas cerâmicas em meio aquoso [30].

Os polieletrólitos adsorvem na superfície e formam uma camada que impede a aproximação física das partículas, enquanto os grupos ionizáveis proporcionam repulsão elétrica (Figura 1 (c)). Esse efeito combinado evita a aglomeração das partículas e resulta em uma suspensão estável [3,4,30]. O alcance e a magnitude da contribuição elétrica e estérica dependem de fatores como quantidade adsorvida, grau de ionização e conformação do polieletrólito [30].

A adsorção de polieletrólitos também é influenciada pelas propriedades das partículas (quantidade, tipo e carga dos sítios superficiais) e do meio dispersivo (temperatura, pH e força iônica) [3,4,30]. A adsorção é favorecida quando os polieletrólitos e os sítios superficiais possuem cargas opostas [3,5].

Devido à capacidade de ionização em meio aquoso, a conformação dos polieletrólitos varia com a força iônica e com o pH do meio. A conformação da molécula na superfície da partícula, por sua vez, tem efeito na espessura da camada adsorvida e na magnitude da carga elétrica dos grupos iônicos, e assim, na contribuição estérica e eletrostática [3,30].

Considerando polieletrólitos aniônicos, a densidade (Γ_{ads}) e a espessura (E_{ads}) da camada adsorvida dependem do grau de ionização (α), o qual aumenta com o aumento do pH (Figura 7). Em pH baixo, $\alpha \rightarrow 0$, poucos grupos estão ionizados, as moléculas adotam conformação compacta e formam uma camada densa e pouca espessa. Por outro lado, em pH alto, $\alpha \rightarrow 1$, as moléculas adotam conformação aberta devido à repulsão entre os segmentos ionizados e formam uma camada espessa e de baixa densidade [3,30].

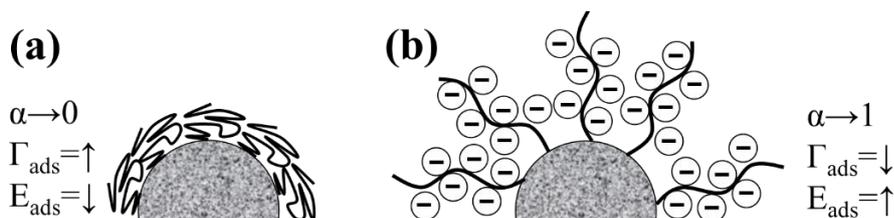


Figura 7: Conformação de polieletrólitos adsorvidos em (a) baixo e (b) alto grau de ionização.

Quando as moléculas recobrem parcialmente a superfície, também pode ocorrer aglomeração das partículas devido à formação de ponte [3,5]. No entanto, quando a superfície está completamente recoberta, a estabilidade aumenta devido às forças estéricas e eletrostáticas repulsivas [3].

Íons indiferentes podem causar efeitos de neutralização de carga e alterar a conformação da camada adsorvida [3]. Em geral, o aumento da força iônica permite uma maior densidade de adsorção de polieletrólitos. A presença de íons enfraquece a repulsão elétrica entre as moléculas, e assim reduz a barreira elétrica contra adsorção. A conformação menos aberta da molécula também contribui para esse efeito [30].

2.2.5 Forças de Depleção

A adição de moléculas que não adsorvem na superfície, chamadas de depletantes, pode promover a flocculação de suspensões coloidais estáveis através de interações de depleção (Figura 1(d)). A depleção é o fenômeno em que ocorre a exclusão de moléculas depletantes do espaço entre as partículas [3,19,31–33].

A espécie depletante não pode se aproximar da superfície da partícula a uma distância (h) que é da ordem do diâmetro de depletante ($2a_{dep}$, espessura da camada de depleção). Quando a molécula se aproxima da superfície (Figura 8), é criada uma zona de depleção, livre de depletante, com espessura $4a_{dep}$ [3,31]. Ao atingir uma distância de separação menor que o tamanho do depletante, as zonas de depleção se sobrepõem [3,31,32].

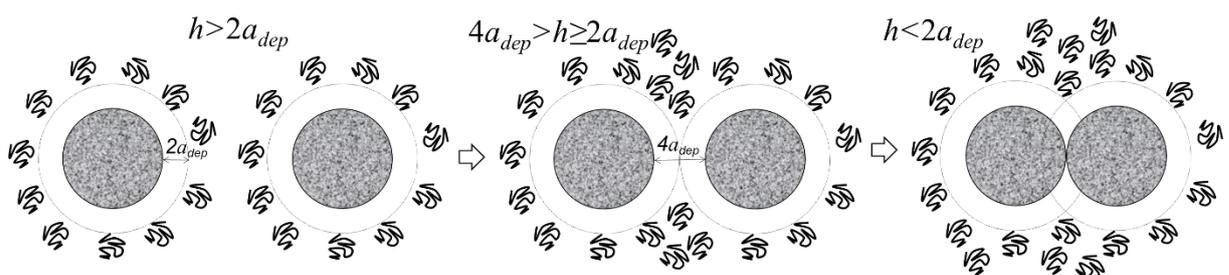


Figura 8: Flocculação por depleção.

À medida que as partículas se aproximam, as moléculas são comprimidas e excluídas do espaço entre as superfícies. A pressão osmótica diminui (zona livre de depletante) e isso cria uma força atrativa, a qual resulta em floculação [3,19,31]. A magnitude da força atrativa depende da fração volumétrica, carga e tamanho das moléculas [32].

Para espécies depletantes não carregadas, consideradas esferas rígidas e uniformes, o potencial atrativo de depleção, V_{dep} (kT), pode ser calculado em diferentes condições [3]:

$$V_{dep}(\lambda) = 0, \text{ para } h > 2a_{dep} \quad \text{Equação 10}$$

$$V_{dep}(\lambda) = \frac{a\Pi_{dep}^2 kT}{10a_{dep}} (12 - 45\lambda + 60\lambda^2 - 30\lambda^3 + 3\lambda^5), \text{ para } 4a_{dep} > h > 2a_{dep} \quad \text{Equação 11}$$

$$V_{dep}(\lambda) = \frac{3a\Pi_{dep} kT}{2a_{dep}} + \frac{a\Pi_{dep}^2 kT}{10a_{dep}} (12 - 45\lambda + 60\lambda^2), \text{ para } h < 2a_{dep} \quad \text{Equação 12}$$

onde, $\lambda = (h - 2a_{dep}) / 2a_{dep}$, a_{dep} = raio do depletante (nm), h = distância entre as superfícies (nm), Π_{dep} = fração volumétrica de depletante em solução [3].

A atração por depleção pode ser revertida com o aumento na concentração de depletantes. Este efeito está associado ao desenvolvimento de uma concentração máxima de moléculas próximo à zona de depleção [33]. Comumente, as suspensões sofrem transições “estável → floculação → reestabilização” com o aumento do teor de depletante. Esse fenômeno é atribuído à presença de uma barreira repulsiva, a qual ocorre antes das espécies depletantes serem excluídas do espaço entre as partículas [3].

2.2.6 Ligações de Hidrogênio

Ligações de hidrogênio são ubíquas onde existem espécies polares contendo hidrogênio. O átomo de hidrogênio tem apenas um orbital eletrônico (1s) e forma apenas uma ligação covalente [19]. O átomo ligado covalentemente ao hidrogênio atrai os elétrons mais

próximos de seu núcleo [19,20], conforme exemplo na Figura 9 (a). Devido à isso, é criado um dipolo positivo sobre o átomo de hidrogênio, o qual tem maior afinidade a átomos com um par de elétrons disponíveis para formar uma ligação de hidrogênio [19].

As ligações de hidrogênio possuem contribuições iônicas e covalentes devido à variabilidade da eletronegatividade dos átomos envolvidos [19]. Ligações de hidrogênio fortes tem energia de ligação entre 10 e 40 kJ/mol, enquanto ligações fracas são de natureza predominantemente eletrostática [19,20].

A energia de ligações de hidrogênio envolvendo átomos Cl, N e O varia de 1,9 a 6,0 kJ/mol, e são consideradas de intensidade moderada à fraca [19]. A energia de ligação de van der Waals é 1 kJ/mol, enquanto de ligações covalentes é 500 kJ/mol [19,20].

A ligação de hidrogênio iônica é definida como uma interação ânion-dipolo com energia de ligação maior que a ligação de hidrogênio “normal”. Esse tipo de ligação é formado quando há deficiência de elétrons no grupo doador ou excesso de elétrons no grupo receptor, *e.g.*, O-H. A energia de ligação de $\text{OH}\cdots\text{O}^-$ iônica é cerca de 30 kJ/mol [20].

O átomo de oxigênio é um sítio doador de elétrons, enquanto o átomo de hidrogênio é um sítio doador de prótons. Nesta ligação, o oxigênio atrai o elétron do hidrogênio, conforme representada na Figura 9 (a), e é por isso que moléculas de água formam ligações de hidrogênio entre si [19].

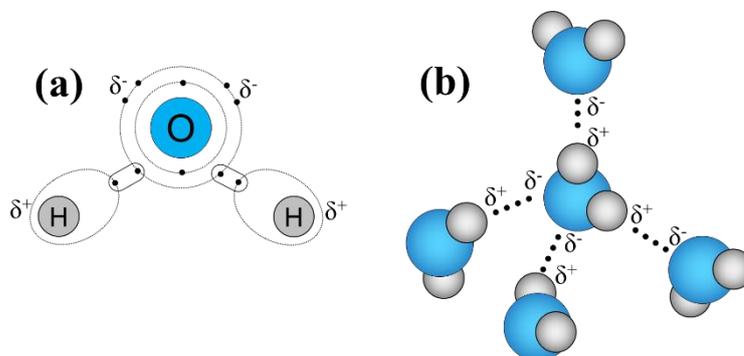


Figura 9: (a) Ligações químicas na molécula H₂O e (b) estrutura tetraédrica resultante das ligações de hidrogênio.

Na molécula H_2O , dois elétrons do átomo de oxigênio estão próximos ao núcleo, incapazes de ligar, enquanto dois estão envolvidos em ligações covalentes com átomos de hidrogênio. Os outros dois pares de elétrons do oxigênio estão disponíveis para ligação de hidrogênio com dois receptores de elétrons. Cada molécula de água tem dois sítios doadores de prótons (dois átomos de hidrogênio) e dois sítios receptores de prótons (os dois pares de elétrons isolados). Os quatro locais disponíveis para ligações de hidrogênio na molécula H_2O permitem a formação de uma estrutura tetraédrica [19], representado na Figura 9 (b).

A presença de íons pode perturbar a rede de ligação de hidrogênio e enfraquecer a força de tais ligações. Íons próximos à interface atenuam o campo elétrico induzido pela carga superficial, o qual pode alinhar e/ou polarizar as moléculas de água [25].

2.3 Alumina

A alumina é um material cerâmico sintético empregado em diversas aplicações, tais como catalisadores, suporte para catalisadores, adsorventes, abrasivos, filmes para revestimentos e peças técnicas de engenharia [5,12,34–36]. Muitas fases polimórficas da alumina são obtidas a partir de precursores derivados da bauxita, como boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [37,38].

Com o tratamento térmico, ocorrem transformações de fase. Dependendo do precursor, entre 500 e 900 °C podem ser formadas as fases γ , δ , η , χ - Al_2O_3 [39]. Acima de 900 °C é atingida a fase última, denominada coríndon (α - Al_2O_3) [38,40].

A fase α - Al_2O_3 , de simetria romboédrica ($R\bar{3}c$), é a fase estável termodinamicamente à pressão e temperatura ambiente [12,40–47]. Os oxigênios estão em um arranjo hexagonal compacto, onde os cátions Al^{3+} ocupam 2/3 dos sítios octaédricos, os quais deslocam

ligeiramente em direção aos sítios vazios [5,14,36,44,46–49]. A célula unitária primitiva contém duas unidades de fórmula Al_2O_3 [12,40–42,47].

Na estrutura volumétrica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, os três elétrons de valência do Al_{VI} compartilham seis ligações com oxigênios (três na camada abaixo e três na camada acima), onde cada elétron contribui com 1/2 unidade de carga por ligação. Os seis elétrons de valência do oxigênio compartilham quatro ligações com alumínio, tal que cada elétron contribui com 3/2 unidade de carga por ligação. Portanto, dois elétrons contribuem para cada ligação Al-O na estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [45,50].

2.4 Reatividade Química Superficial da Alumina

A reatividade superficial de partículas cerâmicas é consequência das ligações incompletas dos átomos superficiais coordenativamente insaturados (átomos CUS) [5,20,22]. O resultado é a existência de cátions metálicos carregados positivamente e ânions oxigênio carregados negativamente, os quais atuam como ácidos e bases, respectivamente, e tornam as superfícies reativas [1,5,28].

A habilidade de um sítio para aceitar ou doar um par de elétrons (ácido ou base de Lewis) é determinante para a reatividade superficial [2]. A energia relativa dos sítios ácidos de Lewis varia entre os materiais e depende da quantidade de orbitais livres disponíveis no cátion metálico para receber um par de elétrons [1].

Devido à natureza iônica da ligação Al-O, as propriedades catalíticas das aluminas estão relacionadas à acidez de Lewis dos cátions Al^{3+} [42]. Quanto maior é a coordenação do cátion, em geral, mais fraca é sua acidez [51]. A acidez dos cátions Al^{3+} aumenta na ordem $\text{Al}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}_{\text{V}} \rightarrow \text{Al}_{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}_{\text{III}}$. Os sítios Al_{III} e Al_{V} geralmente estão presentes apenas em aluminas de transição ou aluminas ativadas termicamente [42].

A superfície primitiva (sob vácuo) das aluminas possui sítios ácidos e básicos, devido aos átomos de alumínio e oxigênio CUS [1,2]. O ambiente de coordenação dos átomos vizinhos e o potencial eletrostático também podem interferir nas propriedades eletrônicas locais. Além disso, a hidratação e a hidroxilação modificam tais propriedades. A acidez de Brönsted, por sua vez, depende da concentração e natureza das hidroxilas superficiais [51].

A superfície das partículas também possui imperfeições cristalinas, *i.e.*, defeitos, na sua estrutura. Os átomos localizados nestas regiões têm maior energia livre e são mais reativos que aqueles localizados em superfícies planas e livres de defeitos [5]. Pelo menos parte dos sítios mais ácidos estão localizados nos “defeitos” [28,42].

2.4.1 Reatividade à Água

Conforme já mencionado, os átomos Al^{3+} e O^{2-} CUS da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sítios ácidos e básicos de Lewis, respectivamente) são reativos e trabalham sinergicamente [28,42,52]. Devido a tais características, a superfície da alumina é muito reativa à água e adsorve moléculas H_2O espontaneamente, assim como ocorre para outros óxidos metálicos [1,49].

Sob condições de pressão e temperatura ambiente, moléculas H_2O coordenadas ou dissociadas estão presentes na superfície das alumina [12,14,53–55]. Tais reações “corrigem” os defeitos superficiais, pois aumentam o número de coordenação dos íons CUS, tornando a superfície mais estável e com menor energia livre [12,14,42,47,49,52,54–56].

A hidroxilação pode ser considerada como uma tentativa dos íons superficiais para completar sua coordenação com hidroxilas e prótons [57]. Comumente, superfícies completamente hidroxiladas são mais estáveis que aquelas parcialmente hidroxiladas [47]. Para a maioria das superfícies na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a condição estequiométrica (sob vácuo, baixas

pressões parciais de água e alta temperatura) ou hidroxilada (altas pressões parciais de água, baixa temperatura) são consideradas estáveis termodinamicamente [58].

2.4.1.1 Tipos de Adsorção de H₂O

Após a molécula de água ser atraída pela superfície da alumina, a adsorção de água pode ocorrer de três maneiras:

→ Adsorção molecular (Figura 10 (b)): É uma adsorção não dissociativa cuja molécula H₂O é coordenada ao sítio Al³⁺ [47,55,56]. Sua natureza é exotérmica e ocorre através de uma ligação dativa entre o átomo de alumínio superficial e o átomo de oxigênio da H₂O [14]. Consiste em uma transferência de densidade de elétrons do oxigênio para o sítio ácido de Lewis Al³⁺ [28];

→ Adsorção dissociativa (Figura 10 (c)): A molécula H₂O se divide em H⁺ e OH⁻, onde o íon OH⁻ liga ao Al³⁺ superficial (Al-O_{ads}-H; oxigênio da água) e o H⁺ liga a um O²⁻ superficial adjacente (O_{sup}-H; oxigênio superficial) [1,12,14,29,49,53,55,56,59–62]. A dissociação também é de natureza exotérmica e envolve interações eletrostáticas [14]. Há um aumento no número de coordenação de ambos os íons Al³⁺ e O²⁻ superficiais [28];

→ Adsorção física (Figura 10 (d)): Moléculas H₂O adicionais podem adsorver fisicamente, por ligação de hidrogênio em hidroxilas já formadas, dependendo da temperatura e pressão [14,55]. A primeira camada de hidroxilas adsorvidas se torna um “substrato” para outra camada de H₂O, a assim sucessivamente [12].

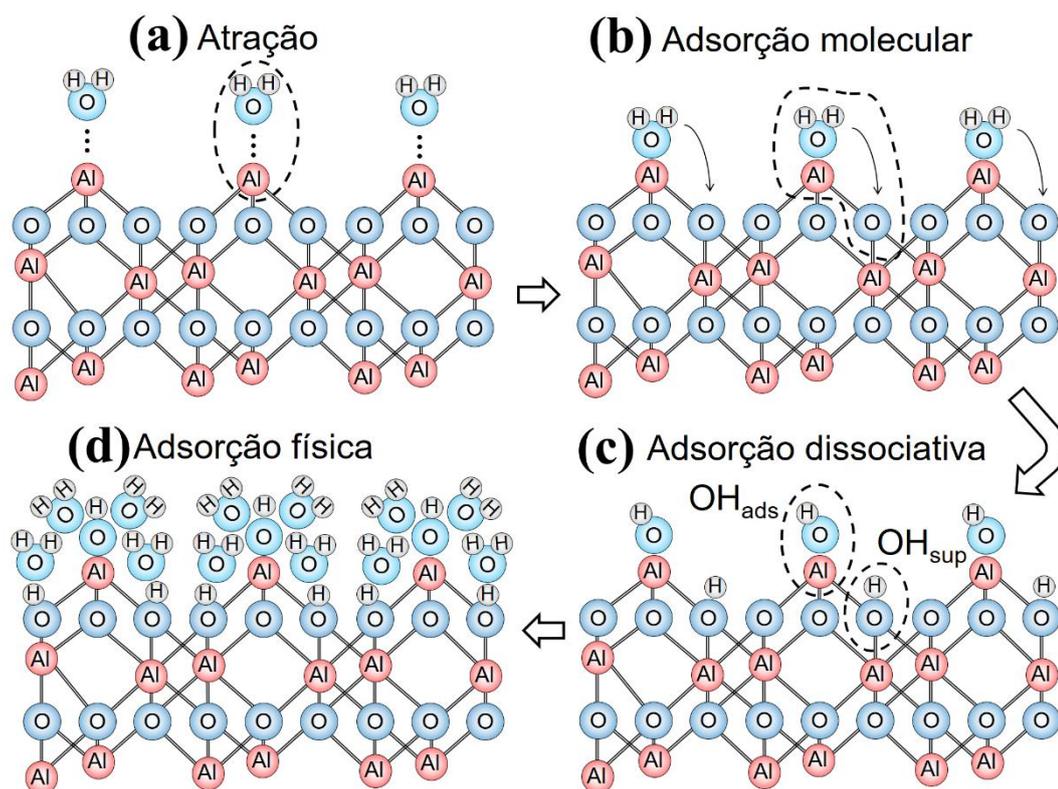


Figura 10: Mecanismos de adsorção de H_2O na superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) atração, (b) adsorção molecular, (c) adsorção dissociativa e (d) adsorção física.

A adsorção dissociativa é mais favorável que a adsorção molecular [14]. A água adsorvida molecularmente é metaestável e dissocia imediatamente [49] em níveis de recobrimento abaixo de uma camada de hidroxilas [14]. Após a superfície estar completamente hidroxilada, na presença de mais água, outra camada de moléculas H_2O ligadas por hidrogênio é formada. Com duas camadas de H_2O existe uma rede de ligações de hidrogênio muito estável, mas que se torna instável pela adição de uma terceira camada [12].

Regiões com imperfeições ou defeitos superficiais são mais reativas à água, e, portanto, as propriedades físico-químicas superficiais são heterogêneas [24]. A adsorção e dissociação de H_2O ocorre preferencialmente em regiões com defeitos, devido à menor coordenação e menor impedimento estérico destes sítios [12,14]. No entanto, uma molécula H_2O adsorve dissociativamente na superfície mesmo na ausência de defeitos [14].

Após a adsorção dissociativa, a hidroxila superficial, OH_{sup} , se torna um sítio ácido de Brønsted e pode se coordenar com outras espécies, enquanto a hidroxila adsorvida, OH_{ads} ,

pode ser trocada [59,63]. Uma vez que a partícula tem sítios superficiais com diferentes reatividades [44,59], existem hidroxilas ácidas e básicas [61]. Em geral, é assumido que os sítios ativos estejam distribuídos uniformemente na superfície da partícula [61,64].

A camada de água adsorvida fisicamente é composta por poucas moléculas de água, com espessura de aproximadamente 1 nm. As moléculas de água adsorvida fisicamente interagem fortemente com a superfície da partícula e possuem menor mobilidade molecular e entropia que a água livre [4], conforme representado na Figura 11.

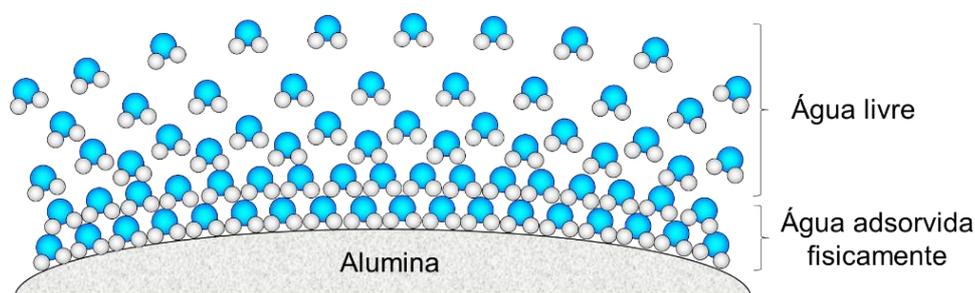


Figura 11: Representação de uma partícula com água adsorvida fisicamente e água livre.

Em partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a água adsorvida fisicamente é eliminada em temperaturas acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$ [65], enquanto a água livre é eliminada em temperaturas de cerca de $100\text{ }^\circ\text{C}$. A água adsorvida fisicamente também é referida como “água não-congelável”, pois solidifica em temperaturas abaixo de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Além disso, a água adsorvida fisicamente não atua como fluido para uma suspensão e deve ser considerada parte da fração de sólidos [4].

2.4.2 Tipos de Hidroxilas

A estrutura superficial de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em condições ambiente é diferente daquela ideal sob vácuo [12]. As hidroxilas superficiais existem em diversas configurações e determinam as propriedades físico-químicas, elétricas e também a reatividade no processo de dissolução [55]. O comportamento dos diferentes tipos de hidroxilas superficiais é governado pelo ambiente químico local, morfologia (superfícies expostas) e composição dos óxidos [14,28].

Nas aluminas, as hidroxilas superficiais são diferenciadas pelo número de cátions em que o íon OH^- está coordenado e pela coordenação do cátion Al^{3+} (Al_{IV} , Al_{V} ou Al_{VI}). A carga elétrica residual é determinada por ambas as configurações [34,48,66]. Conforme representado na Figura 12, as hidroxilas são classificadas como coordenadas individualmente ($\text{Al}-\mu^1\text{-OH}$, tipo μ^1), duplamente ($\text{Al}-\mu^2\text{-OH}$, tipo μ^2) e triplamente ($\text{Al}-\mu^3\text{-OH}$, tipo μ^3) [5,67].

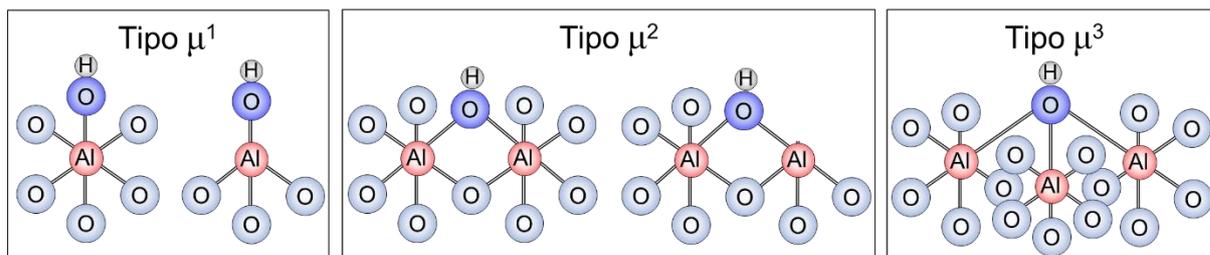


Figura 12: Tipos de hidroxilas na superfície das aluminas.

Considerando a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com Al_{VI} , para hidroxilas tipo μ^1 , o Al superficial está coordenado a cinco átomos de oxigênio da estrutura e um oxigênio da hidroxila. Uma vez que o cátion Al_{VI} contribui com 1/2 unidade de carga para cada oxigênio ligado, o resultado é uma carga líquida de -0,5 no sítio ($\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^1\text{-OH}^{-0,5}$), pois o oxigênio da hidroxila recebe 1/2 unidade de carga do Al_{VI} e uma unidade de carga, +1, do hidrogênio. Este é um sítio base de Brønsted.

Para hidroxilas tipo μ^2 , o oxigênio recebe 1/2 unidade de carga de cada um dos dois Al_{VI} ligados e uma unidade de carga, +1, do hidrogênio. Isso resulta em uma carga líquida igual à zero no sítio ($\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2\text{-OH}^0$).

Para hidroxilas tipo μ^3 , o oxigênio recebe 1/2 unidade de carga de cada um dos três cátions Al_{VI} em que está coordenado. Além disso, recebe uma unidade de carga, +1, do hidrogênio. Isso resulta em uma carga líquida de +0,5 no sítio ($\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^3\text{-OH}^{+0,5}$), tornando-o um sítio ácido de Brønsted [45,50,68].

A energia de ligação dos elétrons no átomo de oxigênio é influenciada pela eletronegatividade do elemento metálico em que está ligado [69,70]. O aumento do número de coordenação da hidroxila, $\mu^1 \rightarrow \mu^2 \rightarrow \mu^3$, diminui a densidade eletrônica na ligação O-H e

aumenta a carga positiva sobre o hidrogênio [71]. Hidroxilas tipo μ^3 são as mais ácidas, enquanto as hidroxilas tipo μ^1 são as mais básicas [26].

Os átomos Al nos defeitos estão coordenados a um número menor de átomos O e podem compartilhar grupos OH ou moléculas H₂O coordenadas. A estrutura com três grupos OH ligados a um único Al tem excesso de carga negativa. Sendo assim, a estrutura com um grupo OH e duas moléculas H₂O é mais provável [54].

A coordenação das hidroxilas superficiais (μ^1 , μ^2 , μ^3) e o número de coordenação dos cátions metálicos (Al_{IV}, Al_V, Al_{VI}) produz diferentes frequências de estiramento no infravermelho (ν O-H), deslocamentos químicos dos prótons na ressonância magnética nuclear (δ ¹H) [39,72] e constantes de acidez (K_a) [24,73]. Tais propriedades serão discutidas detalhadamente nos itens seguintes.

2.4.2.1 Frequências de Estiramento no Infravermelho

As contribuições mais relevantes para descrever a estrutura superficial das aluminas foram propostas por Peri [74], Tsyganenko e Filimonov [75], Morterra e Magnacca [48], Knözinger e Ratnasamy [34]. Novas técnicas experimentais e teóricas foram desenvolvidas, mas a compreensão completa ainda é tema de debate [42].

Knözinger e Ratnasamy [34] desenvolveram um modelo propondo as configurações superficiais de aluminas tipo espinélio a partir de investigações de espectroscopia de infravermelho e também do processo de desidroxilação realizado por Peri [74]. Esse modelo foi modificado por Busca *et al* [76], cujo modelo considerou também o efeito das vacâncias. Posteriormente, investigações teóricas de Kubicki [73], Fripiat *et al* [77] e Digne *et al* [51] propuseram modelos superfícies para diferentes faces das aluminas, nos quais determinaram as frequências vibracionais ν O-H de cada tipo de hidroxila.

Em geral, é assumido que a frequência ν O-H diminui com o aumento no número de cátions metálicos ligados ao oxigênio da hidroxila, e, portanto, correlaciona com a acidez de Brönsted [73]. No entanto, os ambientes locais reais dos grupos OH são mais complexos que aqueles apresentados por modelos empíricos e influenciam nos modos vibracionais das hidroxilas [42]. Isso pode ser verificado na Tabela 2, a qual demonstra a ampla faixa de frequências de estiramento possíveis para cada tipo de hidroxila superficial nas aluminas.

A frequência ν O-H não é determinada apenas pelo ambiente de coordenação local e vacâncias, mas também pela existência de ligações hidrogênio, prótons e água [51,54]. A frequência ν O-H desloca para números de onda menores devido ao aumento da carga positiva no grupo OH [77] e devido à ligações de hidrogênio com hidroxilas ou H₂O adsorvida [14].

A redução de uma frequência vibracional está relacionada à diminuição da força de ligação [43]. Quanto maior é a força da ligação de hidrogênio, mais fraca e mais longa é a ligação O-H (há uma relação quase linear entre as distâncias O-H e as frequências ν O-H) [51].

O modelo otimizado da α -Al₂O₃ demonstra uma diferença de 50 cm⁻¹ entre o número de onda do estiramento O-H de hidroxilas tipo Al_{VI}- μ^2 -OH e Al_{VI}- μ^1 -OH. Para o modelo da gibsitita, a ν (O-H) calculada para Al_{VI}- μ^1 -OH é 30 cm⁻¹ abaixo daquelas experimentais, devido a ligações de hidrogênio com Al_{VI}- μ^1 -OH₂ [73].

Tabela 2: Frequências de estiramento IR⁶ (νO-H) atribuídas para diferentes tipos de hidroxilas e suas respectivas cargas formais (σ).

Grupo	Sítio	σ	ν(O-H) (cm ⁻¹)							
			[74]	[34]	[76]	[73]	[78]	[77]	[51]	[79]
Al-μ ¹ -OH	Al _{VI} -OH	-0,5	3800	3790	3745-3730	3790-3785 3770-3745	3780	-	3780-3760 3750-3740	3760
	Al _V -OH	-0,4	-	-	-	3775-3750	-	-	3736-3730	3775-3770
	Al _{IV} -OH	-0,25	3775	3770	3800-3770	3820-3780	-	-	3800-3785	3795-3790
Al-μ ² -OH	Al _{VI} Al _{VI} -OH	0	3745	3750	3710-3690	3750-3720 3825-3780	3735-3720	3834	3710-3690	3740-3730
	Al _{VI} Al _V -OH	+0,1	-	-	-	3765-3755	-	3806	-	3710-3705
	Al _V Al _V -OH	+0,2	-	-	-	3670	-	3779	3730	-
	Al _{VI} Al _{IV} -OH	+0,25	3730	3730	-	3715-3700	-	3766	-	3690
	Al _V Al _{IV} -OH	+0,35	-	-	-	-	3650	3738	-	3670-3665
Al-μ ³ -OH	Al _{IV} Al _{IV} -OH	+0,5	-	-	-	3785-3755	-	3698	-	-
Al-μ ³ -OH	Al _{VI} Al _{VI} Al _{VI} -OH	+0,5	3710-3690	3700	3590	3670	-	-	3650-3590	-
OH...OH	H ₂ O...OH	-	-	3650-3000	-	-	3650-3470	-	-	-

Peri [74], Knözinger e Ratnasamy [34], Busca *et al* [76], Kubicki [73], Hass *et al* [78], Fripiat *et al* [77], Digne *et al* [51], Mironenko *et al* [79].

⁶ IR: do inglês *Infrared*.

2.4.2.2 Deslocamentos Químicos ^{27}Al e ^1H SSNMR

A ressonância magnética nuclear do estado sólido (SSNMR⁷) também é útil para caracterizar a estrutura das aluminas. O deslocamento químico (δ) ^{27}Al origina informação sobre o ambiente químico local, em particular, a coordenação dos átomos Al (Al_{IV} , Al_{V} , Al_{VI}) do material, mas não distingue a sua localização, ou seja, se pertencem à estrutura cristalina volumétrica (*bulk*) ou superficial [26,37,38,80].

Os deslocamentos químicos ^{27}Al dependem do ambiente de coordenação local, o qual é determinado pelo número de ligações Al-O e não pelo estado de hidratação [56,72], conforme demonstrado na Tabela 3. Picos ^{27}Al largos e assimétricos refletem desordem atômica ou vacâncias [38,40], característicos de aluminas amorfas, aluminas de transição ou superfícies [56].

Tabela 3: Deslocamentos químicos δ ^{27}Al de acordo com o número de coordenação.

Sítio	δ ^{27}Al (ppm)
Al_{VI}	0-15
Al_{V}	30-40
Al_{IV}	60-80
Al_{III}	90

Fonte: [56,72,81,82]

As propriedades das hidroxilas superficiais nas aluminas dependem de seu número de coordenação (μ^1 , μ^2 , μ^3) e da coordenação do cátion (Al_{VI} , Al_{V} , Al_{IV}) [39]. O deslocamento químico de prótons, δ ^1H , descreve qualitativamente a coordenação das hidroxilas e reflete a complexidade superficial das aluminas [37,72], como pode ser visualizado na Tabela 4.

O deslocamento químico dos prótons das hidroxilas superficiais em geral tende a aumentar na ordem $\mu^1 \rightarrow \mu^2 \rightarrow \mu^3$, de acordo com a acidez da hidroxila [72,82]. Entretanto, a faixa de deslocamentos químicos ^1H é estreita, e a sobreposição e o alargamento dos sinais dificultam

⁷ SSNMR: do inglês *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*.

as atribuições. Além disso, a presença de ligações de hidrogênio e moléculas de água também interferem nos deslocamentos químicos e tornam as atribuições mais complexas [37,72].

Tabela 4: Deslocamentos químicos δ ^1H para diferentes tipos de hidroxilas em aluminas.

Grupo	δ ^1H (ppm)	Sítio	δ ^1H (ppm)
Al- μ^1 -OH	-1,3 a 0,5	Al _{IV} -OH	-0,6 a -0,2 (0,2)
		Al _V -OH	-0,2 a 0
		Al _{VI} -OH	0 a 0,4
Al- μ^2 -OH	0,8 a 2,8	Al _{IV} Al _n -OH	1,9 a 2,7 (2,1)
		Al _V Al _n -OH	1,8 a 1,9 (1,8)
		Al _{VI} Al _n -OH	0,8 a 1,9
		Al _{VI} Al _{VI} -OH	1,3 a 1,4
Al- μ^3 -OH	2,5 a 4,3	Al _{VI} Al _{VI} Al _{VI} -OH	2,5 a 4,3
H ₂ O/OH \cdots OH	> 4,0	H ₂ O \cdots OH	3,9 a 5,0

Fonte: [37,39,72,82–84]

2.4.3 Afinidade a Prótons

As propriedades superficiais de óxidos metálicos em meio aquoso são determinadas pela natureza dos seus grupos superficiais, especialmente a capacidade de ligar a prótons ou outros íons [24]. O equilíbrio ácido-base na superfície tem influência sobre a densidade de grupos OH interfaciais [25]. A concentração dos diferentes tipos de hidroxilas nas aluminas pode ser alterada em função do pH, através das reações de protonação e desprotonação [85].

O fator determinante para a protonação de um sítio superficial é a saturação das ligações dos oxigênios [85]. Portanto, a afinidade a prótons dos sítios superficiais é diferente daquela dos complexos metálicos em solução devido às suas ligações estruturais [23]. Sítios ácidos e básicos em superfície óxidas respondem reversivelmente a mudanças de pH, com variação correspondente da carga superficial líquida [28]. A formação de espécies OH ou OH₂ entre pH 2 e 12 ocorre apenas em sítios com carga negativa não compensada [28].

A constante de acidez dos sítios superficiais geralmente é expressa em termos de pK_a (pK_a=-log K_a). O pK_a de cada tipo de sítio superficial depende do número de coordenação do

grupo OH, da valência e do número de coordenação do cátion metálico [5], e ainda pode ser afetado pela face cristalina e posição em planos basais ou defeitos [73]. Dessa forma, existe um intervalo de afinidade a prótons, e assim um intervalo de valores de pK_a para cada tipo de sítio superficial das aluminas, conforme demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5: Reações de protonação e valores de pK_a de hidroxilas superficiais em aluminas.

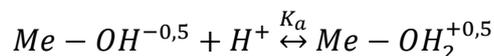
Reação	pK _a
$Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0,5} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^1-OH_2^{+0,5}$	9,5-10,0
$Al_{IV}-\mu^1-OH^{-0,25} + H^+ \leftrightarrow Al_{IV}-\mu^1-OH_2^{+0,75}$	4,4-5,0
$Al_{VI}Al_{IV}-\mu^2-O^{-0,75} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}Al_{IV}-\mu^2-OH^{+0,25}$	7,4-8,9
$Al_{VI}Al_{VI}-\mu^2-O^{-1} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}Al_{VI}-\mu^2-OH^0$	11,9-12,8
$Al_{VI}Al_{VI}-\mu^2-OH^0 + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}Al_{VI}-\mu^2-OH_2^{+1}$	-2,0-0,0
$Al_{VI}Al_{VI}Al_{VI}-\mu^3-O^{-0,5} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}Al_{VI}Al_{VI}-\mu^3-OH^{+0,5}$	2,7-5,9

Fonte: [28,57,86,87]

2.4.3.1 Modelo de Um Sítio e Um pK_a

O modelo de ionização superficial homogênea assume que apenas um tipo de sítio superficial, $Me-OH^{-1/2}$, é desenvolvido na superfície, o qual sofre uma etapa de protonação [57]:

Equação 13

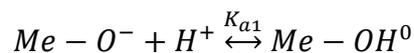


onde Me é o cátion metálico e K_a é a constante de acidez.

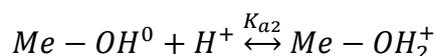
2.4.3.2 Modelo de Um Sítio e Dois pK_a

Este modelo fornece uma explicação genérica de que a superfície pode ser positiva, negativa ou neutra. O modelo assume que apenas um tipo de sítio superficial, $Me-OH^0$, existe na superfície homogênea, o qual pode sofrer duas etapas de protonação [57]:

Equação 14



Equação 15



2.4.3.3 Modelo MUSIC

O modelo de complexação multisítio (MUSIC⁸) considera a existência de diferentes tipos de sítios superficiais, e, portanto, é mais semelhante à superfície real. O modelo sugere uma morfologia baseada nos parâmetros cristalográficos para estimar a carga líquida nos sítios superficiais [50].

O cálculo abrange as considerações eletrostáticas e o número de ligações Al-O e O-H envolvidas. É considerada a valência dos cátions metálicos coordenados ao oxigênio superficial, a carga típica do oxigênio, bem como as ligações de hidrogênio com moléculas de água [50]:

Equação 16

$$K_a = -19,8 \left(\sum s_{Me} + m s_H + n(1 - s_H) + V \right)$$

onde s_{Me} é a valência da ligação do cátion metálico na estrutura cristalina, s_H é a valência da ligação com o hidrogênio, e V é a carga formal do oxigênio (-2). O fator m é o número de orbitais moleculares do oxigênio ocupados por uma ligação O-H covalente e n é o número de orbitais moleculares não ocupados do oxigênio, *i.e.*, disponível para aceitar uma ligação de hidrogênio não covalente. Assim, a soma $m + n$ representa o número total de orbitais moleculares ao redor do oxigênio disponível para ligações de hidrogênio covalentes [88].

2.4.3.4 Influência da Relaxação Superficial

A afinidade a prótons de um determinado sítio superficial também pode ser influenciada pelo ambiente de coordenação dos sítios vizinhos [88]. Quando esses fatores são considerados, a Equação 16 pode ser reescrita levando em consideração não apenas as ligações de hidrogênio das moléculas H₂O adsorvidas, mas também dos sítios superficiais vizinhos:

Equação 17

$$K_a = -19,8 \left(\sum s_{Me} + (m^S s_D^S + n^S s_A^S) + (m^W s_D^W + n^W s_A^W) + V \right)$$

⁸ MUSIC: do inglês *Multisite Complexation*.

onde A e D representam receptor e doador de ligação de hidrogênio, respectivamente, s e w correspondem às ligações de hidrogênio com sítios superficiais e com moléculas de água, respectivamente [88].

Os valores s_D^W e s_A^W são 0,8 e 0,2, respectivamente, determinados a partir do comprimento das ligações O-H para o gelo. A valência média da ligação Al-O (s_{Me}) é 0,5. As valências O-H na superfície sólida (s_D^S e s_A^S) estimadas a partir das distâncias O-H para gibsita são 0,9 e 0,1, respectivamente. A relaxação superficial, *i.e.*, a deformação de Al-O-H, é representada pela presença ou ausência de uma ligação com o sítio vizinho (s_A^S) [88].

2.4.3.5 Influência do Potencial Elétrico Superficial

A concentração de íons H_3O^+ na interface partícula-água é afetada pelo potencial elétrico superficial. Esse efeito pode ser estimado pela aproximação de Boltzmann, a qual fornece a concentração de prótons próximos à superfície (H_s^+) em função de sua concentração no líquido [57]:

$$[H_s^+] = [H^+] \exp(-F\Psi_0/RT) \quad \text{Equação 18}$$

onde F é a constante de Faraday e Ψ_0 é o potencial superficial.

É possível descrever a protonação de um determinado tipo de sítio superficial por meio de uma relação envolvendo a concentração de prótons em solução e a influência do potencial superficial [57]:

$$K_a = \frac{[Me - OH_2^{+0,5}]}{[Me - OH^{-0,5}][H_s^+]} \quad \text{Equação 19}$$

$$K_{a,app} = K_a \exp(-F\Psi_s/RT) = \frac{[Me - OH_2^{+0,5}]}{[Me - OH^{-0,5}][H_s^+]} \quad \text{Equação 20}$$

onde K_a é a constante de acidez e $K_{a,app}$ é a constante de acidez aparente.

Na literatura [57], as constantes de protonação determinadas por meio de curvas de adsorção de prótons simuladas considerando a influência do potencial superficial são diferentes daquelas simuladas sem considerar tal efeito. Os resultados experimentais obtidos para curvas de adsorção de prótons coincidiram com as curvas simuladas considerando o potencial superficial. Os autores também verificaram que a força iônica do meio, embora altere o potencial superficial, não interfere no mecanismo de protonação e na concentração de sítios [57].

2.4.4 Superfícies da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Diferente de monocristais, em uma partícula de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ podem existir diversos planos cristalográficos, conforme representado na Figura 13. A terminação superficial e o estado de coordenação dos grupos superficiais dependem da orientação cristalina da face exposta [25]. Consequentemente, existem diversas terminações superficiais em uma única partícula, as quais podem ou não ser hidroxiladas (Figura 14).

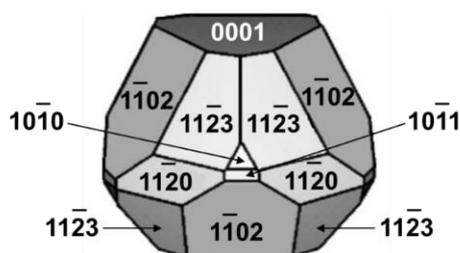


Figura 13: Morfologia de uma partícula de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado: [58]).

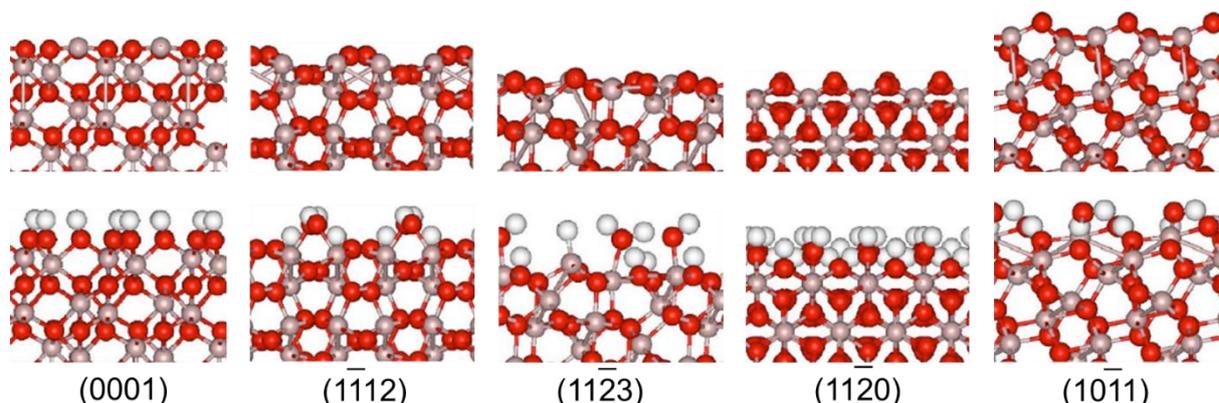


Figura 14: Modelos de diferentes estruturas superficiais estequiométricas (superiores) e hidroxiladas (inferiores) da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e branca, respectivamente (adaptado: [58]).

2.4.4.1 Superfície (0001)

A superfície mais estudada da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é o plano basal (0001) [47,58], onde existem três terminações possíveis: camada de oxigênios, camada de Al e camada dupla de Al. A superfície terminada por oxigênios é instável e tem energia superficial mais alta [49,53,89], devido ao momento dipolo superficial [49].

Sob vácuo, a superfície terminada por Al (Figura 15 (b)) é apolar, sendo considerada a mais estável, de menor energia, e portanto, a mais frequente em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12,13,47,49,53,89–91]. Esta superfície pode se reconstruir sob ultra alto vácuo, dando origem a uma superfície rica em Al [12,53,89], a qual é destruída apenas acima de 1000 °C [12,45,53].

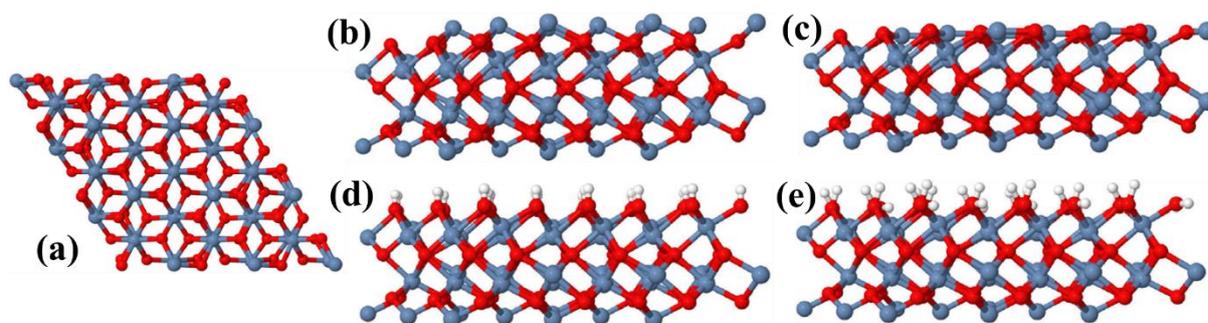


Figura 15: (a) Vista superior da superfície (0001) terminada por Al. (b) Vista lateral da superfície não hidroxilada antes e (c) após a relaxação. (d) Vista lateral da superfície hidroxilada com grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ antes e (e) após a relaxação. Átomos Al, O e H são representados nas cores azul, vermelha e branco, respectivamente (adaptado: [92]).

Trabalhos experimentais e teóricos afirmam que ocorre relaxação dos íons Al [58]. Quando a superfície relaxa, os átomos Al contraem para dentro da estrutura (calculada em 85 %, mas experimentalmente varia de 51 a 63%), enquanto os átomos O se movem ligeiramente para cima, ficando ambos quase coplanares (Figura 15 (c)). A relaxação estabiliza a superfície por auto compensação de carga e reduz a energia superficial [2,14,49].

Investigações teóricas e experimentais descrevem que a superfície (0001) da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é terminada por hidroxilas coordenadas duplamente $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ em condições ambiente [25,47,54,58,85,93], com concentração de 15,3 OH/nm² [25,54]. A estrutura hidroxilada pode ser visualizada na Figura 15 (d) e (e).

2.4.4.2 Superfície (11̄02)

Considerando a superfície (11̄02) da α -Al₂O₃, o cristal pode ser clivado em três posições diferentes (planos A, B e C na Figura 16), produzindo cinco terminações possíveis, representadas na Figura 17. Uma vez que os átomos Al e O não são coplanares, a superfície se torna carregada. De acordo com as considerações eletrostáticas para a terminação (11̄02), a superfície desidroxilada mais estável é a terminação A, e portanto, a mais provável [47].

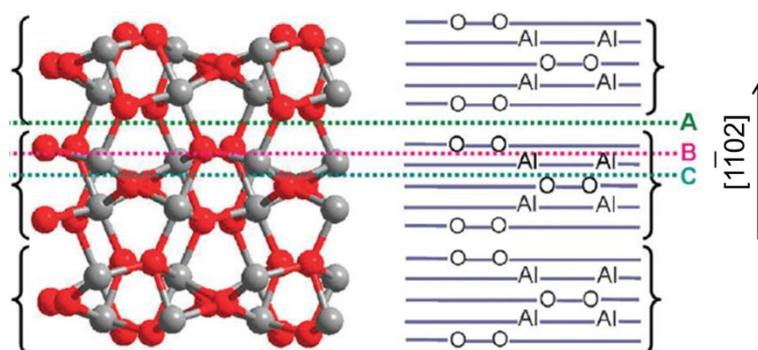


Figura 16: Representação da estrutura α -Al₂O₃ na direção [11̄02]. Átomos Al e O são representados nas cores cinza e vermelha, respectivamente (adaptado: [47]).

A terminação A é terminada por Al_V e Al_{VI,V,V}-μ³-O. A terminação B tem duas superfícies não equivalentes: B1 terminada por átomos Al_V, Al_{III}, e B2 terminada por Al_{VI}-μ¹-O e Al_{VI}-μ³-O. A terminação C também tem duas superfícies não equivalentes: C1 terminada por Al_V, Al_V-μ²-O e Al_{VI,V,V}-μ³-O e C2 terminada por Al_{III} e Al_{VI,III,III}-μ³-O [47].

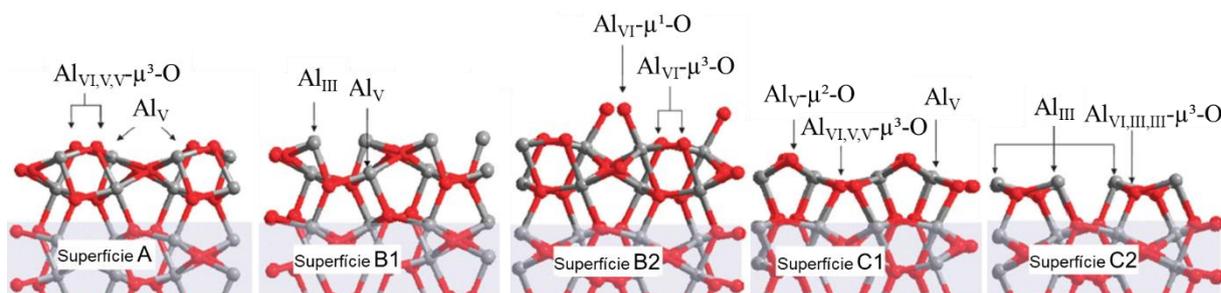


Figura 17: Cinco terminações possíveis para a superfície (11̄02) da α -Al₂O₃. Átomos Al e O são representados nas cores cinza e vermelha, respectivamente (adaptado: [47]).

Catalano *et al* [91] concluíram que a terminação superficial de um monocristal de (11̄02) corresponde a uma superfície com Al_V e Al_V-μ³-O, semelhante à terminação A, representada na Figura 18 (a). Trainor *et al* [44] descreveram duas terminações possíveis: uma

corresponde à mesma terminação proposta por Catalano *et al* [91]; a outra corresponde a uma terminação com $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-O}$ adicionais, representada na Figura 18 (b) [47].

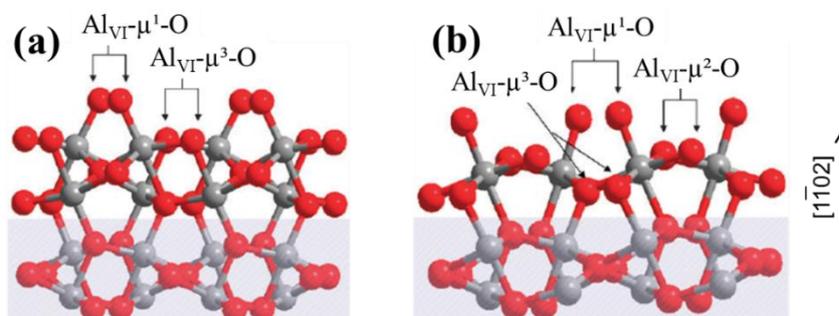


Figura 18: Terminações superficiais ($\bar{1}\bar{1}02$) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ propostas por: (a) Catalano *et al* [91] e (b) Trainor *et al* [44]. Átomos Al e O são representados nas cores cinza e vermelho (adaptado [47]).

Após a adsorção dissociativa de H_2O , a superfície A parcialmente hidroxilada possui grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}$ (Figura 19 (a)). Em recobrimentos maiores, *i.e.*, completamente hidroxilada, também pode existir adsorção molecular, com formação de grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}_2$ adicionais (Figura 19 (b)). Ambas as superfícies são estabilizadas pela formação de uma rede forte de ligações de hidrogênio [47].

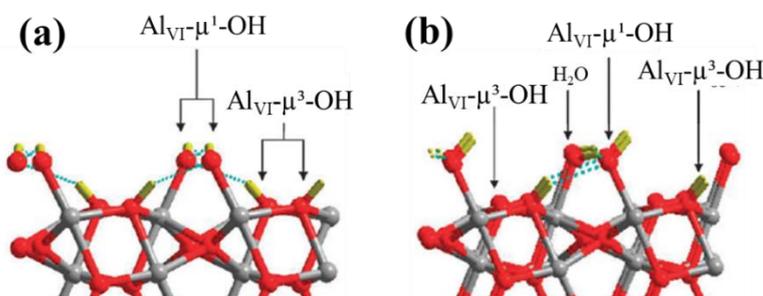


Figura 19: Adsorção de H_2O na superfície A: (a) dissociativa e (b) dissociativa e molecular. Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e amarela, respectivamente (adaptado: [47]).

De acordo com Tougeri *et al* [47], as terminações B1 e B2 hidroxiladas, parcialmente ou completamente, não seriam estáveis. Teoricamente, a adsorção dissociativa não poderia ocorrer porque os átomos de oxigênio já estão com todas as suas ligações saturadas na superfície B1, e na superfície B2 todos os átomos Al já possuem coordenação Al_{VI} . No entanto, a H_2O poderia permanecer adsorvida molecularmente em sítios Al_{III} e Al_{V} da superfície B1. Na superfície B2, os prótons H^+ poderiam ser adsorvidos em $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-O}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-O}$.

A superfície C1 completamente hidroxilada, representada na Figura 20 (a), possui grupos $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^1\text{-OH}$, $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^3\text{-OH}$. Por outro lado, a superfície C2 parcialmente hidroxilada, representada Figura 20 (b), possui apenas grupos $\text{Al}_{\text{IV}}-\mu^1\text{-OH}$ [47].

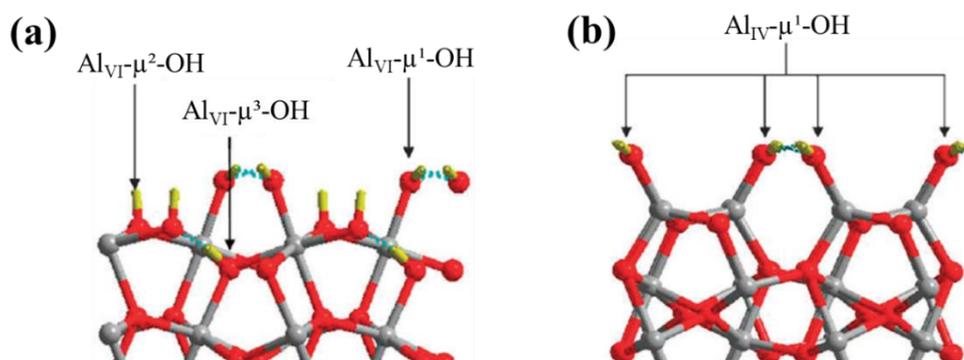


Figura 20: Superfícies (a) C1 e (b) C2 hidroxiladas pela adsorção dissociativa de H_2O . Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e amarela, respectivamente (adaptado: [47]).

Grupos $\text{Al}_{\text{IV}}-\mu^1\text{-OH}$ não são esperados para a superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma vez que todos os átomos de alumínio na estrutura cristalina são Al_{VI} , e portanto, seriam instáveis em pressões parciais de água maiores [93]. Devido a isso, a adsorção de mais moléculas de água para aumentar o número de coordenação de Al_{IV} para Al_{V} e para Al_{VI} é favorável. O resultado é uma superfície com grupos $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^1\text{-OH}$, representada na Figura 21 [47].

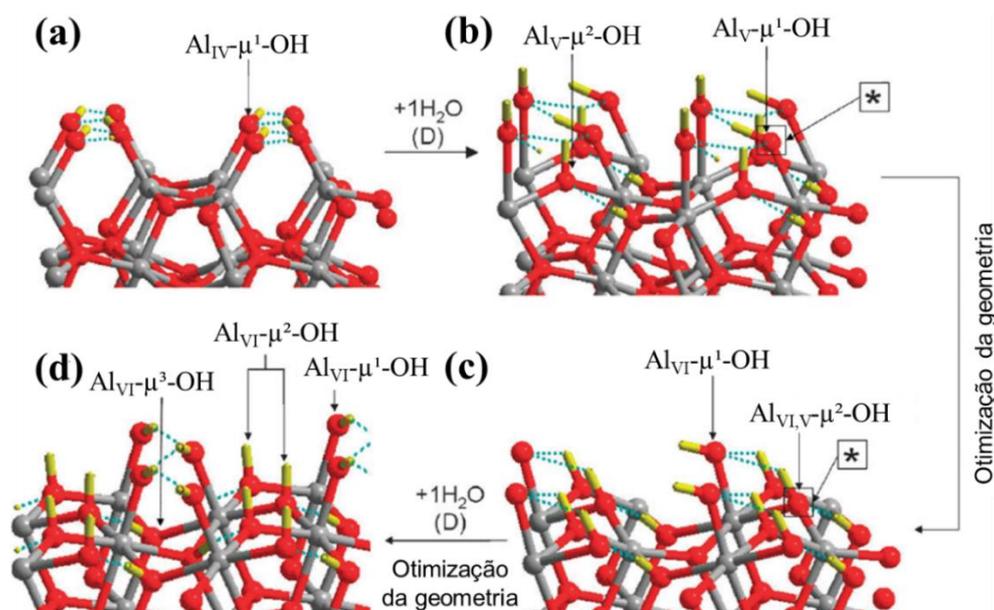


Figura 21: (a) Superfície C2 hidroxilada relaxada, (b) adsorção dissociativa de mais 1 H_2O , (c) otimização da geometria e (d) adsorção de mais 1 H_2O com otimização da geometria. Átomos Al, O e H são representados nas cores cinza, vermelha e amarela, respectivamente (adaptado: [47]).

Catalano *et al* [91] descreveram a existência de grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}$ na superfície $(1\bar{1}02)$, enquanto Trainor *et al* [44] sugeriram a presença adicional de $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$. Sung *et al* [85], por sua vez, encontraram as três estruturas $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}_2$, $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}$ para esta superfície.

2.4.4.3 Superfície $(11\bar{2}0)$

Há poucos estudos à respeito da superfície $(11\bar{2}0)$ quando comparado às superfícies (0001) e $(1\bar{1}02)$ [85]. Para a superfície $(11\bar{2}0)$ terminada por Al, pode ocorrer reconstrução significativa; entretanto, a energia superficial é alta [89]. A terminação com energia superficial mais baixa é aquela cujo cristal é clivado no plano entre duas camadas de oxigênios [89].

A superfície $(11\bar{2}0)$ terminada por oxigênios é estequiométrica e é uma das mais estáveis da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, na qual ocorre apenas ligeira relaxação superficial. A estrutura superficial resultante, representada na Figura 22, é composta por $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-O}$, $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-O}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-O}$ [85,93].

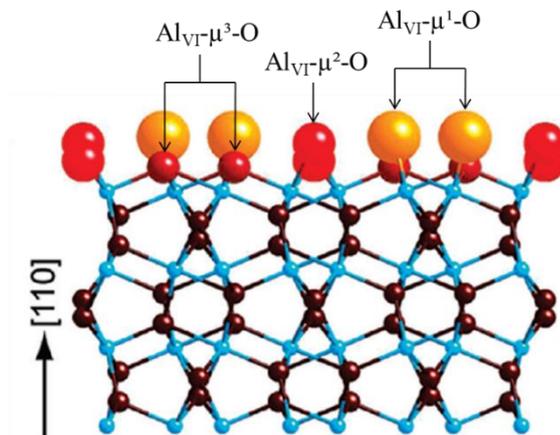


Figura 22: Modelo estrutural da superfície $(11\bar{2}0)$ ao longo da direção $[110]$. Esferas vermelhas pequenas, vermelhas grandes e laranjas representam átomos de oxigênio superficiais com diferentes números de coordenação (μ^1 , μ^2 , μ^3); as esferas azuis e marrons representam átomos Al e O volumétricos (adaptado: [94]).

Uma vez exposta ao ar, a superfície $(11\bar{2}0)$ reage com moléculas de água e é hidroxilada, resultando em concentrações semelhantes de grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}$, $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}$ [54,58,85,93]. A formação de grupo $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}$ não é prevista nos cálculos [93], mas pode existir, dependendo de algumas condições do meio, tais como pH [25].

2.4.5 Semelhança com Hidróxidos e Aluminas de Transição

A superfície de uma partícula é heterogênea devido às ligações incompletas, imperfeições cristalinas e diferentes planos cristalográficos expostos [20,34]. As imperfeições cristalinas podem resultar em regiões amorfas, as quais alteram a estrutura eletrônica e as propriedades superficiais [27,61,95].

A superfície (0001) da α - Al_2O_3 possui predominantemente grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$, e essa morfologia superficial é semelhante àquela dos hidróxidos de alumínio, tais como $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsite) e $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (bayerita) [14,53,92]. As superfícies (1 $\bar{1}$ 02) e (11 $\bar{2}$ 0) da α - Al_2O_3 , por sua vez, possuem grupos $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}$, $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}$, e estas são semelhantes àquelas da alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [51,72].

Alguns trabalhos [12] sugerem que a superfície da α - Al_2O_3 hidroxilada corresponde a uma morfologia superficial intermediária entre àquela da α - Al_2O_3 e a da $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Outros autores [51] sugerem que a superfície da α - Al_2O_3 hidroxilada é similar àquela da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Investigações experimentais [43,55] relatam que a superfície da α - Al_2O_3 completamente hidroxilada possui 16,5 OH/nm², enquanto investigações teóricas [13,14,53] indicam concentrações de 15 a 17 OH/nm².

2.4.6 Estimativa de PZC da α - Al_2O_3

O PZC de superfícies de baixo índice, (0001) e (1 $\bar{1}$ 02), e de monocristais de α - Al_2O_3 costuma ser de 3 a 4 unidades de pH menor que o PZC de partículas de α - Al_2O_3 policristalina [5,47]. O PZC determinado experimentalmente em pH 5-6 para monocristais de (1 $\bar{1}$ 02) também é menor que aquele previsto pelas constantes de acidez dos grupos superficiais (pH 8) [44,91].

O plano (0001) da safira e da gibbsite possui predominantemente hidroxilas coordenadas duplamente, enquanto partículas de α - Al_2O_3 podem ter hidroxilas coordenadas

individualmente, duplamente e triplamente [5,50,91]. Como consequência, o PZC ocorre em pH 5-7 para safira e gibsita, e em pH 8,0-9,5 para partículas de α -Al₂O₃ [5,28,44,68].

Para estimar o PZC de cristais de safira, Bourikas *et al* [24] usaram o modelo de “um sítio e dois pK”, cuja suposição é que há um único tipo de sítio superficial ativo (Al_{VI}-μ²-O) na superfície (0001) da α -Al₂O₃, o qual sofre duas etapas de protonação. Com base nessa suposição, o PZC está relacionado aos dois equilíbrios característicos e é estimado por [24]:

Equação 21

$$pH_{PZC} = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2}$$

Os valores pK_{a1}=-1,5 e pK_{a2}=12,3 para protonação de sítios Al_{VI}-μ²-O foram calculados pelo modelo MUSIC. Assim, a superfície (0001) da α -Al₂O₃ deveria ter PZC=5,4 [24]. Considerando essa mesma abordagem e os valores de pK_a determinados por Hiemstra *et al* [50] para Al_{VI}-μ¹-OH (pK_a=9,9) e Al_{VI}-μ³-OH (pK_a=5,9), o plano (1 $\bar{1}$ 02) deveria ter PZC=7,9 [47].

A literatura [47] sugere que a superfície (1 $\bar{1}$ 02) da α -Al₂O₃ também poderia ter sítios Al_{IV}-μ¹-OH^{-0,25}, mas há certo desacordo sobre a constante de acidez de tais sítios. Hiemstra *et al* [50] determinou um pK_a=5,0 com a abordagem MUSIC, enquanto Constescu *et al* [66] determinou um pK_a=6,7 através do tratamento de curvas de titulação potenciométrica. A diferença se deve ao modelo utilizado.

Considerando ambos os valores de pK_a sugeridos para sítios Al_{IV}-μ¹-OH^{-0,25} (5,0 e 6,7), os valores de PZC calculados seriam 5,5 ou 7,2, respectivamente. Independentemente do valor de pK_a considerado, o PZC calculado para a superfície com grupos Al_{IV}-μ¹-OH é próximo ao PZC determinado experimentalmente (5,5-6,0) para monocristais de superfície (1 $\bar{1}$ 02) [47].

Isso demonstra que superfícies reais são heterogêneas e que não existe apenas um tipo de hidroxila na superfície de partículas, onde o PZC está relacionado à densidade e ao tipo de grupos OH superficiais [24]. A Figura 23 fornece uma representação gráfica da predominância dos grupos superficiais da α -Al₂O₃ reativos entre pH 2 e 12.

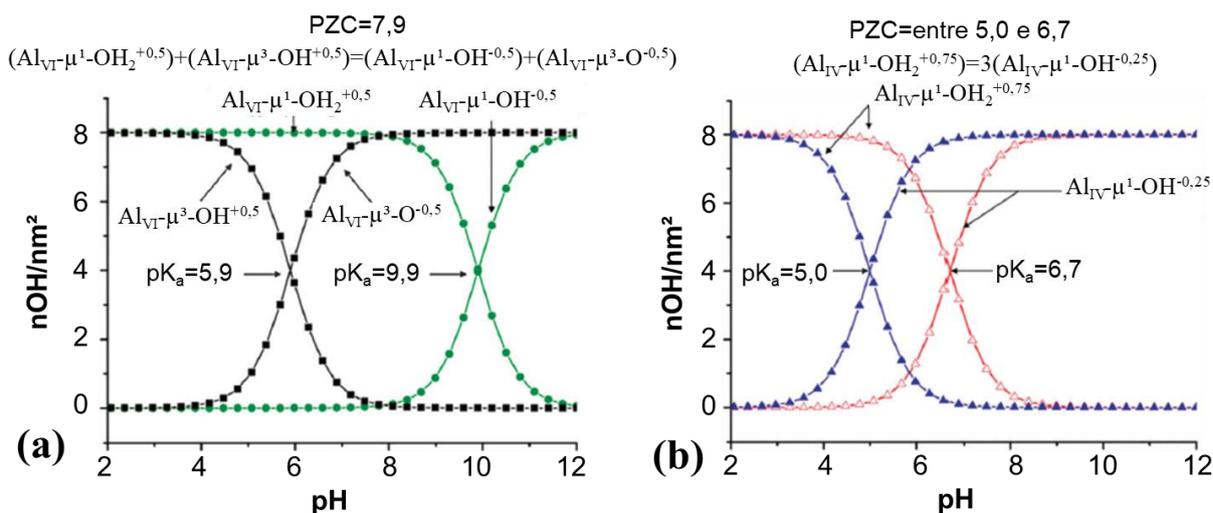


Figura 23: Diagramas de predominância de sítios superficiais na superfície de α - Al_2O_3 reativos entre pH 2 e 12: (a) $Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0.5}$ e $Al_{VI}-\mu^3-OH^{+0.5}$ e (b) $Al_{IV}-\mu^1-OH^{-0.25}$ (adaptado: [47]).

2.4.7 Desidroxilação

Em geral, nas aluminas ocorre dessorção de água livre entre 50 e 110 °C, dessorção de água adsorvida fisicamente entre 200 e 300 °C, e por fim, desidroxilação entre 300 e 1100 °C [37,65]. O primeiro estágio de desidroxilação ocorre entre pares de hidroxilas adjacentes básicas (com carga negativa) e ácidas (com carga positiva) [24,26,37,54], as quais geralmente estão associadas umas com as outras por ligações de hidrogênio [54]. Quando todos os pares OH com diferença de carga são dessorvidos, a remoção de grupos remanescentes é possível em temperaturas maiores através do deslocamento de prótons superficiais [24,26,37,42,54].

Por exemplo, grupos $Al_{VI}-\mu^3-OH^{+0.5}$ em uma superfície podem se combinar com grupos $Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0.5}$ de outra superfície, por meio da migração de prótons. No estágio final de desidroxilação, quando há apenas um tipo de grupo OH superficial com cargas iguais, como por exemplo $Al_{VI}-\mu^2-OH^0$, a condensação também é possível [54].

A dessorção dos primeiros grupos OH muda a coordenação dos cátions Al_{VI} , podendo resultar em grupos OH coordenados à Al_V e Al_{IV} [54]. À medida que a dessorção e desidroxilação ocorrem, o número de coordenação dos íons Al^{3+} superficiais diminui ($Al_{VI} \rightarrow Al_V \rightarrow Al_{IV}$) [24,40,42,54]. Se este cátion está coordenado a outro grupo OH, as

propriedades deste também serão alteradas [24,54]. Quando não há difusão de prótons, a coordenação dos grupos OH remanescentes não muda e há sempre o mesmo tipo de hidroxilas, embora sua concentração diminua [54].

Cátions Al_{IV} e Al_{VI} são mais comuns [28]. Sítios Al_V não deveriam existir em nenhuma fase cristalina ideal [40,41]. Sua presença indica desordem (defeitos) ou alumina amorfa [38,41,56] e estão localizados exclusivamente nas superfícies [28,40,80,96]. Sítios Al_{III} são improváveis e estão presentes apenas na superfície completamente desidroxilada [28,56].

O trabalho de Yang *et al* [24] demonstrou que moléculas de água coordenada na superfície da $\alpha-Al_2O_3$ são eliminadas completamente até 500 °C. Com o aumento progressivo da temperatura a quantidade de hidroxilas diminui progressivamente até 1050 °C. Entretanto, prótons foram detectados na superfície até 1100 °C [12,45], pois é necessária alta energia para desidroxilar sítios altamente coordenados, tais como hidroxilas tipo μ^2 e tipo μ^3 [51].

2.5 Interações de Adsorção Superficial

Superfícies hidroxiladas podem interagir com outras espécies, tais como íons ou moléculas, por diversos mecanismos. Dois dos mecanismos predominantes na interação com moléculas orgânicas são a ligação de hidrogênio e a reação de troca [19,63,97–103], os quais são representados na Figura 24.

Quando moléculas orgânicas adsorvem em superfícies hidroxiladas por meio de ligações de hidrogênio e/ou interação eletrostáticas, não ocorre reação de troca. A interação ocorre entre o grupo reativo da molécula e as hidroxilas superficiais da partícula [63,97–103]. Em alguns casos, pode existir uma molécula de água interposta entre a molécula adsorvida e a superfície [19].

Em uma interação onde ocorre reação de troca, o grupo reativo da molécula liga diretamente ao cátion metálico superficial. Nesta reação, a hidroxila superficial ligada ao cátion metálico é removida para formar uma molécula de água [63,97–103]. A complexação direta também pode ocorrer por uma interação ácido-base de Lewis, onde o átomo da molécula liga diretamente ao cátion superficial, sem reação de troca [1].

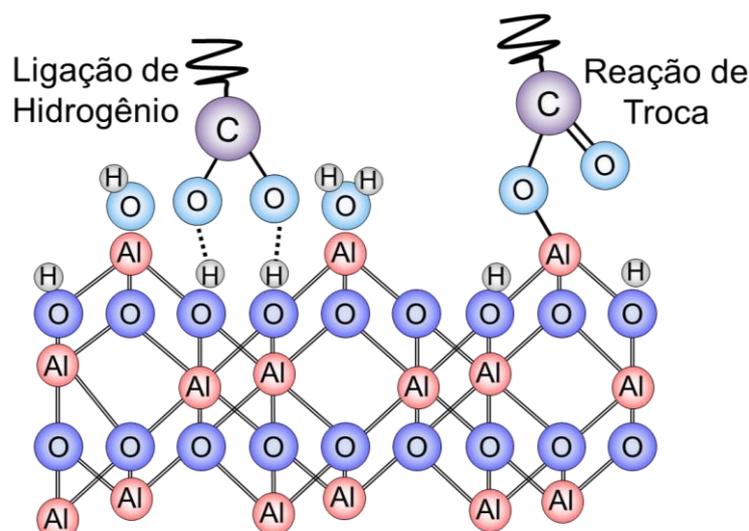


Figura 24: Representação de moléculas adsorvidas por ligação de hidrogênio e reação de troca.

A adsorção sem reação de troca ocorre por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas com hidroxilas coordenadas duplamente ou triplamente (tipo μ^2 ou tipo μ^3) de caráter ácido de Brönsted. Nestes sítios a reação de troca é improvável pois a cinética de troca desses grupos é lenta, devido ao fato de estarem ligadas a dois ou três cátions [63,91,99].

A adsorção por reação de troca, por outro lado, pode ocorrer em sítios coordenados individualmente (tipo μ^1), de caráter básico de Brönsted [102,103]. Essa reação é possível devido à cinética de troca rápida da hidroxila coordenada a um único cátion Al^{3+} [63,91,99].

Quando a molécula possui grupos COOH ou OH, costumam ocorrer interações fortes, onde são formadas ligações de hidrogênio iônicas entre grupos desprotonados O^- das moléculas e grupos OH ou OH_2^+ superficiais: $O^- \cdots HO$ ou $O^- \cdots OH_2^+$. Interações entre ambos os grupos não desprotonados ($OH \cdots OH$) são consideradas ligações de hidrogênio “normais”, mais fracas [20].

2.5.1 Modelos de Adsorção

Uma curva de adsorção descreve o fenômeno de adsorção de uma determinada espécie em uma determinada superfície. Há uma correlação desses fenômenos com modelos matemáticos, os quais constituem um papel importante para a análise e avaliação de um sistema de adsorção para uma determinada aplicação.

Existem diversos modelos de adsorção que podem ser utilizados para ajustar os dados experimentais e assim obter parâmetros e informações adicionais sobre um determinado sistema adsorvente-adsorvato. Os parâmetros físico-químicos em conjunto com os parâmetros termodinâmicos obtidos através de correlações matemáticas fornecem um indício do mecanismo de adsorção, das propriedades superficiais e do grau de afinidade da superfície para um determinado adsorvato [104,105].

2.5.1.1 Modelo de Adsorção de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir assume uma adsorção limitada à uma monocamada, a qual ocorre em um número finito de sítios idênticos e equivalentes, sem interações laterais ou impedimento estérico entre as espécies adsorvidas. Corresponde à adsorção em uma superfície homogênea, onde todos os sítios possuem a mesma afinidade para o adsorvato. Uma vez que um sítio é ocupado, mais nenhuma adsorção pode ocorrer. A curva é caracterizada por um platô, um ponto de saturação de equilíbrio [104–107].

Equação 22

$$\Gamma_s = \frac{K_L \Gamma_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

onde Γ_s é a quantidade adsorvida (mg/g ou $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/mL ou $\mu\text{mol}/\text{L}$), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (mL/mg ou $\text{L}/\mu\text{mol}$) e Γ_m é a adsorção máxima (mg/g ou $\mu\text{mol}/\text{m}^2$).

2.5.1.2 Modelo de Adsorção de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich descreve uma adsorção onde ocorre a formação de multicamadas, a qual aumenta infinitamente. Esta adsorção não é limitada a formação de uma monocamada, é considerada reversível e heterogênea, cuja superfície apresenta sítios de adsorção com diferentes afinidades [104,105,108,109]:

Equação 23

$$\Gamma_s = K_F C_e^{(1/n)}$$

onde Γ_s é a quantidade adsorvida (mg/g ou $\mu\text{mol/L}$), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/g ou $\mu\text{mol/L}$), K_F é a constante de adsorção de Freundlich (mL/mg ou L/ μmol) e $1/n$ é o parâmetro de heterogeneidade. Se $1/n = 1$, a adsorção é considerada linear com energia de adsorção igual em todos os sítios; quanto maior o valor de $1/n$, maior é a interação entre o adsorvente e a superfície [110].

2.5.1.3 Modelo de Adsorção de Sips

O modelo de adsorção de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e descreve adequadamente adsorções heterogêneas. Para baixas concentrações o modelo segue o comportamento de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas; para altas concentrações o modelo segue o comportamento de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação [104,105,111,112]:

Equação 24

$$\Gamma_s = \frac{K_{LF} \Gamma_m C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n}$$

onde Γ_s é a quantidade adsorvida (mg/g ou $\mu\text{mol/m}^2$), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/mL ou $\mu\text{mol/L}$), K_{LF} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (mL/mg ou L/ μmol), Γ_m é a adsorção máxima (mg/g ou $\mu\text{mol/m}^2$) e n é o parâmetro de heterogeneidade.

2.5.1.4 Modelo de Adsorção de Redlich-Peterson

O modelo de adsorção de Redlich-Peterson também está relacionado a um mecanismo de adsorção que incorpora ambos os modelos de Langmuir e Freundlich. A curva não segue o modelo de adsorção de uma monocamada. Em altas concentrações, a adsorção se aproxima do modelo de Freundlich, enquanto em baixas concentrações se aproxima do modelo de Langmuir [104,105,111,113]:

Equação 25

$$\Gamma_s = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^n}$$

onde Γ_s é a quantidade adsorvida (mg/g ou $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/mL ou $\mu\text{mol}/\text{L}$), K_{RP} é a constante de adsorção de Redlich-Peterson (mL/mg ou $\text{L}/\mu\text{mol}$), a_{RP} é o coeficiente de afinidade (mL/mg ou $\text{L}/\mu\text{mol}$) e n é o parâmetro de heterogeneidade. Se $n = 1$, a isoterma de Redlich-Peterson se aproxima do modelo de Langmuir, e quando $a_{RP}C_e^n \gg 1$, se aproxima do modelo de Freundlich [111,113].

2.6 Taninos

O termo tanino é utilizado para designar compostos polifenólicos naturais, macromoleculares contendo grupos funcionais oxigenados e estruturas químicas complexas, os quais são capazes de interagir com outras substâncias orgânicas ou inorgânicas. Os taninos são provenientes do metabolismo secundário das plantas e geralmente são extraídos da casca e da madeira de árvores. O teor de tanino nas plantas varia com as condições climáticas e geográficas, apresentando uma composição química diversificada [114–120].

Os taninos são naturalmente solúveis em água [118,121]. Suas estruturas são compostas predominantemente por anéis aromáticos, contendo grupos carboxílicos e fenólicos, com massas

molares de 500 a 3000 g/mol [117–121], podendo chegar até 20.000 g/mol [115,120]. Existem duas categorias principais de taninos: hidrolisáveis e condensados [115–117,119,120].

2.6.1 Taninos Hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis podem ser fracionados hidroliticamente em seus componentes básicos (Figura 25). Geralmente, são ésteres de ácido gálico (galotaninos) ou de ácido elágico (elagitaninos: derivado oxidado do ácido gálico, onde duas unidades de ácido gálico são unidas por ligações C-C) e seus derivados [115,117,118,120–123].

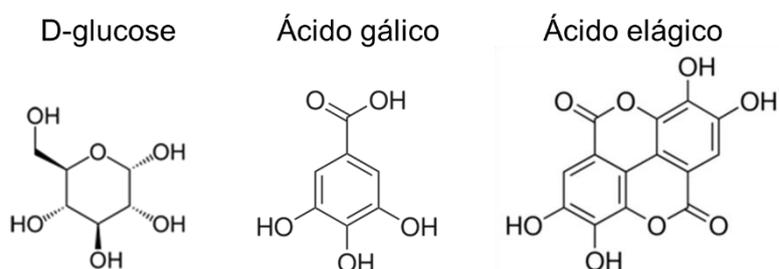


Figura 25: Unidades básicas constituintes dos taninos hidrolisáveis.

O poliol central é o ponto inicial para a síntese de muitas estruturas. Frequentemente, este poliol é o D-glucose, o qual pode conter até cinco grupos gálicos ou elágicos substituindo suas hidroxilas. Estes ésteres, quando hidrolisados sob condições ácidas ou alcalinas, resultam em suas unidades precursoras [115,117,118,120–123].

2.6.1.1 Ácido Tânico

O ácido tânico, $C_{76}H_{52}O_{46}$ (Figura 26), é um dos taninos hidrolisáveis mais conhecidos [118,119], o qual ocorre naturalmente na natureza e está presente nas águas superficiais e subterrâneas [124]. Essa molécula contém grupos funcionais carboxilatos e fenólicos [20]. As cinco hidroxilas do poliol central são esterificadas com dímeros de ácido gálico [119,125,126], e no total, existem 25 grupos OH por molécula [127].

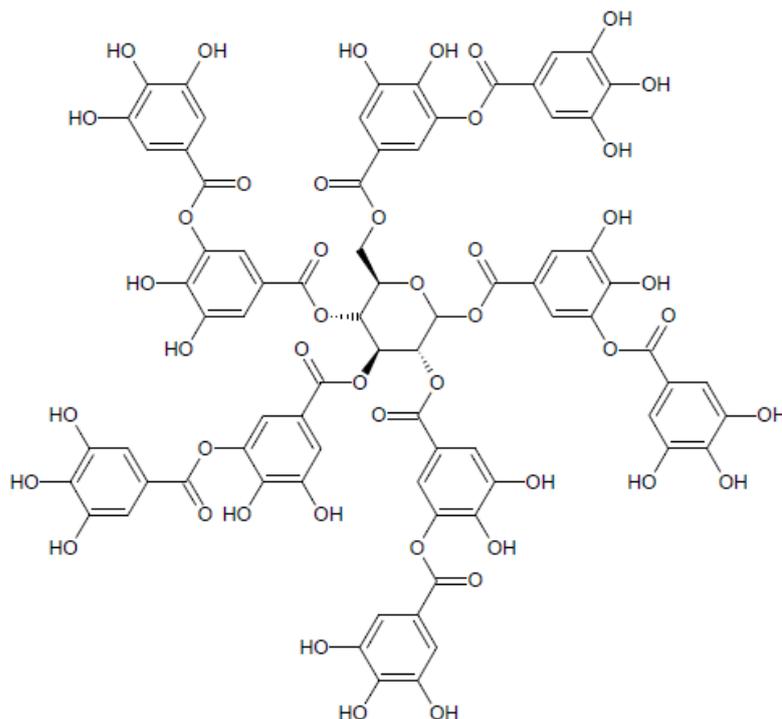


Figura 26: Estrutura química do ácido tânico.

A massa molar do ácido tânico é 1700 g/mol [124], e sua densidade específica é 1,61 g/cm³ a 25 °C [119]. Este tanino pode ser hidrolisado sob condições ácidas ou alcalinas, formando as unidades precursoras D-glucose e ácido gálico [118,119,125,126]. O ácido tânico é um ácido orgânico fraco e sua ionização é dependente do pH [124]. No entanto, suas propriedades ácidas são fortes quando comparado a outros compostos fenólicos [119].

De acordo com An e Dultz [124], em pH<4,0 o ácido tânico está predominantemente protonado. Com o aumento do pH, o grau de ionização aumenta, assim como a carga elétrica negativa e em pH>8 a molécula está completamente ionizada. [124]. O potencial elétrico do ácido tânico é negativo em quase toda a faixa de pH, indicando que as moléculas possuem carga eletrocinética líquida negativa devido à desprotonação das hidroxilas [119].

O diâmetro médio hidrodinâmico (d_H) do ácido tânico determinado experimentalmente em pH 5,5 é 1,63 nm. Entretanto, o d_H diminui para 0,83 nm em pH 8,4, indicando que nesta condição ocorre hidrólise parcial da molécula [119]. O $d_H=1,50$ nm calculado é 7 % menor que aquele determinado experimentalmente. No entanto, ao assumir 22 % de hidratação (massa

molar aparente de 2060 g/mol), o valor calculado corresponde ao resultado experimental. Este nível de hidratação corresponde a 20 moléculas H₂O ligadas ao ácido tânico [119].

Em seu pH ácido natural, o ácido tânico se comporta como agente redutor fraco. É considerado um agente antioxidante por ser rico em elétrons e capaz de doar prótons. As propriedades de redução do ácido tânico são consequência dos grupos fenólicos na estrutura, que são oxidados, formando quinonas e doando elétrons (Figura 27) [119,126,128].

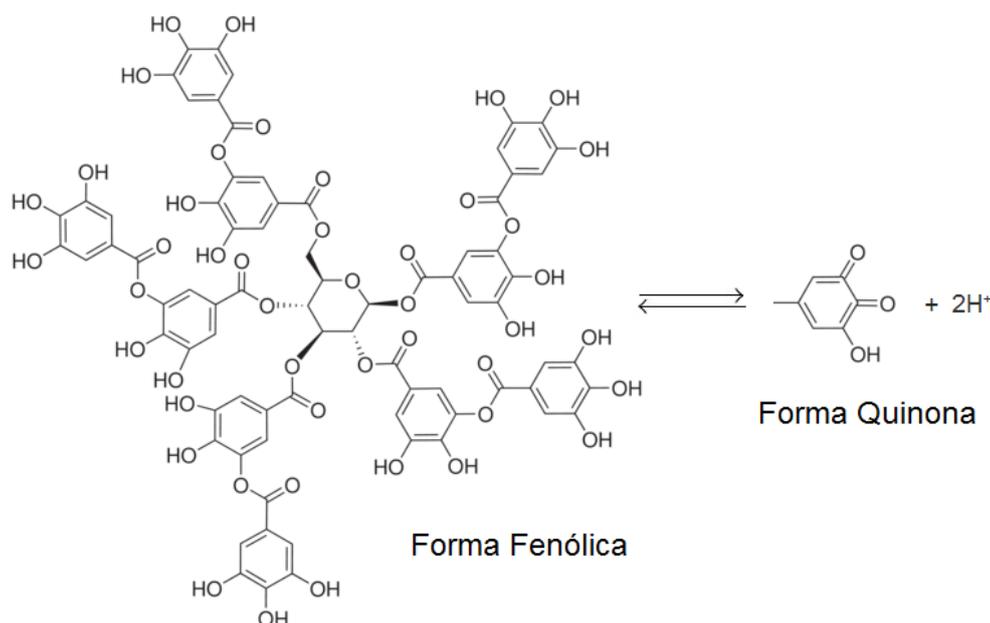


Figura 27: Os grupos fenólicos oxidam em quinonas com liberação subsequente de elétrons que reduzem os íons metálicos (adaptado: [126]).

2.6.2 Taninos Condensados

Os taninos condensados (proantocianidinas), são oligômeros ou polímeros constituídos por unidades monoméricas de flavan-3-ol (Figura 28). Suas estruturas são formadas pela condensação de 2 até 50 unidades de flavan-3-ol, unidas por ligações carbono-carbono, as quais não são susceptíveis à clivagem por hidrólise [115,117,118,120,122,123,128–130].

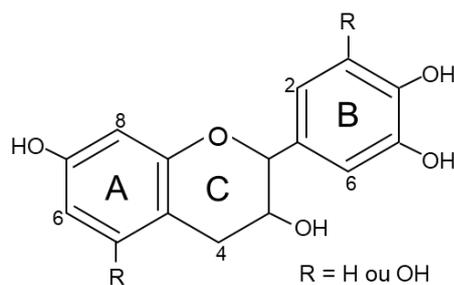


Figura 28: Estrutura da unidade monomérica flavan-3-ol.

Os taninos condensados, em geral, são solúveis em água, e em alguns solventes orgânicos, dependendo de sua estrutura [118]. A unidade flavan-3-ol pode sofrer hidroxilação em diferentes posições nos anéis aromáticos e no anel heterocíclico [128]. Os principais monômeros são a catequina (~290 g/mol), a galocatequina (~350 g/mol), o fisetinidol (~274 g/mol) e o robinetinidol (~290 g/mol) [122,130,131], representados na Figura 29.

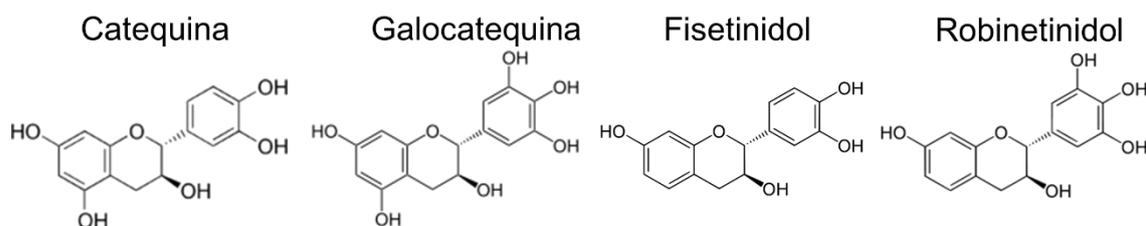


Figura 29: Principais monômeros dos taninos condensados.

Os dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros possuem massas molares médias de 605, 905, 1195, 1485 e 1772 g/mol, respectivamente [130,131]. Tais estruturas possuem diferentes padrões de condensação entre os monômeros e diferem de acordo com o número e posição das hidroxilas fenólicas, além da estereoquímica dos carbonos no anel heterocíclico.

As ligações interflavânicas ocorrem através do carbono C4 de um monômero (unidade iniciadora) com o carbono C8 ou C6 de outro (unidade terminal) [116,120,123,128,130], conforme demonstrado na Figura 30.

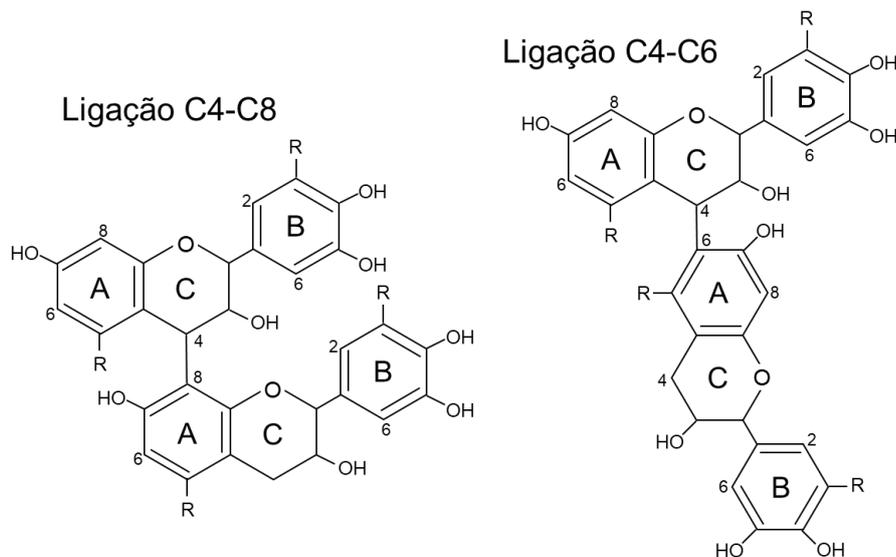


Figura 30: Condensação entre unidades flavan-3-ol.

As hidroxilas fenólicas são reativas devido às suas propriedades ácidas e à ressonância do par de elétrons livres no oxigênio. Esse par de elétrons confere carga parcialmente negativa à posição adjacente à hidroxila e, assim, um caráter nucleofílico [128].

A ausência de grupos substituintes na posição 5-OH nas unidades de prolongamento confere estabilidade à ligação interflavanil contra hidrólise ácida [122,123], e assim são necessárias altas temperaturas para hidrolisar esta ligação [122]. O anel-A possui um centro nucleofílico altamente reativo e condições alcalinas levam à sua ativação progressiva, especialmente em $\text{pH} > 8$, onde ocorre a formação de íons fenóxido. Os anéis-B são menos reativos, mas podem ser ativados da mesma maneira em pH excessivamente alto [132].

2.6.2.1 Extrato de Acácia

Uma das fontes industriais de taninos condensados é o extrato da casca de acácia, o qual é composto de oligômeros de diferentes pesos moleculares. Os oligômeros baseados em unidades flavan-3-ol consistem de uma unidade iniciadora catequina ou galocatequina. As unidades de prolongamento são predominantemente robinetinidol, com alguma fração de fisetinidol. Em sua composição, também há açúcares e carboidratos [122,123,131].

Conforme esquematizado na Figura 31, a anel-A mais reativo da catequina ou galocatequina atua como unidade iniciadora. A primeira ligação interflavanil ocorre preferencialmente na posição C8 (mais reativa e menos impedida estericamente) da unidade iniciadora e na posição C4 da unidade de prolongamento fisenidinol ou robinetidinol. A segunda unidade de prolongamento é adicionada à posição livre C6 no anel-A da unidade iniciadora, resultando em estruturas angulares [122,131].

A ligação interflavanil para formar tetrâmeros e oligômeros maiores é possível apenas através de C6 e C8 do anel-A da unidade de prolongamento no trímero (as posições reativas C6 e C8 no anel-A da unidade iniciadora já estão ocupadas). Geralmente, a ligação ocorre em C6, a qual é mais reativa e menos impedida estericamente que C8. Isso explica a predominância de dímeros e trímeros [122].

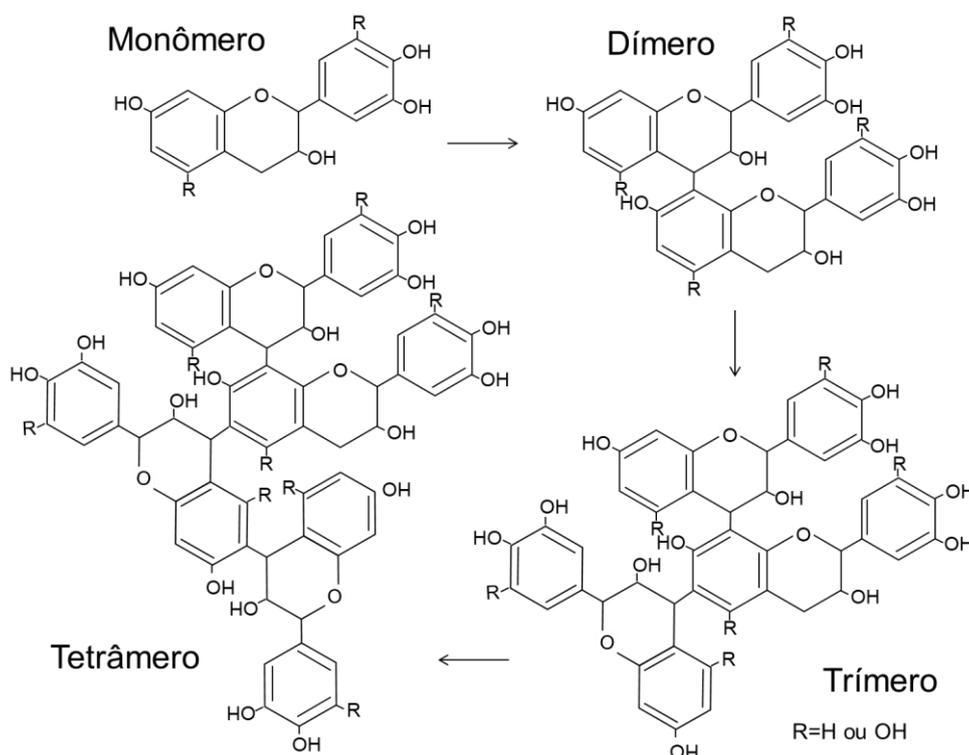


Figura 31: Formação de dímeros, trímeros e tetrâmeros a partir de monômeros flavan-3-ol.

Quando ocorre quebra das ligações interflavânicas C-C, os trímeros fragmentam em dímeros, e os dímeros em monômeros. Já os tetrâmeros fragmentam diretamente em dímeros por

ser um padrão de fragmentação favorecido. A ligação C-C com uma unidade iniciadora é mais fraca que uma ligação C-C entre duas unidades de prolongamento [122].

Por possuir estruturas angulares, o extrato de acácia apresenta maior resistência à hidrólise na ligação interflavânica e menor viscosidade quando comparado a outros taninos, como o extrato de *Schinopsis* (quebracho). A menor viscosidade também é consequência do baixo grau de polimerização médio (4,9-5,4) comparado ao quebracho (6,3-6,7) [131].

Nas unidades flavan-3-ol do extrato de acácia, o anel-A contém em média 1,11 grupos OH livres (90% resorcinol e 10% floroglucinol) e o anel-B contém 2,8 grupos OH (20% catecol e 80% pirogalol) [123]. Essas unidades estão apresentadas na Figura 32.

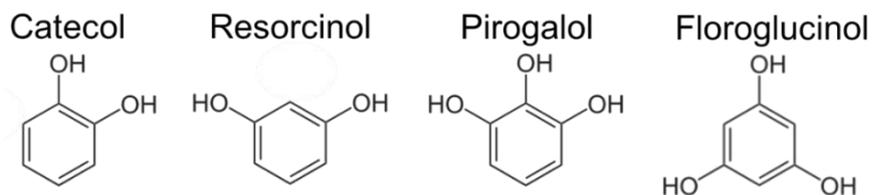


Figura 32: Unidades que compõe os monômeros em taninos de extratos de acácia.

A composição do extrato de acácia é detalhada na Figura 33 e no Anexo I. Considerando o peso seco, o extrato de acácia consiste de 75 % de taninos condensados, 12 % de gomas e 13 % de açúcares. Considerando o peso úmido, o extrato consiste de 60 % de taninos condensados, 5-12 % de gomas, 10 % de açúcares e 20 % de água [122,123].

A fração tanina do extrato de acácia é constituída por cerca de 9 % de monômeros, 42 % de dímeros, 40 % de trímeros, 8,6 % de tetrâmeros e 1,4 % de tetrâmeros e oligômeros maiores [122]. Os oligômeros são combinações de monômeros fisetinidol (F), robinetinidol (R), catequina (C) e galocatequina (G) [123,131]. A massa molar média varia de 950 a 1270 g/mol [123] e o maior oligômero identificado foi um octâmero de 2333 g/mol [122,131].

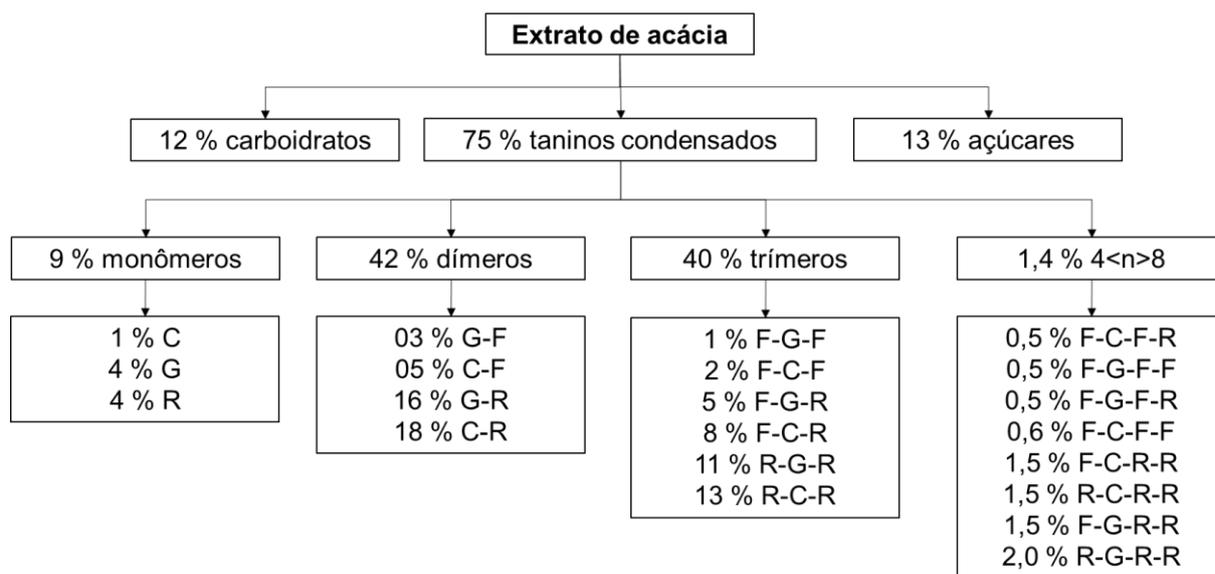


Figura 33: Composição do extrato de Acácia, onde F=fisetinidol, R=robinetinidol, C=catequina e G=galocatequina (adaptado: [122]).

2.6.2.2 Sulfonação de Taninos de Extrato de Acácia

A solubilidade de extratos secos de taninos é relevante para seu uso adequado na indústria. Como exemplo, alguns taninos não dispersam rapidamente em água fria. Em algumas aplicações, o extrato seco é dissolvido em hidróxido de sódio (NaOH) em proporções variando em partes iguais por peso na relação 5:1 (cinco partes de tanino para uma parte de NaOH) [133].

O rendimento do processo de extração é dependente do pH do meio, temperatura, tempo e pressão, sendo mais eficiente para soluções alcalinas obtidas com a adição de NaOH ou NH₄OH [134,135]. Após processados e concentrados, os extratos secos de taninos condensados atingem solubilidade acima de 97% em meio alcalino (pH>9) [136], conforme pode ser deduzido das curvas na Figura 34.

A titulação de soluções de extratos de taninos com NaOH revela a tendência à estabilização em pH 10 [136], formando uma solução com característica de tampão, como pode ser visto na Figura 35. A adição de NaOH é favorável para o aumento da eficiência do processo de extração, e posteriormente para a redispersão dos extratos secos dos taninos em meio aquoso a temperatura ambiente [136].

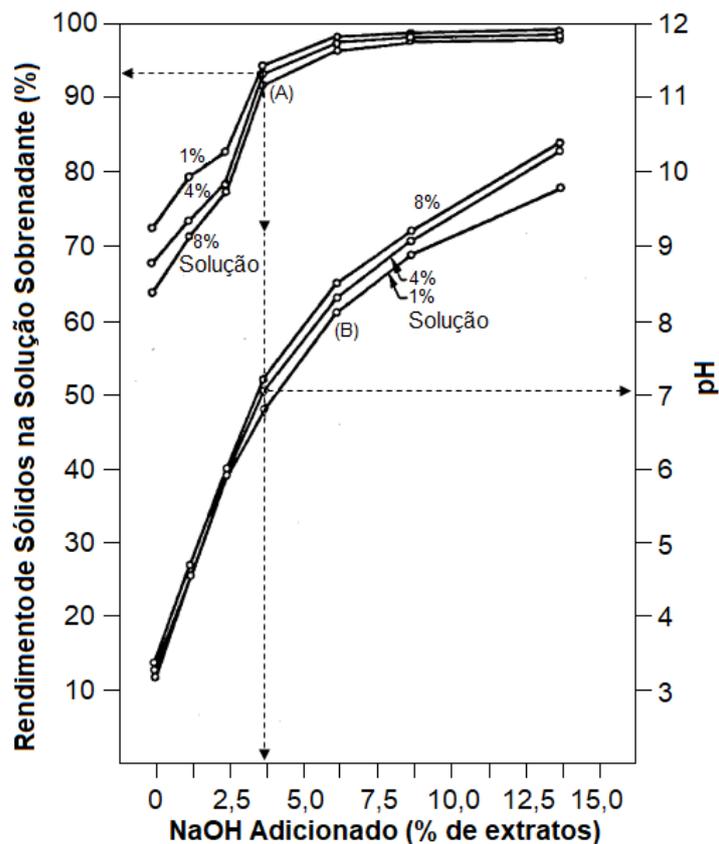


Figura 34: Solubilidade (conjunto de curvas (A)) e pH (conjunto de curvas (B)) de extratos da casca de *Pinus Radiata D. Don* em função do teor de NaOH. As setas indicam os eixos apropriados. Os conjuntos de curvas (A) e (B) estão inter-relacionados (adaptado: [136]).

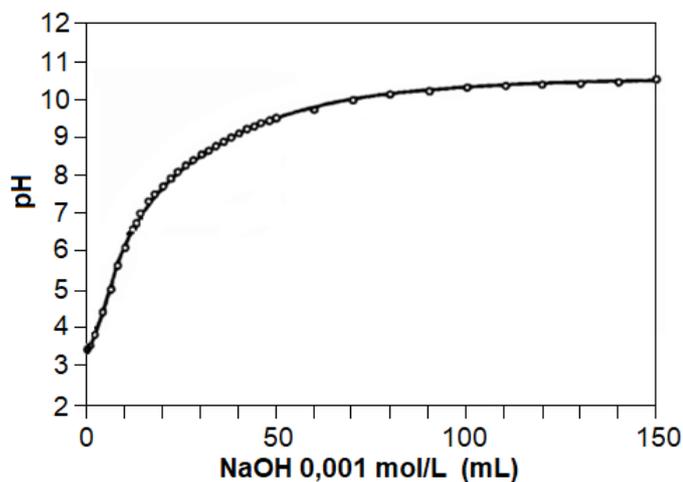


Figura 35: Curva de titulação de 0,01 mol/L de extratos secos de *Pinus Radiata D. Don* com solução de NaOH 0,001 mol/L (adaptado: [136]).

A sulfonação de taninos condensados é um procedimento utilizado para melhorar as propriedades comerciais dos extratos de acácia [123,132]. A reação de sulfonação é empregada na etapa de extração dos taninos, o que a torna mais rentável [134,135].

A reação de sulfonação das unidades flavan-3-ol dos taninos ocorre na presença de hidrogenossulfito de sódio (NaHSO_3) [137], com inserção do grupo sulfônico na posição de abertura do anel heterocíclico [123,131,132,137,138], como representado na Figura 36.

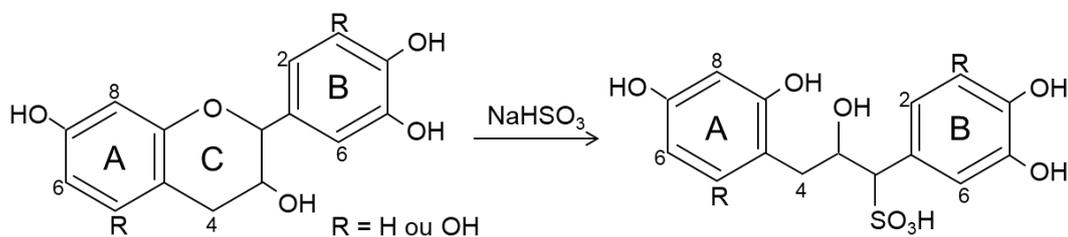


Figura 36: Reação de sulfonação de uma unidade flavan-3-ol (adaptado: [137]).

A presença do grupo polar sulfonado aumenta a solubilidade e diminui a viscosidade dos taninos condensados em solução, uma vez que proporciona a clivagem das ligações interflavanóides com a geração de estruturas sulfonadas de menor massa molar [138–140]. A reação em dímeros e outros oligômeros (Figura 37) resulta na sulfonação do carbono C4 da unidade flavan-3-ol, e pode gerar ambos os monômeros e dímeros sulfonados [138,140].

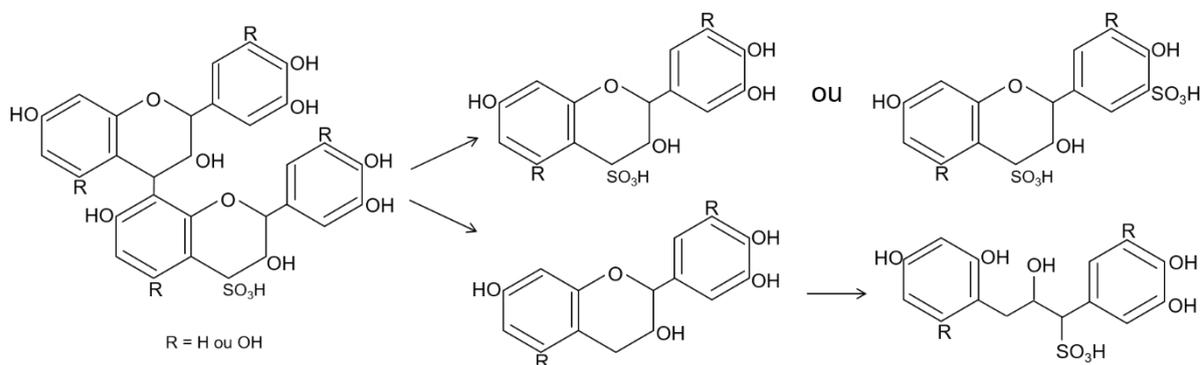


Figura 37: Reação de sulfonação de dímeros (adaptado: [123]).

Em monômeros dissustituídos, um grupo sulfonado liga ao carbono C4 no anel-C e o outro liga ao carbono C5 no anel-B. Em dímeros, um grupo sulfonado liga à posição C4 no anel-C da unidade iniciadora e o outro grupo sulfonado liga à posição C5 no anel-B da unidade de prolongamento. A massa molar de unidades flavan-3-ol sulfonadas varia de 471 a 493 g/mol para monômeros e de 659 a 681 g/mol para dímeros [138].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental utilizado, desde a preparação do pó de alumina, a preparação das suspensões e a metodologia de adição dos taninos. Também será descrita a preparação das amostras para as técnicas de análise e caracterização, incluindo os parâmetros e configurações utilizados.

As aluminas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) utilizadas foram:

- Alumina não dialisada (AND): Almatris A 1000 SG “como recebida”;
- Alumina dialisada (AD): Almatris A 1000 SG dialisada;
- Alumina de alta pureza (AAP): Sumitomo Chemical AA-0.3 “como recebida”.

Os taninos utilizados foram:

- Tanino hidrolisável (TH): ácido tânico P.A., Sigma Aldrich, 1701,23 g/mol;
- Tanino condensado (TC): extrato de acácia puro, comercial;
- Tanino sulfonado (TS): extrato de acácia sulfonado, comercial.

3.1 Preparação das Amostras

3.1.1 Desaglomeração e Diálise da Alumina

Foram preparados 750 mL de uma suspensão aquosa de AND contendo 30 % vol. de sólidos. A suspensão foi composta por 895,5 g de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 525 mL de água Milli-Q. Foi adicionado 12,5 g de solução de ácido clorídrico 3 mol/L (HCl, Vetec, porcentagem em massa=37 %, $M_m= 36,46$ g/mol) para ajustar o pH da suspensão para um valor próximo a 6,0.

A desaglomeração foi realizada em gira-moinho (Marconi MA 500/CFT) por um período de 24 h, com velocidade de rotação de 200 rpm, em frasco de polietileno com capacidade para 2000 mL. Como meio de moagem, foram utilizadas esferas de alumina, sendo 1185 g de esferas grandes (30 mm de diâmetro) e 960 g de esferas médias (20 mm de diâmetro).

Após a desaglomeração, a suspensão aquosa foi submetida a um processo de troca iônica através da diálise combinada para realizar a limpeza superficial das partículas. Neste procedimento, uma membrana de celulose (Spectral/Por Dialysis molecularporous) preenchida com 50 g de resina de troca iônica mista (Purolite MB 478) foi imersa em um béquer de polietileno contendo a suspensão desaglomerada. A suspensão permaneceu sob agitação magnética (agitador IKA-RH KT/C) em condições de temperatura ambiente por 20 dias.

O controle e o monitoramento da suspensão foram feitos por meio de medidas de pH e condutividade elétrica (pHmetro e condutivímetro de bancada WTW InoLab pH720 e Cond720). A resina de troca iônica foi substituída a cada 4 dias. Ao final do processo, quando o valor da condutividade elétrica estabilizou em um valor mínimo, a água da suspensão foi evaporada em estufa (ILM Labor) a 120 °C por 24 h.

Antes da evaporação, foi coletada uma amostra de 100 mL da suspensão, a qual foi ultracentrifugada (Beckman Coulter Optima L-100 XP Ultracentrifuge, rotor *swinging-bucket* SW 28) em tubos de polialômero, com velocidade de rotação de 15.000 rpm, por 25 min à 20 °C. O líquido sobrenadante coletado foi analisado por medidas de pH e condutividade elétrica.

3.1.2 Determinação de Ponto Isoelétrico de α -Al₂O₃

Por meio de análises de potencial zeta foi determinado o ponto isoelétrico (IEP) das partículas de AND e AD. Para comparação, também foi determinado o IEP da amostra AAP. Foram preparados 600 mL de uma suspensão aquosa com 1 %vol. de α -Al₂O₃ em água Milli-Q,

denominada “suspensão-mãe”. Essa suspensão foi colocada em um frasco de polietileno de 2000 mL, com 40 esferas de alumina (12 mm de diâmetro) e deixada sob mistura e homogeneização em gira-moinho por 6 horas à 200 rpm.

Após as 6 h de mistura, a suspensão-mãe foi dividida em amostras de 50 mL. O pH de cada suspensão foi ajustado para valores entre 4 e 11 com adição de ácido (HCl 1 mol/L) ou base (NaOH 1 mol/L). Essas suspensões ficaram sob mistura e homogeneização por 18 horas, em frascos de polietileno de 50 mL, sem esferas.

Ao final da mistura, 40 mL de cada suspensão foi ultracentrifugada em tubos de polialômero a 15.000 rpm, por 25 min, a 20 °C. O líquido sobrenadante de cada amostra foi coletado e armazenado para posteriormente diluir as amostras para análises de potencial zeta. A aferição de pH foi feita antes e após a diluição das suspensões.

3.1.3 Caracterização das Soluções de Taninos

Foram preparadas soluções com concentrações de 0,0 a 6,28 mg/mL dos taninos TH, TC e TS. As concentrações correspondem aos teores de 0,0 a 3,0 %m. adicionados às suspensões de alumina (Tabela 6). Cada solução foi preparada com 40 mL de água Milli-Q, agitada suavemente e submetida a análises de índice de refração, pH e potencial zeta.

Tabela 6: Concentrações de taninos utilizadas nas soluções aquosas.

Teor (%m.)	Concentração (mg/mL)
0	0,00
0,1	0,21
0,2	0,42
0,3	0,63
0,4	0,84
0,5	1,05
0,7	1,47
1,0	2,09
1,5	3,14
2,0	4,19
3,0	6,28

3.1.4 Determinação de pK_a e PZC da α-Al₂O₃ e pK_a dos Taninos

Os valores de pK_a das hidroxilas superficiais e de PZC das partículas de α-Al₂O₃ (AND, AD e AAP) foram determinados por análises de titulação potenciométrica. Os valores de pK_a dos taninos (TH, TC e TS) também foram determinados por titulação potenciométrica.

Os reagentes utilizados foram ácido nítrico (HNO₃, Sigma Aldrich, 63,01 g/mol, pureza mássica ≥ 65 %), hidróxido de sódio (NaOH, Technical, 40 g/mol, pureza ≥ 97%), carbonato de sódio (Na₂CO₃, Sigma Aldrich, 105,99 g/mol, pureza ≥ 99,5%) e nitrato de sódio (NaNO₃, Panreac, 84,99 g/mol, pureza ≥ 99 %).

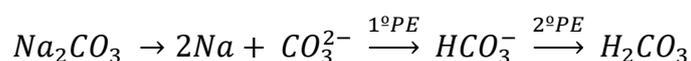
Todas as análises foram feitas a partir do pH básico para pH ácido. Portanto, antes de iniciar as análises, foi adicionado NaOH 1 mol/L em cada uma das amostras. O titulante utilizado foi HNO₃ 0,1 mol/L.

A padronização do titulante HNO₃ foi feita com 30 mL de solução aquosa de Na₂CO₃ 0,05 mol/L. A concentração do titulante é calculada a partir da seguinte equação:

$$C_{HNO_3} = \frac{V_i C_i}{V_{PE}}$$

Equação 26

onde C_{HNO_3} é a concentração de HNO₃, V_i é o volume inicial da solução de Na₂CO₃, C_i é a concentração inicial de Na₂CO₃ e V_{PE} é o volume no primeiro ponto de equivalência (1º PE) de acordo com a reação:



Equação 27

A Figura 38 apresenta a curva de titulação potenciométrica da solução de Na₂CO₃ e sua respectiva derivada primeira para padronização do titulante HNO₃. Na derivada resultante, o primeiro ponto de equivalência foi determinado para o volume de 15,34 mL. Com este valor, foi calculada a concentração da solução de HNO₃, a qual corresponde a 0,0978 mol/L.

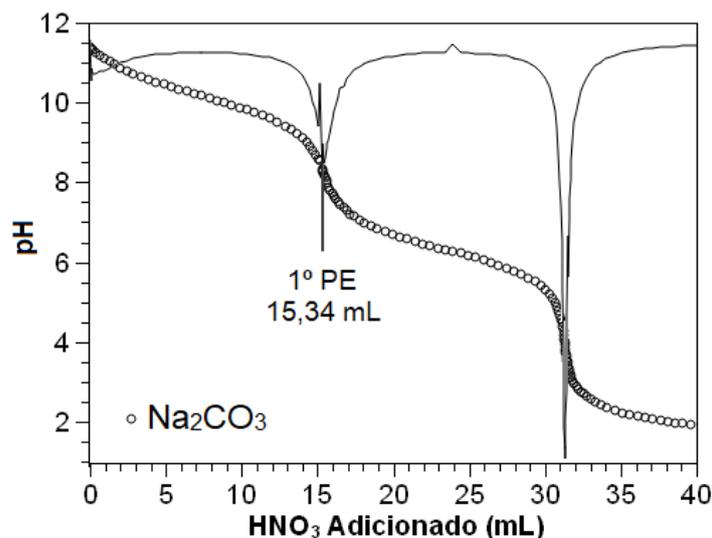


Figura 38: Titulação potenciométrica da solução de Na_2CO_3 .

Para as análises de titulação potenciométrica das aluminas, 1,0 g de partículas foram suspensas em 50 mL de NaNO_3 0,1 mol/L, com concentração de sólidos de 20 g/L. As suspensões ficaram sob agitação magnética por 20 h. Após as 20 h, foi adicionado 0,2 mL de NaOH 1 mol/L e deixado sob agitação por mais 2 h para atingir o equilíbrio e iniciar a análise. Também foi realizada a análise do líquido de suspensão (“branco”), constituída por 50 mL de NaNO_3 0,1 mol/L e 0,2 mL NaOH 1 mol/L.

Uma quantidade de 0,075 g de cada tanino foi dissolvida em 50 mL de solução aquosa de NaNO_3 0,1 mol/L, resultando em uma concentração de taninos de 1,5 g/L para as análises. Essa concentração equivale ao teor de 0,72 %m. (com relação à massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) adicionados às suspensões. Foi adicionado 0,2 mL de NaOH 1 mol/L em cada solução para elevar o pH.

3.1.5 Adição de Taninos em Suspensões de Alumina

Foram preparadas suspensões aquosas com 5 %vol. de sólidos, contendo 10,9 g de partículas AD e 40 mL de água Milli-Q. O teor de cada tanino (TH, TC e TS) foi variado de 0,0 a 3,0 % com relação à massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A força iônica foi variada de 0 a 0,01 mol/L de cloreto de sódio (NaCl , Sigma Aldrich, 58,44 g/mol, pureza $\geq 99\%$). A mistura e homogeneização foram

conduzidas em gira-moinho, por 24 h a uma rotação de 200 rpm, em frascos de polietileno (capacidade para 100 mL) com 6 esferas de alumina (12 mm de diâmetro).

A massa de NaCl correspondente à força iônica desejada foi adicionada em cada amostra após 24 h de mistura e deixada sob mistura e homogeneização por mais 24 h. Cerca de 15 mL de cada suspensão foi separado e armazenado em frascos plásticos para análises de pH, condutividade elétrica, potencial zeta e distribuição de tamanho de partícula.

O restante das suspensões foi submetido a ultracentrifugação por 25 min, com velocidade de rotação de 15.000 rpm a 20 °C. O líquido sobrenadante foi coletado e armazenado em frascos para análises de pH, condutividade elétrica e índice de refração. As partículas recobertas com os taninos, sedimentadas no processo, foram secas em estufa por 24 h a 50 °C para remoção de água residual e foram armazenadas para análises de espectroscopia IR.

Também foram preparadas suspensões de AAP com TH e TS. O TC não foi utilizado porque possui efeito semelhante ao TH nas propriedades investigadas. Foram preparadas suspensões aquosas (água Milli-Q) de 30 mL com teor de sólidos de 1,5 % vol. de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Não foi adicionado NaCl e não foi feito ajuste de pH. O teor de ambos os taninos foi de 0 a 1,5 %m. A mistura e homogeneização foram realizadas em gira-moinho a 200 rpm, por 24 h em frascos de polietileno (capacidade para 50 mL) com 5 esferas de alumina (12 mm de diâmetro).

Após a mistura, as suspensões foram ultracentrifugadas em tubos de polialômero à 15.000 rpm, por 25 min, a 20 °C. O líquido sobrenadante foi coletado e armazenado. As partículas sedimentadas recobertas com os taninos foram secas em estufa por 24 h a 50 °C para remoção de água residual e posteriormente armazenadas para análises de espectroscopia IR.

3.1.6 Soluções de Referência para Curvas de Calibração

Foram preparadas suspensões aquosas com 5 % vol. de sólidos, contendo 52,4 g de AD e 250 mL de água Milli-Q. As suspensões foram preparadas em cada uma das forças iônicas investigadas, onde foi adicionado a massa de NaCl correspondente à força iônica desejada. A mistura e homogeneização foram conduzidas em gira-moinho, por 24 h com velocidade de rotação de 200 rpm, em frascos de polietileno com 30 esferas de alumina pequenas.

Após a mistura e homogeneização, toda a suspensão foi ultracentrifugada à 15.000 rpm, por 25 min a 20 °C. O líquido sobrenadante foi coletado e armazenado para preparar as soluções de referência. Foram preparadas soluções de referência com concentrações de 0 a 100 mg de tanino por mL de líquido sobrenadante (mg/mL). Para cada solução foi pesada a massa de tanino correspondente para obter a concentração desejada para 40 mL de líquido.

3.1.7 Obtenção das Curvas de Adsorção

Foram realizadas análises de índice de refração das soluções de referência e dos líquidos sobrenadantes coletados após a ultracentrifugação das suspensões de AD com diferentes teores de taninos. As medidas foram conduzidas em um refratômetro de bancada digital (Anton Paar Abbemat 550, Alemanha) com temperatura controlada a 18 °C.

Os valores de índice de refração obtidos das soluções de referência foram utilizados para construir as curvas de calibração (Anexo IV). Através da equação da reta obtida por ajuste linear dos pontos experimentais ($R^2 > 0,998$), foi possível determinar a quantidade remanescente de cada tanino no líquido sobrenadante das suspensões preparadas com os diferentes teores.

As equações das retas e os valores de índice de refração dos líquidos sobrenadantes das amostras foram utilizados para determinar a quantidade de tanino residual, a qual corresponde à quantidade não adsorvida pelas partículas. Subtraindo esse valor da quantidade inicial de tanino

adicionado, foi determinada a quantidade de tanino adsorvido em função da quantidade adicionada. Com tais dados, foi possível ajustar as curvas aos modelos de adsorção.

3.2 Análises de Caracterização

3.2.1 Análise de Área Superficial Específica

As partículas de AND, AD e AAP foram submetidas a análise de área superficial específica pela teoria de adsorção multimolecular, conhecida como BET (Brunauer, Emmett e Taller). A análise foi realizada em um equipamento Quantachrome NovaWin (Estados Unidos), no Laboratório de Energia e Processos da Universidade de Caxias de Sul.

Foi utilizado aproximadamente 1 g de cada amostra. O pó foi degasado previamente a 380 °C, por 20 h, sob vácuo. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂). Foram utilizados 5 pontos de adsorção com 3 medidas para cada ponto, onde foi utilizado o valor médio para plotar os dados no gráfico. O tempo de análise foi de aproximadamente 40 a 45 min.

3.2.2 Análise de Titulação Potenciométrica

As análises de titulação potenciométrica foram realizadas em titulador potenciométrico automático digital Hanna HI 901 (Itália) com bureta de 25 mL e pHmetro com eletrodo de vidro combinado acoplado. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, em Portugal.

Foi utilizado o método de dosagem dinâmica, cujas dosagens de titulante foram de 0,006 a 0,5 mL de HNO₃ 0,1 mol/L, de acordo com a variação de pH para cada dosagem. Após cada dosagem, o tempo mínimo de espera para a leitura do sinal foi 2 min e o tempo máximo foi

3 min. A leitura foi realizada somente quando a variação do potencial elétrico foi 0,3 mV. Foram realizadas três leituras para cada ponto e utilizado o valor médio obtido.

A solução de Na_2CO_3 0,05 mol/L para padronização do titulante foi analisada com os mesmos parâmetros utilizados nas análises das amostras. Todas as amostras foram mantidas sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio durante a análise.

3.2.3 Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz

As soluções de taninos, bem como as suspensões de alumina com diferentes teores de taninos, foram submetidas a análises de espalhamento dinâmico de luz (Beckman Coulter DelsaNano C, Estados Unidos). As análises de potencial zeta das soluções de taninos, preparadas com diferentes concentrações (item 3.1.3), foram realizadas sem a necessidade de diluição.

Para realizar as análises de potencial zeta e determinar o ponto isoelétrico, as suspensões com 1 %vol de sólidos (preparadas no item 3.1.2) foram diluídas para um teor de sólidos de 0,01 %vol (C_f). A diluição de cada amostra foi feita com seu respectivo líquido sobrenadante, através da relação $C_i V_i = C_f V_f$: para obter um volume de amostra de 10 mL (V_f), foi adicionado 0,01 mL (V_i) de suspensão ($C_i = 1$ %vol) em 9,99 mL de líquido sobrenadante. Após a diluição, as amostras foram dispersas em ponteira de ultrassom (processador ultrassônico Hielscher UP400S, potência de 400 W, frequência de 24 kHz, amplitude máxima de 210 μm , sonotrodo H3, Alemanha) por 1 min, com amplitude de 50 % e ciclo de 0,8.

Para as análises das amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com taninos, as suspensões com 5 %vol (preparadas no item 3.1.5) foram diluídas para um teor de sólidos de 0,005 %vol (C_f). A diluição de cada suspensão foi feita com seu respectivo líquido sobrenadante, através da relação $C_i V_i = C_f V_f$: Para obter um volume de 10 mL (V_f), foi adicionado 0,05 mL (V_i) de suspensão

($C_i=5$ % vol) em 9,95 mL de líquido sobrenadante. Após a diluição, as amostras foram dispersas em ponteira de ultrassom, por um período de 1 min, amplitude de 30 % e ciclo de 0,7.

As análises de potencial zeta (ζ) foram realizadas utilizando o modelo de Smoluchowski:

Equação 28

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon} U$$

onde η é a viscosidade do líquido (cp), ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, ε é a constante dielétrica do líquido e U é a mobilidade eletroforética (cm/Vs).

Nas análises de potencial zeta, para cada amostra de suspensão ou solução foram feitas 5 análises, com 3 acumulações por ponto, a 25 °C. Nas análises de distribuição de tamanho de partícula, para cada amostra foram feitas duas análises com 50 acumulações, a 25 °C. Para todas as amostras foi utilizado o valor médio obtido para plotar os dados no gráfico. As análises das suspensões foram realizadas imediatamente após a sonicação por ultrassom.

3.2.4 Análise de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os taninos foram submetidos a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (Perkin Elmer precisely Spectrum 400, Estados Unidos). Foi utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR⁹), com 32 varreduras, resolução de 4 cm⁻¹, e como *background* foi utilizado cristal de diamante a um ângulo de 45°.

As partículas de AND, AD e AAP foram analisadas pela técnica de refletância difusa (DRIFTS¹⁰), com 32 varreduras, resolução de 4 cm⁻¹, e como *background* foi utilizado pó de brometo de potássio (KBr, Spectrosol ® for IR Spectroscopy, BDH, VWR International). As

⁹ ATR: do inglês *Attenuated Total Reflectance*.

¹⁰ DRIFTS: do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*.

partículas de α -Al₂O₃ recobertas com os taninos também foram analisadas por DRIFTS, 32 varreduras, resolução de 4 cm⁻¹, e como *background* foi utilizado pó de α -Al₂O₃ não recoberto.

3.2.5 Análise de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido das aluminas (secas previamente a 120 °C por 24 horas) e dos taninos foram realizadas em espectrômetros Bruker Avance III 700 MHz (16,4 T) e Bruker Avance III 400 MHz (9,4 T), respectivamente, ambos com rotor de zircônia com 4 mm de diâmetro. Todas as análises de SSNMR foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, em Portugal.

As análises ²⁷Al SSNMR das aluminas foram realizadas com rotação do ângulo mágico (MAS¹¹) de 15 kHz. O pulso foi de 90°, o comprimento do pulso foi 0,28 ms e o nível de potência foi 120 dB. Foram realizadas 80 varreduras, com tempo entre de 1 s e ângulo de rotação (FA¹²) foi 10°. O material de referência utilizado foi nitrato de alumínio aquoso (Al(NO₃)₃).

As análises ¹H SSNMR das amostras de alumina foram realizadas com rotação MAS de 15 kHz. O pulso foi de 90°, o comprimento do pulso foi 2,4 ms e o nível de potência foi 120 dB. Foram realizadas 80 varreduras e o tempo entre as varreduras foi de 5 s. O material de referência utilizado foi o sólido cristalino adamantano (C₁₀H₆).

As análises ¹³C SSNMR dos taninos foram realizadas com rotação MAS de 12 kHz e polarização cruzada (CP¹³) de núcleos ¹H e ¹³C. O pulso utilizado foi de 90°, o comprimento do pulso foi 3,25 ms e o tempo de contato foi de 2000 ms. Foram realizadas 80 varreduras e o tempo entre as varreduras foi de 5 s. O material de referência utilizado foi glicina (C₂H₅NO₂).

¹¹ MAS: do inglês *Magic Angle Spinning*.

¹² Do inglês *Flip Angle*: ângulo de rotação da magnetização durante a aplicação do pulso RF.

¹³ CP: do inglês *Cross Polarization*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1.1 Limpeza Superficial

O teor de sódio residual presente na alumina depende do método de preparação. Aluminas derivadas do metal alumínio via reação alcóxida ou aluminas fumadas, geralmente têm baixo teor de sódio (<65 ppm). Por outro lado, aluminas obtidas pela decomposição de boemitas, precipitadas de aluminato de sódio, podem ter teor significativamente maior (~3000 ppm) [42].

Embora uma fração do sódio permaneça na estrutura cristalina da alumina na forma de aluminato de sódio, a maior parte destes íons se concentram na superfície. Desta forma, a presença de íons de sódio, assim como de outras impurezas, podem ambas diminuir o número de sítios ativos, e conseqüentemente reduzir a reatividade superficial das aluminas [42].

O processo de limpeza superficial das partículas por meio da diálise da suspensão aquosa com 30 % vol. de partículas de AND levou um período de 20 dias. Conforme pode ser visualizado na Tabela 7, no início da diálise, a suspensão encontrava-se em pH 5,6 e apresentava condutividade elétrica de 3540 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O líquido sobrenadante desta suspensão apresentou pH 5,8 e condutividade elétrica de 4870 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ao final da diálise, a suspensão encontrava-se em pH 5,0 e a condutividade elétrica atingiu um valor mínimo de 108,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O líquido sobrenadante da suspensão dialisada por 20 dias apresentou pH igual a 4,6 e condutividade elétrica de 36,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A redução significativa da condutividade elétrica da suspensão e de seu respectivo líquido sobrenadante após a diálise demonstra que a maioria das impurezas presentes na superfície das partículas foram removidas.

Tabela 7: Valores de pH e condutividade da suspensão de alumina (30 %vol de sólidos) e de seu respectivo líquido sobrenadante antes e após o processo de diálise.

Amostra	pH		Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	
	<i>Antes da diálise</i>	<i>Após a diálise</i>	<i>Antes da diálise</i>	<i>Após a diálise</i>
Suspensão	5,6	5,0	3540,0	108,0
Sobrenadante	5,8	4,6	4870,0	36,6

4.1.2 Área Superficial Específica

A área superficial específica (ASE) média das partículas de AND é de 8,91 m²/g. Após a limpeza superficial por meio da diálise, a área superficial específica média da AD passou a ser 9,72 m²/g. A área superficial específica média das partículas de AAP, por sua vez, é 5,78 m²/g.

As partículas de AND foram obtidas através do processo Bayer, onde a matéria-prima precursora, bauxita, reage com NaOH para produzir aluminato de sódio, que então é convertido em hidróxido de alumínio. Posteriormente, por meio de tratamentos térmicos, finalmente é obtido o óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) com certa quantidade de impurezas residuais.

As partículas de AAP, por outro lado, são obtidas através de processos químicos (hidrólise de alcóxido de alumínio), sendo consideradas de elevada pureza, com distribuição de tamanho de partícula (DTP) controlado e forma quase esférica. Por isso, sua ASE é menor quando comparado à alumina obtida através do processo Bayer, pois esta necessita de moagem posterior a síntese, resultando assim em partículas com superfície e formas irregulares.

A área superficial específica BET é determinada a partir da quantidade de N₂ adsorvida na superfície. O aumento de aproximadamente 9 % da ASE da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a diálise é resultado da eliminação das impurezas, o que causou a reconstrução superficial das partículas. Portanto, isso demonstra o efeito sobre a reatividade superficial, uma vez que mais átomos superficiais insaturados se tornaram disponíveis para adsorver N₂, resultando em uma ASE maior quando comparado à AND.

4.1.3 Determinação dos Valores de pK_a

As curvas de titulação potenciométrica e respectivas derivadas primeiras do branco e das partículas de AND, AD e AAP são apresentadas na Figura 39.

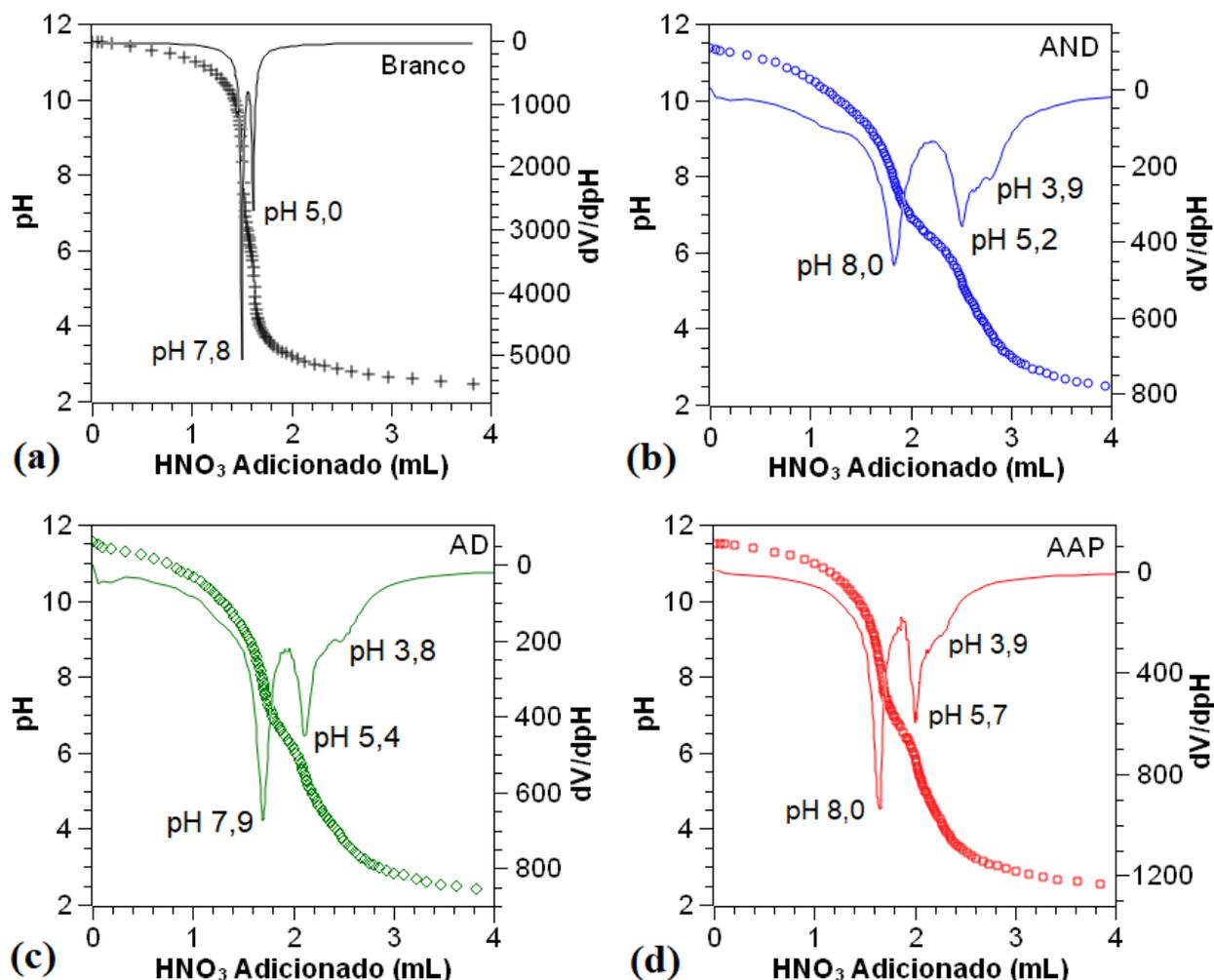


Figura 39: Curvas de titulação potenciométrica e respectivas derivadas primeiras para: (a) branco, (b) AND, (c) AD e (d) AAP.

A derivada primeira da curva de titulação do branco apresentou dois pontos de equivalência (PE) estreitos e bem definidos em pH 7,8 e pH 5,0, os quais correspondem à primeira e à segunda protonação de espécies derivadas de carbonatos em solução. De acordo com a literatura [141], em uma solução de CO₂ pura, a condição de equilíbrio $[CO_{aq} \leftrightarrow H_2CO_3^+]$ ocorre em pH 7,8, enquanto a condição de equilíbrio $[H^+ \leftrightarrow HCO_3^-]$ ocorre em pH 5,6.

As aluminas (Figura 39 (b), (c) e (d)) apresentaram dois PEs nos intervalos de pH 7,9-8,0 e pH 5,2-5,7, porém mais largos e menos intensos quando comparado aos PEs do branco

(Figura 39 (a)). Ainda, para as aluminas há um ombro em pH 3,8-3,9. As reações de protonação de equilíbrio das hidroxilas da alumina ocorrem em uma faixa de pH ampla e não são representados por um único valor de pH. Esse comportamento está relacionado à heterogeneidade dos sítios superficiais anfotéricos, os quais sofrem as reações de protonação em um intervalo de valores de pH, tais como aquelas apresentadas na Tabela 5.

Como consequência da heterogeneidade superficial, o campo elétrico na região interfacial da partícula tem influência na protonação dos sítios superficiais. Devido a esse efeito, curvas de titulação potenciométrica não fornecem diretamente os valores relacionados ao pK_a dos diferentes sítios superficiais. Tais curvas são insensíveis à heterogeneidade superficial e é necessário expressar o consumo de H_3O^+ de outra maneira [57].

Através da padronização do titulante (Figura 38), a concentração do HNO_3 foi determinada como sendo 0,0978 mol/L. Portanto, os valores referentes ao volume de HNO_3 adicionado (mL) para cada titulação foram convertidos em valores de mol de $[H_3O^+]$.

Os valores de pH resultantes foram convertidos em mol $[H_3O^+]$ /L, e em seguida, considerando a variação de volume em cada adição de HNO_3 , foram convertidos em mol de $[H_3O^+]$, obtendo-se assim a concentração de $[H_3O^+]$ livre em solução. Conhecendo a quantidade de $[H_3O^+]$ adicionado em cada incremento de HNO_3 e a quantidade de $[H_3O^+]$ livre em solução e correspondente ao incremento anterior (pH anterior), foi determinada a quantidade de $[H_3O^+]$ esperado estar livre em solução se nenhum $[H_3O^+]$ fosse consumido:

$$[H_3O^+]_{esperado} = [H_3O^+]_{livre anterior} + [H_3O^+]_{adicionado} \text{ (mol)} \quad \text{Equação 29}$$

A quantidade de $[H_3O^+]$ consumido em cada adição de HNO_3 corresponde à diferença entre a quantidade de $[H_3O^+]$ esperado e a quantidade de $[H_3O^+]$ livre (pH):

$$[H_3O^+]_{consumido} = [H_3O^+]_{esperado} - [H_3O^+]_{livre} \text{ (mol)} \quad \text{Equação 30}$$

O consumo de $[H_3O^+]$ pelo branco e pelas aluminas foi plotado em função do pH (Figura 40 (a), (b) e (c)). Com auxílio do *software* SciDavis 1.D013, foi realizada a interpolação linear das curvas para coincidir os valores do eixo X (pH) da curva do branco com o eixo X das curvas das aluminas. Assim, a curva do branco foi subtraída daquela das aluminas para obter a curva correspondente à quantidade de $[H_3O^+]$ consumido apenas pelas partículas (Figura 40 (d)).

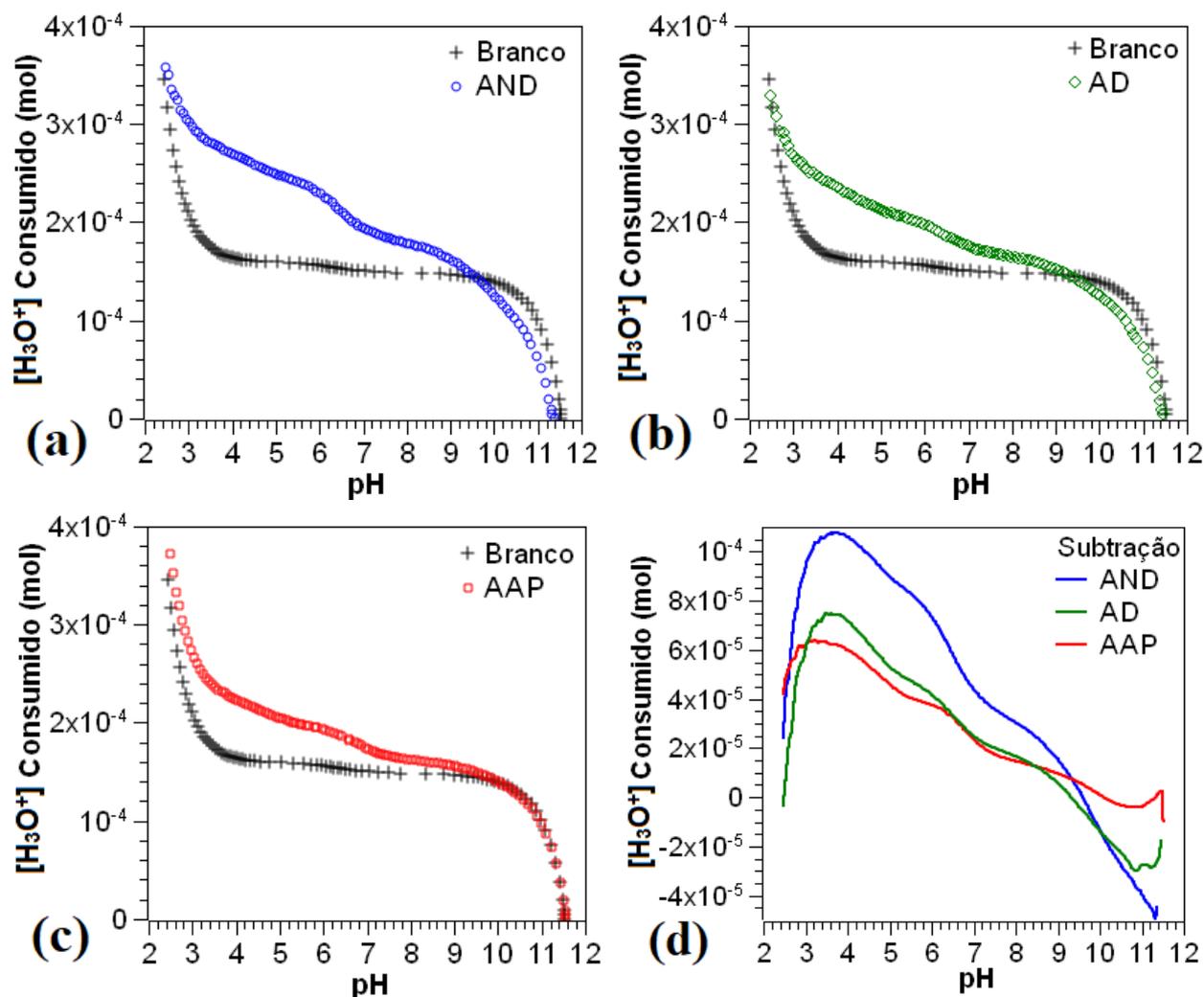


Figura 40: Quantidade de $[H_3O^+]$ consumido pelo branco e pelas aluminas em função do pH: (a) AND, (b) AD e (c) AAP. (d) Resultado da subtração das curvas.

A curva resultante após a subtração do branco para cada alumina foi suavizada para reduzir o número de pontos e obter a derivada primeira, a qual também foi suavizada (Figura 41 (a), (b) e (c)). As extremidades abaixo de pH 3,5 e acima de pH 10,8 foram removidas para obter a derivada. As atribuições sugeridas para os valores de pK_a obtidos experimentalmente são apresentadas na Tabela 8.

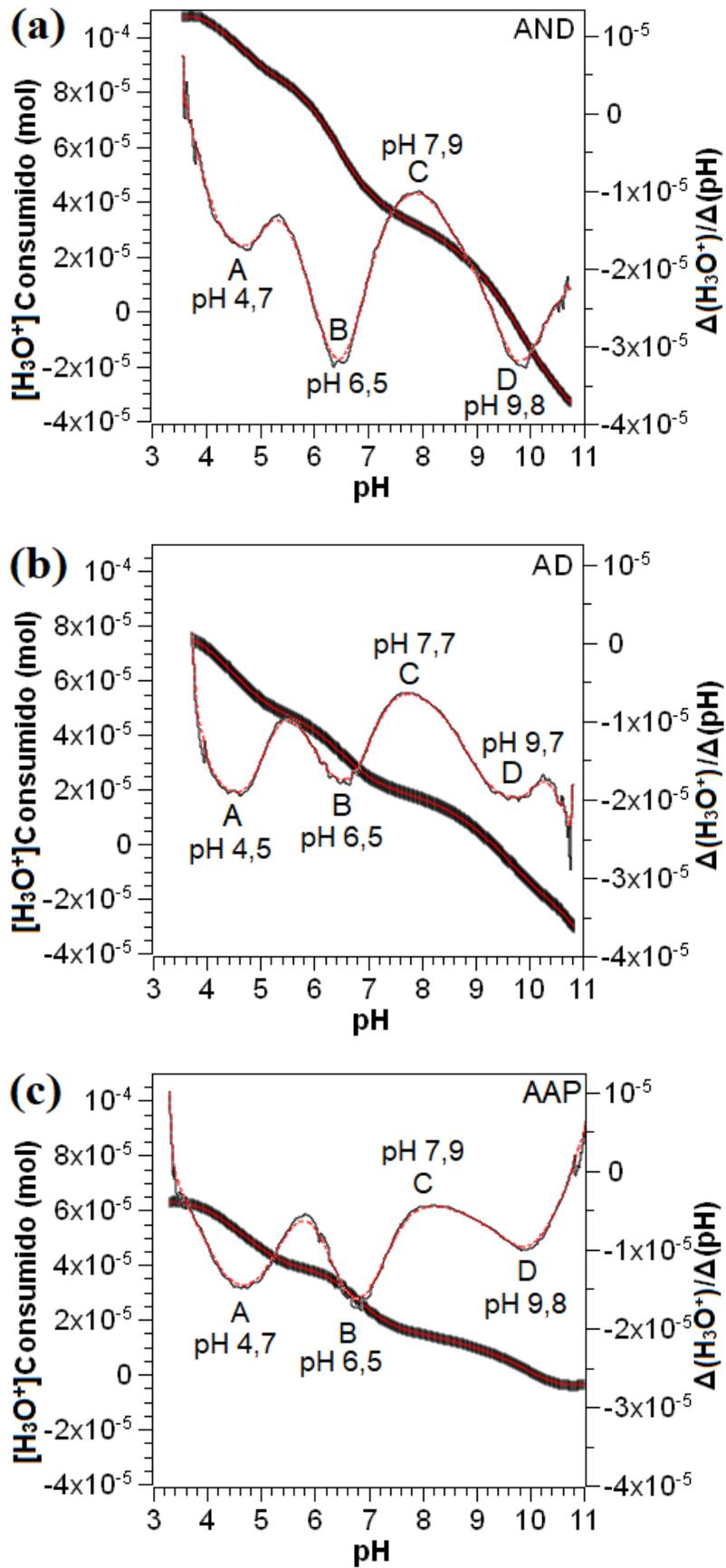


Figura 41: $[H_3O^+]$ consumido pela superfície das partículas de $\alpha-Al_2O_3$ em função do pH e respectivas derivadas primeiras: (a) AND, (b) AD e (c) AAP.

As derivadas primeiras resultantes das subtrações para as aluminas apresentaram 3 picos (A, B e D) em valores de pH semelhantes, os quais corresponderiam aos valores de pK_a de cada tipo de sítio superficial. O pico inverso C caracteriza o pH correspondente ao ponto de carga zero (PZC), o qual está em acordo com os valores encontrados em outros trabalhos [5,28,44,57,68] e também com o valor esperado para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($pH_{PZC} \sim 8$).

Para valores de pH acima do PZC, a carga superficial global é negativa. Uma vez que a análise inicia em meio básico (pH ~ 12), à medida que o ácido HNO_3 é adicionado, os prótons são atraídos pela superfície carregada negativamente. Portanto, há um aumento da densidade dos íons H_3O^+ próximos à superfície [57], promovendo a protonação de hidroxilas coordenadas individualmente [$\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}^{-0,5} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}_2^{+0,5}$], manifestada pelo pico D. Quando uma determinada quantidade desses sítios foram protonados, a carga superficial global se torna zero, *i.e.*, $pH = PZC$, manifestada pelo pico C.

A partir desse ponto, isto é, para valores de pH logo abaixo do PZC, inicia a protonação do restante dos sítios coordenados individualmente, manifestada pelo pico B. Em valores de pH logo abaixo do PZC, os prótons necessários para protonar o restante dos sítios $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}^{-0,5}$ são afetados por um potencial superficial positivo, o qual diminui a concentração de íons H_3O^+ próximo à superfície, dificultando sua protonação [57]. Por isso, a protonação do restante dessas hidroxilas ocorre em um valor de pH mais baixo (pico B).

De acordo com alguns autores [47,50,66], os valores de pK_a encontrados para o pico B também poderia corresponder à protonação de hidroxilas coordenadas individualmente a um Al_{IV} [$\text{Al}_{\text{IV}}\text{-}\mu^1\text{-OH}^{-0,25} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}_{\text{IV}}\text{-}\mu^1\text{-OH}_2^{+0,75}$]. Entretanto, não se conhece a probabilidade da existência de Al_{IV} na superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em meio aquoso, pois qualquer ligação insaturada seria satisfeita pela adsorção de hidroxilas, prótons ou moléculas de água.

O pico A, por sua vez, corresponderia à protonação de hidroxilas coordenadas triplamente à três átomos Al_{VI} [$\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-O}^{-0,5} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}^{+0,5}$]. Na superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

também existem hidroxilas coordenadas duplamente a Al_{VI} ($Al_{VI}-\mu^2-OH^0$). Porém, suas reações de protonação, $[Al_{VI}-\mu^2-O^{-1} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^2-OH^0]$ e $[Al_{VI}-\mu^2-OH^0 + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^2-OH_2^{+1}]$, ocorrem fora do intervalo de pH entre 2 e 12, não sendo objeto de investigação desse trabalho.

Tabela 8: Atribuição dos valores de pK_a obtidos experimentalmente neste trabalho para $\alpha-Al_2O_3$ em comparação àqueles encontrados na literatura.

Pico	Atribuição	Experimental	Literatura [47,57]
C	PZC	7,7-8,1	7,5-7,7
D	$Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0,5} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^1-OH_2^{+0,5}$	9,7-9,9	9,5-10,0
B	$Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0,5} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^1-OH_2^{+0,5}$	6,5-6,8	6,5-6,7
B	$Al_{IV}-\mu^1-OH^{-0,25} + H^+ \leftrightarrow Al_{IV}-\mu^1-OH_2^{+0,75}$	6,5-6,8	5,0-6,7
-	$Al_{VI}-\mu^2-O^{-1} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^2-OH^0$	-	11,9-12,8
-	$Al_{VI}-\mu^2-OH^0 + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^2-OH_2^{+1}$	-	-2,0-0,0
A	$Al_{VI}-\mu^3-O^{-0,5} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^3-OH^{+0,5}$	4,5-4,7	3,5-5,9

4.1.4 Valores de pK_a Calculados

Utilizando a Equação 17 (item 2.4.3.4) e as respectivas variáveis propostas nas abordagens de Jodin *et al* [88], os valores de pK_a correspondentes às reações de protonação dos possíveis sítios superficiais na $\alpha-Al_2O_3$ foram calculados, e estão apresentados na Tabela 9. Os valores de pK_a também foram calculados considerando a valência de ligação do cátion Al_{VI} ($s_{Me} = 0,46$) estimada por Sung *et al* [85]. Os valores de pK_a resultantes são similares àqueles estimados pela literatura (ver Tabela 5) para os sítios superficiais na $\alpha-Al_2O_3$.

Em adição à valência dos átomos envolvidos (Al, O e H), o potencial superficial eletrostático, o ambiente local de ligações de hidrogênio e a relaxação superficial também são fatores que contribuem para a afinidade a prótons de sítios superficiais na alumina. Devido a isso, geralmente uma faixa de valores de pK_a pode ser encontrado para um mesmo sítio quando este é calculado considerando as variáveis mais relevantes possíveis. É por isso também que o pK_a correspondente a uma determinada reação de equilíbrio ácido-base pode ocorrer em uma faixa de valores ampla, e não em um único valor de pH.

Tabela 9: Valores de pK_a calculados para protonação de sítios superficiais em α -Al₂O₃.

Sítio	S_{Me}	m^S	s_D^S	n^S	s_A^S	m^W	s_D^W	n^W	s_A^W	V	pK _a
Al _{VI} - μ^1 -OH ^{-0,5}	0,50	0	0,9	1	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	7,9
	0,50	0	0,9	0	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	9,9
	0,46	0	0,9	1	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	8,7
	0,46	0	0,9	0	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	10,7
Sítio	S_{Me}	m^S	s_D^S	n^S	s_A^S	m^W	s_D^W	n^W	s_A^W	V	pK _a
Al _{VI} - μ^1 -O ^{-1,5}	0,50	0	0,9	1	0,1	1	0,8	0	0,2	-2	11,9
	0,50	0	0,9	0	0,1	1	0,8	0	0,2	-2	13,9
	0,46	0	0,9	1	0,1	1	0,8	0	0,2	-2	12,7
	0,46	0	0,9	0	0,1	1	0,8	0	0,2	-2	14,7
Sítio	S_{Me}	m^S	s_D^S	n^S	s_A^S	m^W	s_D^W	n^W	s_A^W	V	pK _a
Al _{VI} - μ^2 -OH ⁰	0,50	0	0,9	1	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	-1,9
	0,50	0	0,9	0	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	0
	0,46	0	0,9	1	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	-0,4
	0,46	0	0,9	0	0,1	1	0,8	1	0,2	-2	1,6
Sítio	S_{Me}	m^S	s_D^S	n^S	s_A^S	m^W	s_D^W	n^W	s_A^W	V	pK _a
Al _{VI} - μ^2 -O ⁻¹	0,50	0	0,9	1	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	13,9
	0,50	0	0,9	0	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	15,8
	0,46	0	0,9	1	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	15,4
	0,46	0	0,9	0	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	17,4
Sítio	S_{Me}	m^S	s_D^S	n^S	s_A^S	m^W	s_D^W	n^W	s_A^W	V	pK _a
Al _{VI} - μ^3 -O ^{-0,5}	0,5	0	0,9	1	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	3,9
	0,5	0	0,9	0	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	5,9
	0,46	0	0,9	1	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	6,3
	0,46	0	0,9	0	0,1	0	0,8	1	0,2	-2	8,3
Sítio	S_{Me}	m^S	s_D^S	n^S	s_A^S	m^W	s_D^W	n^W	s_A^W	V	pK _a
Al _{IV} - μ^1 -OH ^{-0,25}	0,75	0	0,9	1	0,1	1	0,8	0	0,2	-2	6,9
	0,75	0	0,9	0	0,1	1	0,8	0	0,2	-2	8,9

Ao comparar os resultados calculados com aqueles encontrados experimentalmente neste trabalho, é possível verificar que os valores são concordantes para a protonação do sítio Al_{VI}- μ^1 -OH^{-0,5} quando se considera $s_{Me}=0,5$ (valência do Al_{VI}) e $n^S=0$ (número de orbitais moleculares não ocupados no oxigênio superficial, disponível para aceitar uma ligação de hidrogênio não covalente). A reação [Al_{VI}- μ^1 -OH^{-0,5} + H⁺ ↔ Al_{VI}- μ^1 -OH₂^{+0,5}] considerada para este sítio corresponde ao pico D na Figura 41.

A protonação do sítio Al_{VI}- μ^3 -O^{-0,5} corresponde ao pico A na Figura 41, cuja reação é [Al_{VI}- μ^3 -O^{-0,5} + H⁺ ↔ Al_{VI}- μ^3 -OH^{+0,5}]. O valor de pK_a obtido experimentalmente é intermediário

entre aqueles calculados utilizando $s_{Me}=0,5$ e $n^S=1$ ou $n^S=0$. Portanto, a afinidade a prótons deste sítio é influenciada por outros fatores além daqueles considerados na equação, os quais podem estar relacionados ao potencial superficial eletrostático.

O pico B na Figura 41 pode ser resultado da protonação de sítios alguns $Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0,5}$ [$Al_{VI}-\mu^1-OH^{-0,5} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^1-OH_2^{+0,5}$] que protonam somente após passar pelo PZC, devido à influência do potencial eletrostático positivo. A abordagem [88] utilizada para os cálculos não considera o fator eletrostático.

Entretanto, o pico B na Figura 41 também poderia ter contribuição da protonação de sítios $Al_{IV}-\mu^1-OH^{-0,25}$, cuja reação é [$Al_{IV}-\mu^1-OH^{-0,25} + H^+ \leftrightarrow Al_{IV}-\mu^1-OH_2^{+0,75}$]. De acordo com os valores de pK_a calculados, a protonação desse tipo de sítio (considerando $s_{Me}=0,75$ e $n^S=1$) ocorreria em um valor de pH muito próximo àquele correspondente ao pico B.

Os valores de pK_a calculados para a primeira e segunda protonação do sítio coordenado duplamente, [$Al_{VI}-\mu^2-O^{-1} + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^2-OH^0 + H^+ \leftrightarrow Al_{VI}-\mu^2-OH_2^{+1}$], também demonstram que estas reações ocorrem fora do intervalo de pH entre 2 e 12.

Uma vez que a superfície das partículas de $\alpha-Al_2O_3$ não possui um único tipo de sítio superficial, mas sim ao menos três, ou até mesmo quatro tipos de sítios superficiais, o valor de PZC não pode ser estimado por meio da Equação 21 (item 2.4.6), a qual considera a existência de apenas um único tipo de sítio superficial com duas etapas de protonação, ou apenas dois tipos de sítios ativos.

4.1.5 Ponto Isoelétrico

O ponto isoelétrico (IEP) de um material corresponde ao valor de pH em que o somatório das cargas presentes na dupla camada elétrica da partícula é nula, e pode ser estimado

por meio de análises de potencial zeta. A Figura 42 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras de aluminas obtidas por diferentes processos.

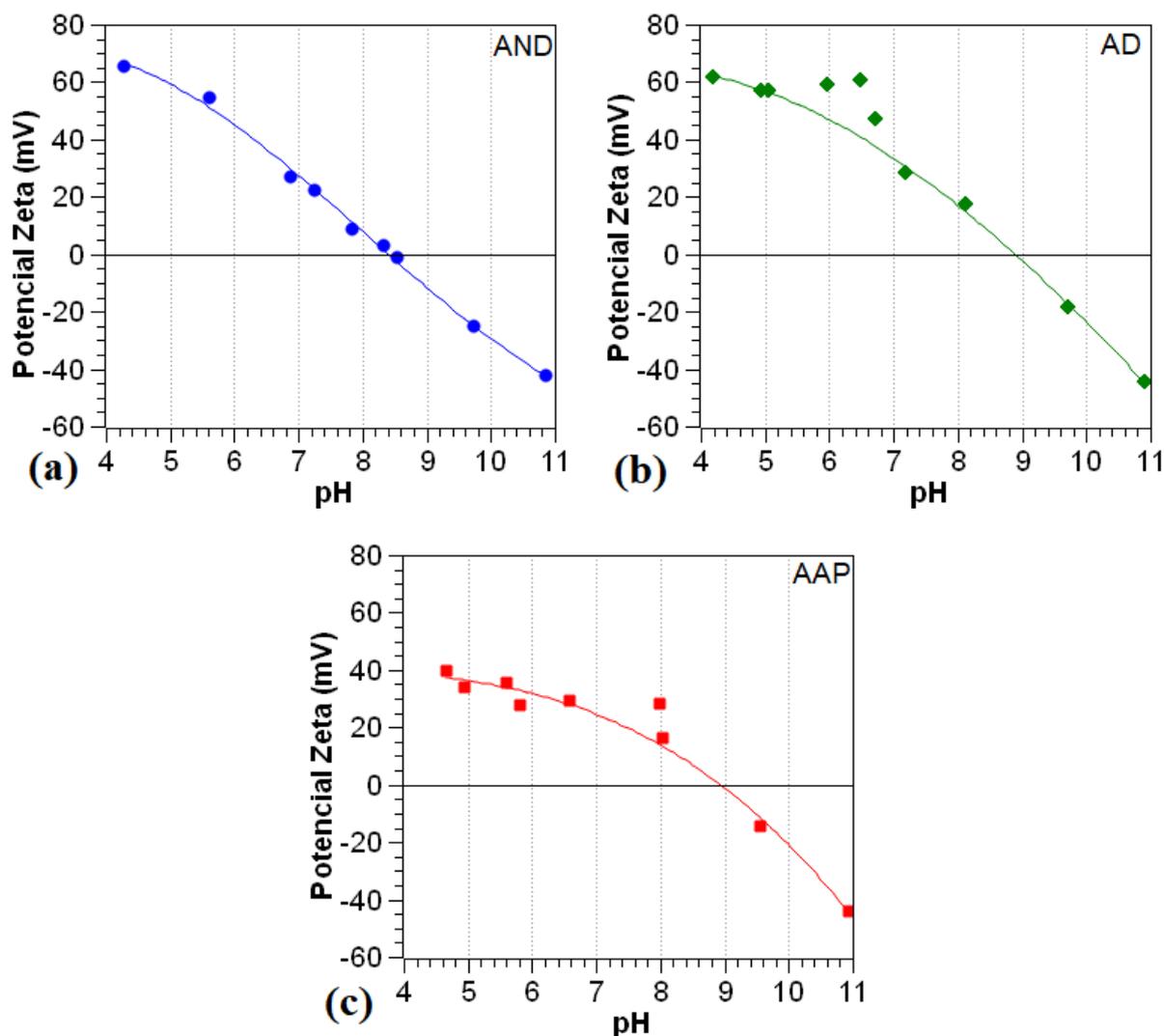


Figura 42: Variação do potencial zeta em função do pH para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) AND, (b) AD e (c) AAP.

As três amostras de alumina apresentaram valores de IEP dentro da faixa de pH comumente encontrada na literatura (pH 8 a 9, ver Tabela 1). O processo de limpeza superficial resultou em um ligeiro aumento no valor de IEP (pH ~8,8) para a AD quando comparado à AND (pH ~8,4), que é um valor de IEP muito próximo àquele das partículas AAP (pH ~8,9).

O processo de diálise removeu a maioria das impurezas na superfície das partículas de AND, obtidas através do processo Bayer. Com a remoção de tais impurezas, mais ânions O^{2-} superficiais se tornariam “disponíveis” para adsorver H_3O^+ do líquido e assim atingir o equilíbrio elétrico e iônico da superfície. Portanto, após a limpeza superficial, as propriedades

eletrocinéticas da alumina obtida pelo processo Bayer se tornam semelhantes às daquelas da alumina de alta pureza.

Os valores de IEP obtidos para α -Al₂O₃ ocorreram em intervalos de pH ligeiramente acima dos valores de PZC correspondentes para AND (PZC=7,9; IEP=8,4), AD (PZC=7,7; IEP=8,8) e AAP (PZC=8,1; IEP=8,9). No entanto, o significado físico dos conceitos de IEP e PZC (item 2.2.2.4) explica esta ligeira diferença encontrada para as amostras investigadas.

4.1.6 Análise DRIFTS

As análises DRIFTS das partículas de α -Al₂O₃, cujos espectros são apresentados na Figura 43, foram realizadas com o objetivo de caracterizar as superfícies. Pode ser observado que os espectros DRIFTS obtidos para as diferentes amostras de alumina são muito semelhantes.

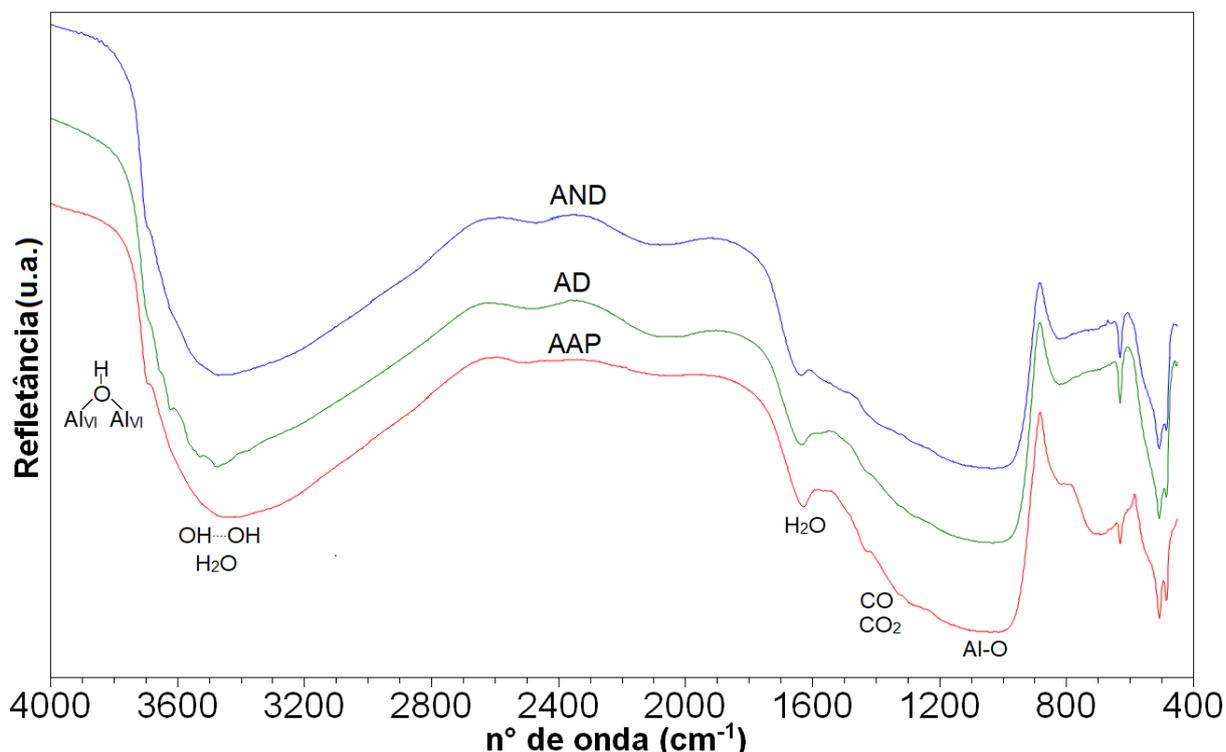


Figura 43: Espectros DRIFTS de α -Al₂O₃ AND, AD e AAP.

A determinação da estrutura de uma hidroxila superficial em condições de pressão e temperatura ambiente é lábil, pois a frequência de estiramento O-H é influenciada não apenas

pela coordenação dos átomos envolvidos, mas também pela presença de ligações de hidrogênio, prótons e água [51,54].

Adicionalmente, a vibração ν O-H para um determinado tipo de hidroxila pode variar em função do plano cristalino e da fase da alumina. Devido a isso, há controvérsias na literatura com relação as frequências de estiramento das hidroxilas superficiais nas aluminas e há uma faixa de vibração ampla em que um determinado tipo de hidroxila pode ser encontrado (ver Tabela 2).

Um dos casos que retratam a variabilidade nas frequências de estiramento é a banda em 3700 cm^{-1} , observada nos três espectros. Alguns trabalhos atribuíram essa banda a hidroxilas coordenadas triplamente, enquanto outros atribuíram a hidroxilas coordenadas duplamente, e em alguns casos, coordenadas a cátions Al_{IV} em vez de Al_{VI} (ver Tabela 2, item 2.4.2.1).

Neste trabalho, a banda em 3700 cm^{-1} é atribuída a hidroxilas coordenadas duplamente a sítios Al_{VI} ($\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2-\text{OH}^0$). Uma vez que este tipo de hidroxila não tem carga residual, ela deve permanecer na forma isolada e vibrar em uma frequência ν O-H alta (dentro da faixa investigada).

Na superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ também deveriam existir hidroxilas do tipo $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^1-\text{OH}^{-0,5}$, $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^1-\text{OH}_2^{+0,5}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^3-\text{OH}^{+0,5}$ (e eventualmente $\text{Al}_{\text{IV}}-\mu^1-\text{OH}^{-0,25}$ e $\text{Al}_{\text{IV}}-\mu^1-\text{OH}_2^{+0,75}$). Entretanto, hidroxilas com carga residual associam-se umas às outras por ligações de hidrogênio, e tem suas bandas ν O-H características deslocadas para a região abaixo de 3600 cm^{-1} [73]. Por isso não foram observadas bandas IR características destes tipos de hidroxilas. Além disso, para os sítios com dois prótons, ou seja, com água coordenada, ocorre o mesmo efeito.

Desta forma, as bandas entre 3650 e 3300 cm^{-1} são atribuídas às hidroxilas associadas e água adsorvida molecularmente e/ou fisicamente. A banda em 1625 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração *bending* de moléculas de água. A banda larga entre 1000 e 950 cm^{-1} é atribuída às ligações Al-O da estrutura cristalina da alumina. Existem também bandas de intensidade fraca na região de 1500 a 1400 cm^{-1} , atribuídas a impurezas, tais como CO , CO_2 e CO_3^{2-} [65].

4.1.7 Análise ^{27}Al e ^1H SSNMR

A alumina existe em diferentes fases, onde a coordenação dos cátions Al^{3+} varia, bem como a proporção relativa de cada um destes íons. Átomos de alumínio podem existir em diferentes estados de coordenação: tetraédrica (Al_{IV}), pentaédrica (Al_{V}) e octaédrica (Al_{VI}) nas aluminas. Devido às diferentes quantidades de átomos ligados aos núcleos Al^{3+} , a faixa de deslocamento químico (δ) ^{27}Al NMR característico de cada um destes sítios varia de $\delta=65$ a 80 ppm para Al_{IV} , de $\delta=30$ a 40 ppm para Al_{V} e de $\delta=0$ a 15 ppm para Al_{VI} [37,39,72,82–84].

Os espectros ^{27}Al NMR das três aluminas analisadas (Figura 44 (a)) apresentaram um único pico em 15 ppm, o qual pode ser associado a átomos de alumínio com coordenação octaédrica (Al_{VI}). Assim, é confirmada a natureza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndon) das amostras de alumina, a qual é composta exclusivamente por sítios octaédricos. Tais resultados também sugerem a ausência de cátions metálicos Al_{IV} e Al_{V} .

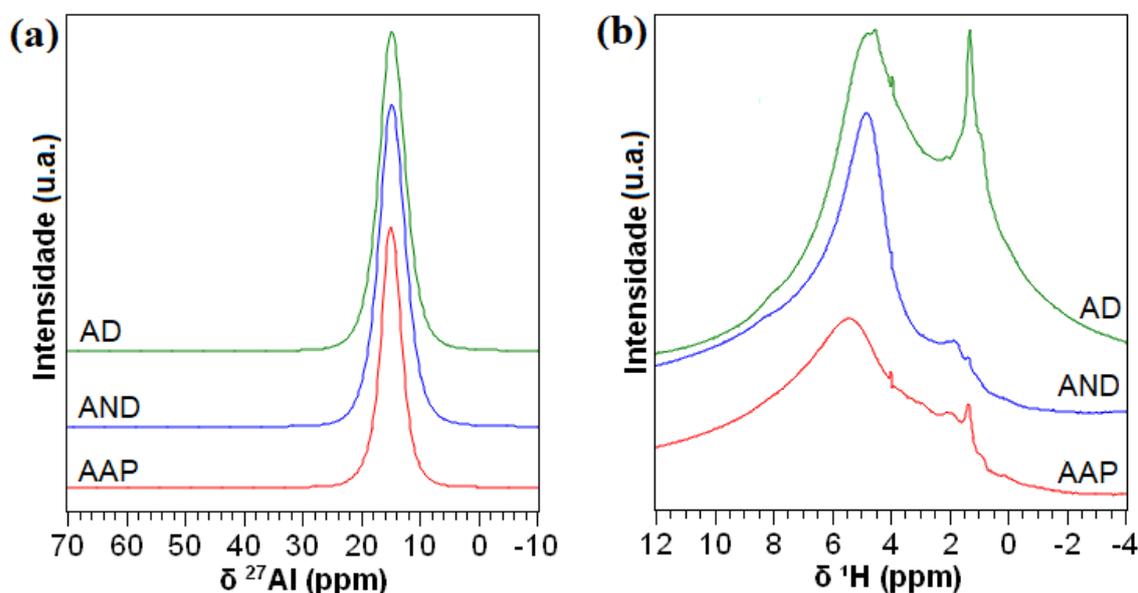


Figura 44: Espectros SSNMR de AND, AD e AAP: (a) ^{27}Al e (b) ^1H .

A superfície de uma partícula de alumina apresenta diferentes tipos de hidroxilas. As características físico-químicas de cada um desses sítios superficiais são influenciadas pela coordenação do grupo OH e pela coordenação dos átomos Al^{3+} envolvidos. Dessa forma, a faixa de deslocamento químico (δ) ^1H NMR característico das hidroxilas superficiais varia dentro de

uma faixa estreita, sendo $\delta = -1,3$ a $0,5$ ppm para $\text{Al}-\mu^1\text{-OH}$, $\delta = 0,8$ a $2,8$ para $\text{Al}-\mu^2\text{-OH}$ e $\delta = 2,5$ a $4,3$ ppm para $\text{Al}-\mu^3\text{-OH}$ [37,39,72,82–84].

Os espectros ^1H NMR das três amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 44 (b)) apresentaram picos amplos e intensos centrados em $4,8$ ppm (AND), $5,1$ ppm (AD) e $5,4$ ppm (AAP). Picos localizados na faixa de deslocamento químico (δ) acima de 4 ppm são atribuídos a moléculas de água adsorvidas e/ou hidroxilas superficiais da alumina associadas por ligações de hidrogênio [37,39,72,82–84].

Também foi observado um pico intenso em $1,3$ ppm para AD, o qual aparece apenas como um ombro nas outras duas amostras. De acordo com a literatura [37,39,72,82–84] (ver Tabela 4), o sinal em $1,3$ ppm é característico de prótons de hidroxilas coordenadas duplamente ($\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2\text{-OH}$) na superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nas três amostras há um ombro em $0,8$ ppm que poderia ser atribuído a hidroxilas coordenadas individualmente ($\text{Al}-\mu^1\text{-OH}$) e outro ombro em $1,8\text{-}1,9$ ppm, o qual também poderia ser atribuído a hidroxilas $\text{Al}-\mu^2\text{-OH}$ [37,39,72,82–84]. Entretanto, há possibilidade de que estas hidroxilas estejam coordenadas à íons Al_{IV} em vez de Al_{VI} . Portanto, seria necessário a utilização de outra técnica de análise complementar para atribuir com rigor a estrutura de tais sítios.

A existência de cátions Al_{IV} não foi detectada nas análises ^{27}Al NMR. No entanto, uma vez que átomos superficiais geralmente são insaturados, alguns cátions superficiais Al_{IV} poderiam existir, e portanto, justificariam a existência de sítios $\text{Al}_{\text{IV}}-\mu^1\text{-OH}$. Entretanto, se a quantidade destes sítios Al_{IV} for pequena, seu sinal característico é insignificante com relação ao sinal de Al_{VI} , e seria necessário utilizar técnicas de análise mais sensíveis (polarização cruzada $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$) para identificar tais sítios [26,37,40,56,80,142].

A atribuição da coordenação de hidroxilas superficiais por meio dos deslocamentos químicos de prótons em análises ^1H SSNMR nem sempre é possível. Diferenciar a coordenação

dos cátions envolvidos é ainda mais complexo, pois nem sempre há resolução suficiente dos sinais para realizar este tipo de caracterização.

Os resultados demonstram que o processo de limpeza por meio da diálise combinada causou uma reconstrução superficial das partículas. Uma vez que os sítios superficiais ocupados pelas impurezas se tornaram disponíveis para adsorver N_2 , o resultado dessa reconstrução foi um aumento na área superficial específica das partículas de $\alpha-Al_2O_3$ após a diálise.

A correlação entre os resultados de titulação potenciométrica, DRIFTS e 1H SSNMR demonstra que a superfície da alumina é heterogênea e possui sítios com reatividades diferentes. Os sítios coordenados duplamente são os sítios predominantes na superfície da $\alpha-Al_2O_3$, mas também existem sítios coordenados individualmente e triplamente. No entanto, a identificação e caracterização de tais sítios superficiais requer a utilização de diferentes técnicas de análise que se complementam umas às outras.

4.2 Caracterização dos Taninos

4.2.1 Determinação do pK_a dos Taninos

A partir dos resultados de titulação potenciométrica dos taninos (Figura 45), foi possível determinar o valor de pH correspondente ao pK_a de cada molécula. Todos os taninos apresentaram um intervalo de valores de pH onde ocorreu protonação, com pontos de equivalência (PE) manifestados nas derivadas primeiras das curvas de titulação potenciométrica.

De acordo com a literatura, os valores de pK_a de grupos fenólicos em compostos aromáticos ocorreria em valores de pH acima de 8 (ver Anexo II). No entanto, essa propriedade é influenciada pela quantidade e posição dos grupos OH no anel aromático. Grupos OH próximos aumentam a densidade eletrônica do grupo OH vizinho, favorecendo sua dissociação [20].

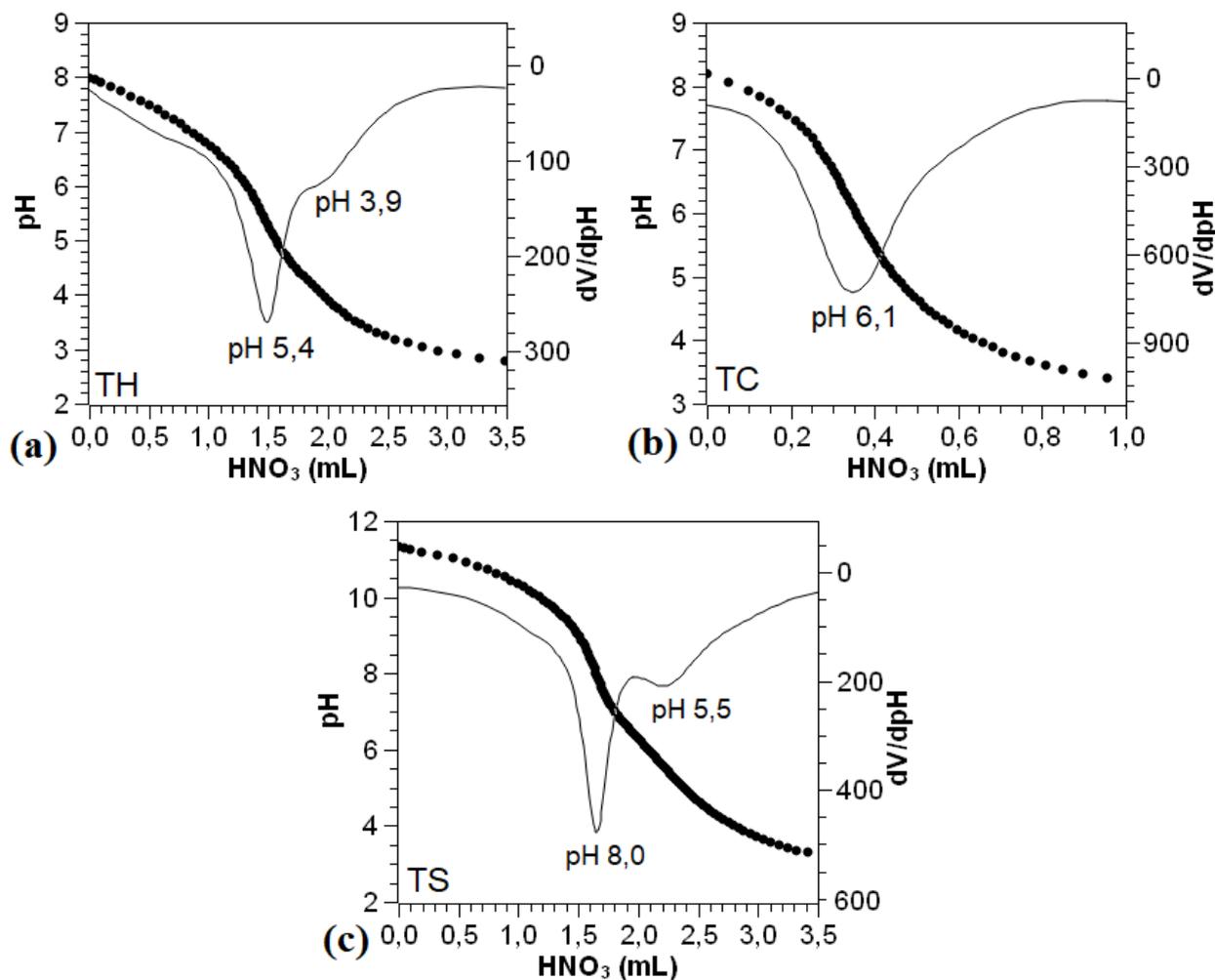


Figura 45: Curvas de titulação potenciométrica e derivadas primeiras de (a) TH, (b) TC e (c) TS.

Devido à variedade química e estérica de grupos funcionais vizinhos e às interações eletrostáticas nesses compostos fenólicos, pode existir uma faixa de constantes de formação e constantes de acidez [141].

Por isso, o TH e o TC demonstram valores de pK_a abaixo daqueles esperados para moléculas fenólicas mais simples. Para o TH há um segundo PE, menos significativo, em $pH=3,9$. Esse outro valor de pK_a pode corresponder à dissociação de grupos OH próximos à carbonila. O grupo $C=O$ contribui ainda mais para o aumento da densidade eletrônica local, favorecendo à desprotonação de hidroxilas nas proximidades.

Também foi identificado um segundo PE para o TS em $pH=5,5$, o qual pode corresponder à ionização dos grupos sulfônicos (SO_3H). Os grupos sulfônicos têm caráter mais

ácido e ionizam em valores de pH inferiores aos grupos OH, conforme demonstrado para outras moléculas aromáticas sulfônicas no Anexo II. Entretanto, este valor foi superior àquele esperado para tais grupos, o que pode ser consequência da estrutura complexa dessas moléculas.

4.2.2 Análise ATR

Os taninos foram analisados por ATR com o objetivo de identificar os grupos funcionais característicos de suas estruturas. Os espectros são apresentados na Figura 46 e as atribuições das bandas identificadas são detalhadas na Tabela 10.

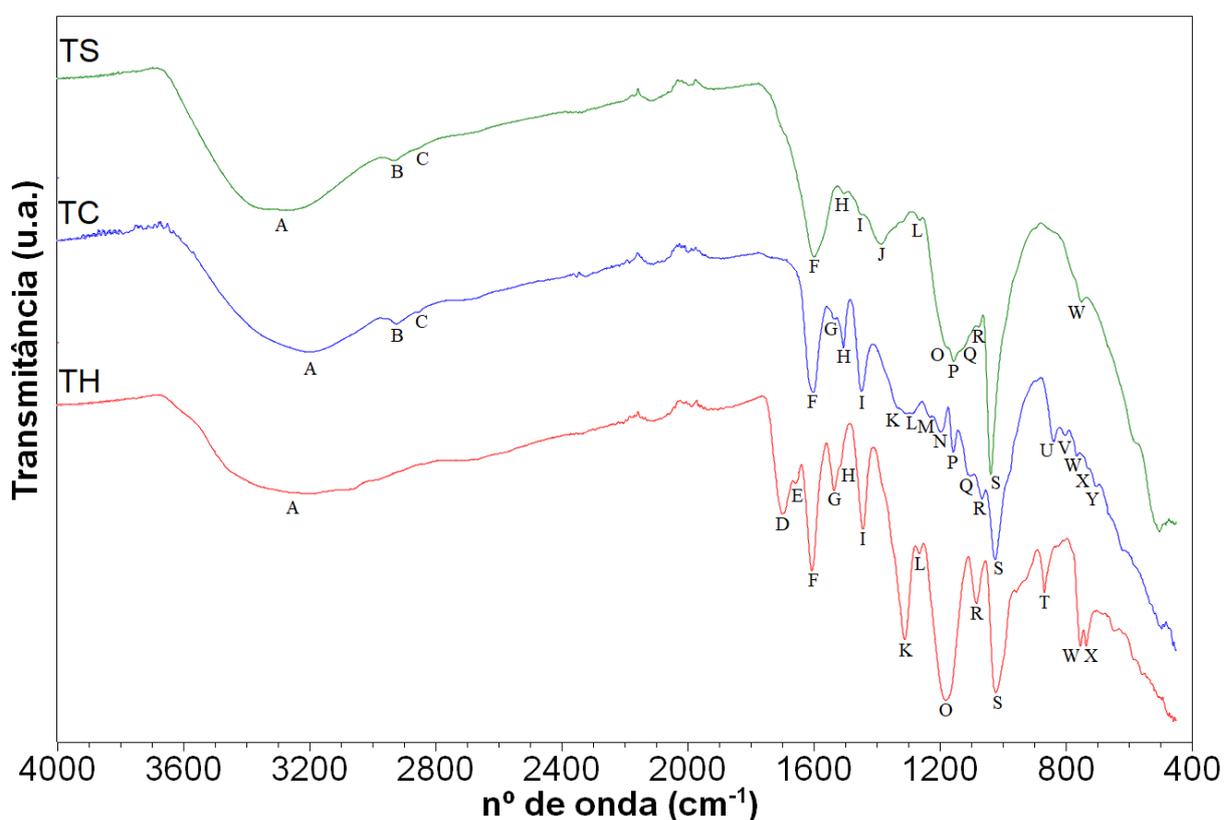


Figura 46: Espectros ATR de TS, TC e TH.

Para os três taninos, a banda ampla entre 3600 e 3000 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento das hidroxilas ($\nu\text{O-H}$) presentes na estrutura. Devido às interações de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas, os estiramentos dos grupos OH não resultam em bandas bem definidas, mas sim em uma banda ampla centrada em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$.

As bandas fracas entre 3000 e 2800 cm^{-1} são características do estiramento de ligações C-H ($\nu\text{C-H}$) e são observadas em 2928 e 2853 cm^{-1} para o TC e em 2932 e 2854 cm^{-1} para o TS.

No espectro do TH, a banda em 1700 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da carbonila ($\nu\text{C=O}$) dos ésteres aromáticos, característicos desta classe de taninos. A banda em 1660 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de carbonilas ligadas por hidrogênio. A banda em 1700 cm^{-1} não é observada no TC e no TS, pois esta classe de taninos não possui grupos C=O na sua estrutura.

As vibrações atribuídas aos anéis aromáticos ($\nu\text{C=C-C}$) estão localizadas entre 1615 e 1450 cm^{-1} . As bandas em 1608, 1537 e 1516 cm^{-1} no espectro do TH e as bandas em 1600, 1535 e 1507 cm^{-1} no espectro do TC são atribuídas aos estiramentos de ligações C=C dos anéis aromáticos. As bandas em 1535 e 1537 cm^{-1} são características do estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos em que um carbono está ligado a um OH, identificando grupos fenólicos.

Deformação de ligações C-C de grupos fenólicos ocorre entre 1500 e 1400 cm^{-1} . A banda próxima a 1450 cm^{-1} carece de consenso para sua caracterização, a qual costuma ser atribuída à $\nu\text{C-C}$ [114] ou $\delta\text{C-H}$ nos anéis aromáticos [143]. No entanto, a banda em 1450 cm^{-1} também pode ser atribuída a $\nu\text{C-O}$ no grupo fenólico [144].

Bandas entre 1400 e 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de C-O. As bandas em 1330-1300 e 1100-1030 cm^{-1} são características de éster aromático ($\nu\text{C-O}$) de taninos hidrolisáveis: a banda em 1312 cm^{-1} resulta de $\nu\text{C-O}$ do anel gálico central, a banda fraca em 1265 cm^{-1} é característica de $\nu\text{C-O}$ do ácido gálico, e a banda em 1180 cm^{-1} é relacionada à vibração $\nu\text{C-O}$ do oxigênio ligado ao anel aromático.

No espectro do TC, as bandas entre 1350 e 1250 cm^{-1} são sobrepostas e pouco definidas. É sugerido que as bandas em 1336, 1300 e 1284 cm^{-1} originam de ligações C-O nos grupos fenólicos do anel-B. Já, a banda em 1230 cm^{-1} pode ter sua origem devido ao estiramento da ligação C-O no anel heterocíclico.

No espectro do TS, a banda em 1387 cm^{-1} é uma das bandas que possivelmente caracteriza o grupo SO_3H . Esta banda poderia ser atribuída ao estiramento da ligação $\text{S}=\text{O}$, uma vez que não é observada no espectro dos outros dois taninos. A literatura [144] sugere que a banda muito fraca em 1265 cm^{-1} é característica da ligação $\text{C}-\text{O}$ dos grupos fenólicos no anel-B. Entretanto, a região entre 1265 e 1150 cm^{-1} também pode possuir bandas que caracterizam o estiramento de $\text{S}-\text{O}$ em grupos sulfônicos [145–147].

Vibrações de deformação no plano de ligações $\text{C}-\text{H}$ ($\delta\text{C}-\text{H}$) podem ocorrer entre 1225 e 950 cm^{-1} . Entretanto, na região de 1215 - 1195 e 1045 - 1025 cm^{-1} também existem bandas atribuídas a $\nu\text{C}-\text{O}$. É mais provável que as bandas 1200 - 1025 cm^{-1} no espectro do TH resultem de $\nu\text{C}-\text{O}$ em vez de $\delta\text{C}-\text{H}$, pois estes últimos grupos estão em menor quantidade e contribuem menos para a intensidade da banda. As bandas em 1085 e 1025 cm^{-1} podem ser atribuídas à ligação $\text{C}-\text{O}$ de fenóis e $\text{C}-\text{O}$ de éter cíclico, respectivamente.

As bandas em 1178 , 1157 , 1105 e 1067 cm^{-1} no espectro do TC e as bandas em 1180 , 1157 , 1100 e 1076 cm^{-1} no espectro do TS podem ser características de ligações $\text{C}-\text{O}$ fenólicas em ambos os anéis A e B. As bandas em 1196 e 1025 cm^{-1} no espectro do TC são atribuídas ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ em éteres cíclicos (anel gálico; anel-C). No espectro do TS, as bandas entre 1200 e 1100 cm^{-1} são sobrepostas e menos definidas.

As bandas que caracterizam o estiramento de $\text{S}-\text{O}$ ($\nu\text{S}-\text{O}$) em grupos sulfônicos geralmente ocorrem entre 1060 e 1025 cm^{-1} . Alguns trabalhos identificaram bandas em 1050 cm^{-1} [147], 1043 cm^{-1} [146], 1040 cm^{-1} [147], 1032 cm^{-1} [148] e 1028 cm^{-1} [145,147]. Por isso, as bandas em 1076 e 1038 cm^{-1} do TS também poderiam ter contribuição dos grupos sulfônicos. Entretanto, uma vez que sua contribuição deve ser menor, suas vibrações poderiam ser sobrepostas pelas vibrações referentes às ligações $\text{C}-\text{O}$ nesta região.

Bandas entre 950 e 600 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular fora do plano de grupos $\text{C}-\text{H}$ ($\delta\text{C}-\text{H}$) nos anéis aromáticos. As bandas em 880 , 755 e 735 cm^{-1} no espectro do TH

são características de anéis aromáticos trissubstituídos por OH. Para o TC, essa região é pouco definida, mas foi possível identificar bandas em 837, 801, 763, 732 e 705 cm^{-1} . Para o TS foi possível identificar uma banda em 752 cm^{-1} , provável de anéis aromáticos trissubstituídos [144].

Tabela 10: Bandas identificadas nos espectros ATR dos taninos e respectivas atribuições.

	Atribuição	$\tilde{\nu}$		
		TH	TC	TS
A	$\nu\text{OH}\dots\text{OH}$	3300	3300	3300
B	$\nu\text{C-H}$	-	2928	2932
C	$\nu\text{C-H}$	-	2853	2854
D	$\nu\text{C=O}$ éster	1700	-	-
E	$\nu\text{C=O}$ ligado por H	1660	-	-
F	$\nu\text{C=C}$ aromático	1608	1600	1600
G	$\nu\text{C=C}$ aromático ligado a OH	1537	1535	-
H	$\nu\text{C=C}$ aromático	1516	1507	1505
	$\nu\text{C-O}$ fenólico			
I	$\delta\text{C-H}$	1445	1448	1450
	$\nu\text{C-C}$			
J	$\nu\text{S=O}$ de SO_3H	-		1387
K	$\nu\text{C-O}$ anel gálico com OH	1312	1313	-
L	$\nu\text{C-O}$ éster aromático	1265	1285	1265
M	$\nu\text{C-O}$ anel galoil	-	1230	-
N	$\nu\text{C-O}$ anel galoil	-	1196	-
	$\nu\text{C-O}$ éster aromático TH			
O	$\nu\text{C-O}$ éter cíclico galoil ^{TC}	1180	-	1180
	$\nu\text{S=O}$ de SO_3H ^{TS}			
	$\nu\text{S-OH}$ de SO_3H ^{TS}			
P	$\nu\text{C-O}$ anel aromático A/B	-	1157	1157
Q	$\nu\text{C-O}$ éter cíclico galoil	-	1105	1100
	$\nu\text{C-O}$ fenólico			
R	$\nu\text{C-O}$ éter cíclico galoil	1085	1067	1076
	$\nu\text{S-OH}$ de SO_3H ^{TS}			
	$\nu\text{C-O}$ éter cíclico galoil			
S	$\nu\text{S=O}$ de SO_3H ^{TS}	1025	1025	1038
	$\nu\text{S-OH}$ de SO_3H ^{TS}			
T	$\delta_{\text{FP}}\text{C-H}$ aromático	879		-
U	$\delta_{\text{FP}}\text{C-H}$ aromático	-	837	-
V	$\delta_{\text{FP}}\text{C-H}$ aromático	-	801	-
W	$\delta_{\text{FP}}\text{C-H}$ aromático	755	763	752
X	$\delta_{\text{FP}}\text{C-H}$ aromático	735	732	-
Y	$\delta_{\text{FP}}\text{C-H}$ aromático	-	705	-

$\tilde{\nu}$: n° de onda (cm^{-1}), ν : estiramento, δ : deformação angular, δ_{FP} : deformação angular fora do plano, AT [20,114,115,127,129,143,144,149,150], TW [20,114,115,127,129,130,143,144,149,150], TM [144–148]

4.2.3 Análise ^{13}C SSNMR

Os três taninos utilizados foram analisados por ^{13}C SSNMR, cujos espectros são apresentados na Figura 47. As atribuições para os deslocamentos químicos (δ) ^{13}C identificados são detalhadas na Tabela 11 com base nas unidades de referência D-glucose, ácido gálico e flavan-3-ol exibidas na Figura 48.

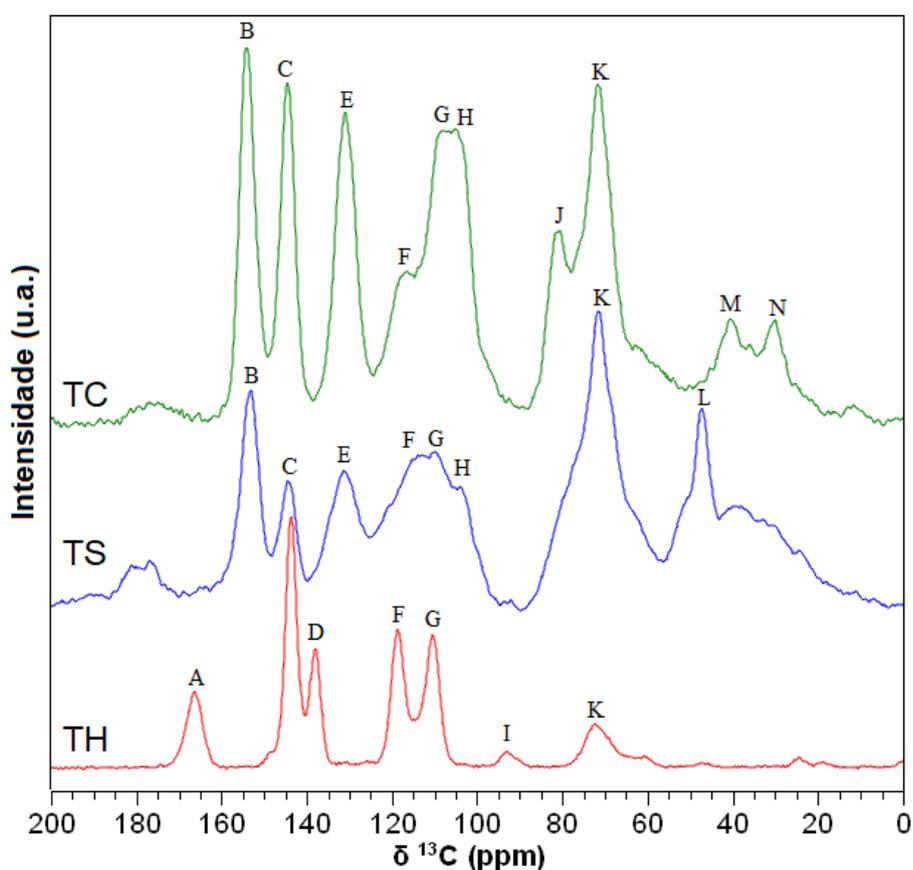


Figura 47: Espectros ^{13}C SSNMR de TH, TC e TS.

Os picos em 181 e 177 ppm no espectro do TS resultam de impurezas na amostra. O pico em 166 ppm no espectro do TH é atribuído à carbonos de grupos carboxílicos (COOH), e, portanto, referente ao carbono C7.

Deslocamentos químicos entre 160 e 100 ppm são atribuídos a carbonos sp^2 (com uma ligação dupla). Os sinais em 154, 145 e 138 ppm são atribuídos a carbonos ligados a dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio ($\text{C}=\text{CCO}$).

Para o TC e o TS, o pico em 154 ppm pode ser atribuído a C8a, C3, C5 e C7 no anel A, enquanto o pico em 145 ppm pode ser atribuído a C3', C4' e C5' no anel B. Para o TH, os picos em 145 ppm é atribuído aos carbonos fenólicos C3 e C5, enquanto o pico em 138 ppm é atribuído ao carbono fenólico C4.

O pico em 131 ppm para o TC e o TS é atribuído a carbonos ligados a outros três átomos de carbono ($C=CC_2$), referente aos carbonos C1' do anel B. Para o TH, os picos em 118 e 110 ppm também são atribuídos a carbonos ligados a outros três carbonos, onde o primeiro se refere aos carbonos aromáticos C2 e C6, e o segundo ao carbono aromático C1.

O pico amplo e pouco definido em 116 ppm nos espectros de ambos TC e TS é atribuído a carbonos ligados a outros dois carbonos ($C-CH=C$) do anel B (C2', C5', C6'). Para o TS, o pico em 110 ppm se refere ao carbono C8, o qual liga à outra unidade flavan-3-ol.

No espectro do TC, o pico amplo centrado em 106 ppm também é atribuído aos carbonos ligados a outros três átomos de carbono ($C=CC_2$), sendo que este é o carbono que faz a ligação com a unidade de repetição (C6 e C8).

Deslocamentos químicos abaixo de 100 ppm são atribuídos a carbonos com configuração sp^3 (apenas ligações simples). O pico em 93 ppm no espectro do TH é atribuído aos carbonos anoméricos do anel D-glucose (C8, C9 e C12). No espectro do TC, o pico em 81 ppm é atribuído a carbonos ligados a outros dois átomos de carbono e um de oxigênio (R_2CHO) do anel C em configuração trans (C_{2trans}).

Os picos em 72 ppm são atribuídos a carbonos ligados a dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio (R_2CHO): para o TH é atribuído a C11 do anel D-glucose; para o TC e o TS é atribuído a carbonos do anel C em configuração cis (C_{2cis} e C_{3cis}).

O pico em 46 ppm presente apenas no espectro do TS é atribuído a carbonos ligados a dois átomos de carbono e um átomo de enxofre (R_2CHS) no anel B (C4- SO_3H).

O pico em 40 ppm é atribuído a carbonos terciários (R_3CH) do anel C ($C4_{\text{interno}}$, ligado à unidade de repetição). O pico em 30 ppm é atribuído a carbonos secundários (R_2CH_2) do anel C ($C4_{\text{terminal}}$). Ombros localizados abaixo de 25 ppm são devido a impurezas.

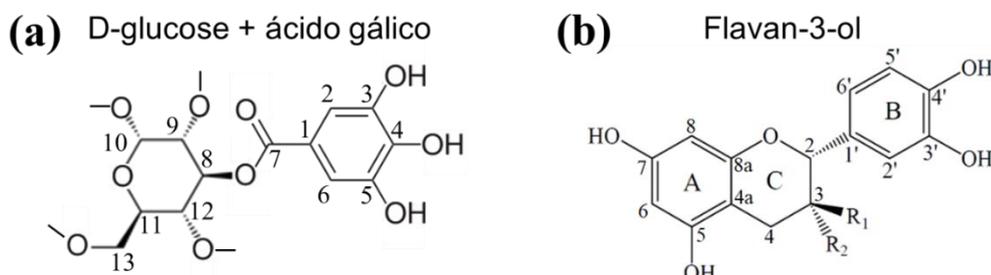


Figura 48: Unidades de repetição para as atribuições dos deslocamentos químicos ^{13}C NMR: (a) D-glucose + ácido gálico (TH) e (b) flavan-3-ol (TC e TS).

Tabela 11: Deslocamentos químicos (δ) identificados nos espectros ^{13}C NMR dos taninos.

Atribuição	TH		TC		TS	
	δ	Posição	δ	Posição	δ	Posição
A	166	C7	-	-	-	-
B	-	-	154	C8a, C3, C5, C7	154	C8a, C3, C5, C7
C	144	C3, C5	145	C3', C4', C5'	145	C3', C4', C5'
D	138	C4	-	-	-	-
E	-	-	131	C1'	131	C1'
F	118	C1	116	C2', C5', C6'	114	C2', C5', C6'
G	110	C2, C6	110	C8 (C4-C8)	112	C8 (C4-C8)
H	-	-	106	C6 (C4-C6)	106	C6 (C4-C6)
I	93	C8, C9, C12	-	-	-	-
J	-	-	81	C2 _{trans}	-	-
K	72	C11	72	C2 _{cis} , C3 _{cis}	72	C2 _{cis} , C3 _{cis}
L	-	-	-	-	46	C4-SO ₃ H
M	-	-	40	C4 _{interno}	38	C4 _{interno}
N	-	-	30	C4 _{terminal}	30	C4 _{terminal}

δ : deslocamento químico ^{13}C (ppm), TH [151,152], TC [123,153–157], TS [123,153–157].

4.3 Efeito da Adição dos Taninos nas Suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.3.1 Variações no pH

A presença dos taninos modificou o pH das soluções aquosas e das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 49 (a) e (b)), pois alterou a concentração de espécies H_3O^+ no líquido.

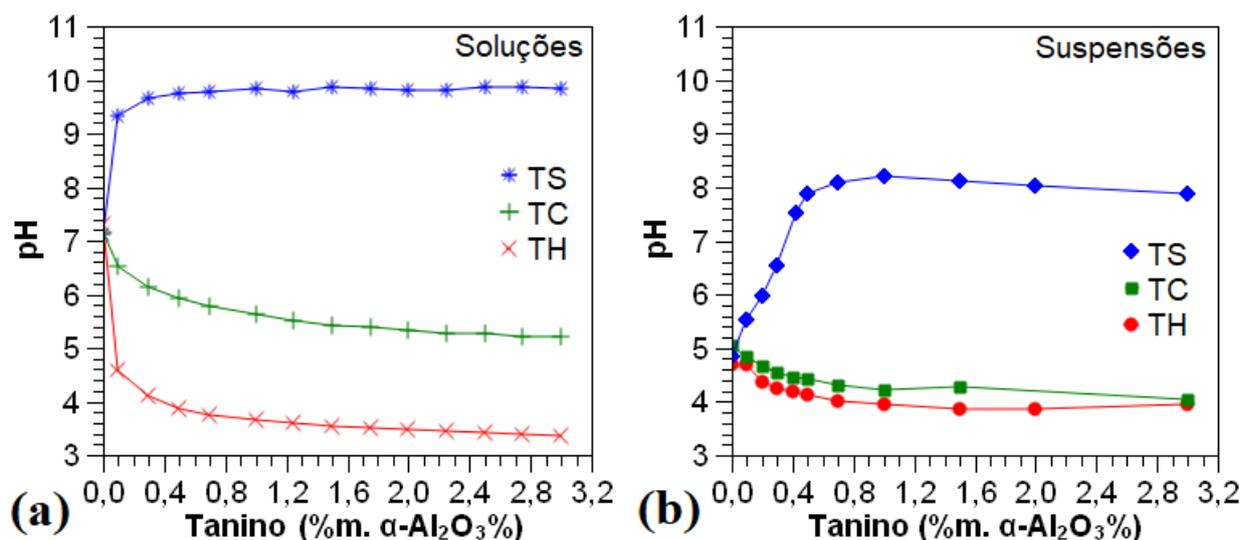


Figura 49: Variação do pH em função do teor de tanino para: (a) soluções aquosas e (b) suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD).

Os taninos TH e TC são considerados ácidos fracos, onde as hidroxilas da estrutura desprotonam em meio aquoso e liberam H_3O^+ . Como consequência, ocorre diminuição no pH. O comportamento foi semelhante para ambos, onde o pH das soluções e suspensões diminuiu gradualmente até 0,7-1,0 %m. A partir destes teores ocorreram apenas ligeiras flutuações e os dados experimentais demonstraram tendência de estabilização nos valores de pH.

As suspensões de alumina sem taninos apresentaram pH 4,7-5,1. A adição de TH e TC diminuiu o pH das suspensões e a partir de 1,0 %m., os valores de pH de ambas as suspensões demonstrou tendência de estabilização. Os valores de pH mínimos das suspensões foram 3,9 para 1,5 %m. de TH e 4,1 para 3,0 %m. de TC.

Apesar das soluções de TH e TC apresentarem uma diferença média de 1,5 unidades de pH, as suspensões correspondentes apresentaram valores semelhantes e intermediários entre aqueles das soluções. Isso demonstra que ocorreu um equilíbrio de cargas, o qual foi influenciado também pela superfície da alumina.

A adição de TS, por outro lado, proporcionou um aumento acentuado no pH de ambas as soluções e suspensões. Conforme demonstrado pela literatura [136], os taninos condensados possuem a tendência para se tornarem estáveis em meio alcalino, em torno de pH 10, com

melhoria de algumas propriedades. Uma vez que o extrato de acácia foi modificado com tal objetivo, o comportamento observado para o TS na Figura 49 é explicado por tais características.

Nas soluções de TS, o pH aumentou até teores de 0,3-0,5 %m., com estabilização em torno de pH 10. Nas suspensões, o pH também aumentou progressivamente até 0,5-0,7 %m. de TS. A variação do pH para teores maiores demonstrou tendência de estabilização, onde o valor máximo atingido foi pH 8,2 para a suspensão com 1,0 %m. de TS. Este valor de pH é próximo ao ponto isoelétrico da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ determinado experimentalmente ($\text{pH}_{\text{IEP}}=8,4-8,9$).

O pH das suspensões de TS foi cerca de 1,9 unidades de pH menor que aquele das soluções correspondentes. Se o TS provoca o aumento do pH, isso é um indicativo do aumento relativo de espécies OH^- no líquido. Uma vez que no início da adsorção a superfície da alumina está carregada positivamente, com excesso de H_3O^+ , estes seriam “removidos” pelos íons OH^- em solução. Como consequência, a taxa de variação no pH da suspensão é menor quando comparado àquela da solução.

O comportamento observado demonstra que ocorreu um equilíbrio ácido-base, onde os valores de pH resultantes foram influenciados não apenas pela molécula de TS, mas também pela superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nomeadamente pela concentração de prótons superficiais. De maneira global, a variação observada nos valores de pH das suspensões seguiu a tendência de variação dos valores de pH das soluções.

4.3.1.1 Influência da Força Iônica no pH das Suspensões

A Figura 50 apresenta as curvas de variação do pH das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) em função do teor de TH (a) e TS (b) com diferentes concentrações de NaCl. A influência da força iônica não foi investigada para o TC, pois este tanino demonstrou um efeito semelhante ao TH. Para o TS, foi investigado apenas uma concentração de NaCl, pois o efeito deste sal foi pouco significativo em comparação ao TH.

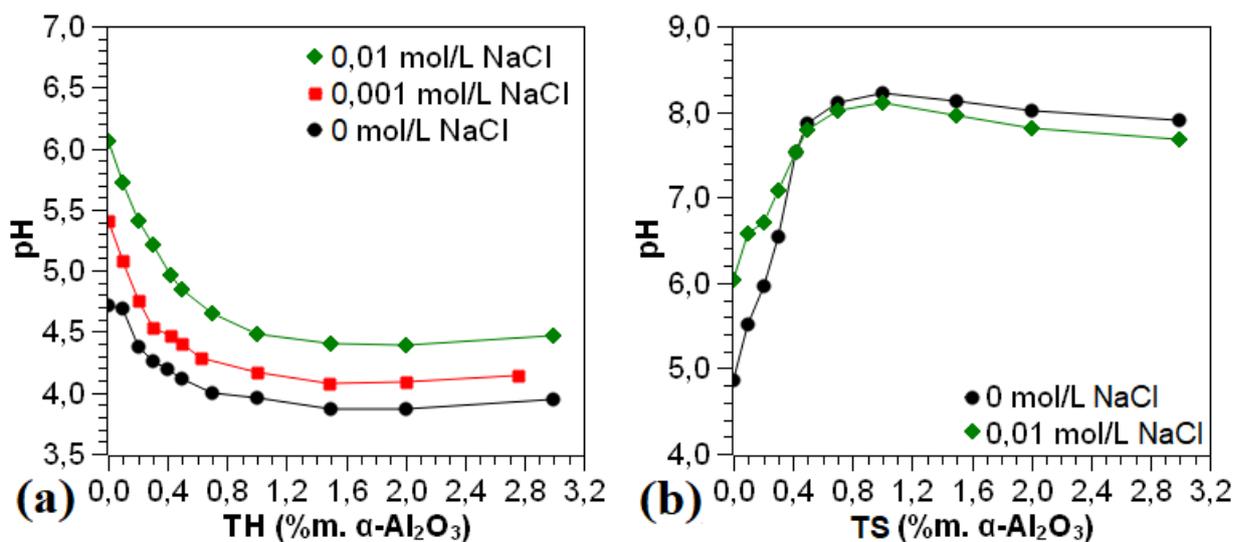


Figura 50: Influência da força iônica na variação do pH de suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em função do teor de (a) TH e (b) TS.

Quando um sal, como o NaCl, é dissolvido em meio aquoso, ocorre dissociação em íons Na^+ e Cl^- . Tais íons são considerados íons indiferentes, e, portanto, interferem muito pouco no pH do meio [4]. Entretanto, a presença de NaCl causou variação no pH das suspensões de alumina. Considerando um mesmo teor de TH, à medida que a concentração de NaCl aumentou, o valor de pH da suspensão correspondente também foi maior. Este comportamento ocorreu mesmo para a suspensão sem TH (0,0 %m.).

Para suspensões com até 0,4 %m. de TS, o pH foi maior na presença de NaCl quando comparado às suspensões sem NaCl. Para 0,4 %m. de TS, o pH de ambas as suspensões, com e sem NaCl, foi similar, indicando um estado de equilíbrio. A partir de 0,5 %m. de TS, o pH das suspensões na presença de NaCl foi ligeiramente inferior àquele das suspensões sem NaCl.

O efeito da presença do NaCl no pH das suspensões pode ser explicado pela teoria de Debye-Hückel [158]. Tal teoria afirma que a adição de um eletrólito a uma solução aquosa aumenta a força iônica do meio, e conseqüentemente, aumenta o coeficiente de atividade do íon H_3O^+ . Como resultado, ocorrem ligeiras alterações no pH do meio.

4.3.2 Efeito no Potencial Zeta das Suspensões

O efeito da adição dos taninos na carga elétrica superficial das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD), ou seja, na estabilidade das suspensões, foi avaliada por análises de potencial zeta, apresentadas na Figura 51 (b). Também são apresentadas as curvas referentes às soluções aquosas para os diferentes teores de taninos (Figura 51 (a)).

Os três taninos em solução demonstraram natureza elétrica negativa. As soluções de TS apresentam os valores de potencial zeta mais negativos, seguido pelo TH, e por último, o TC, com valores de estabilização em torno de -43, -25 e -22 mV, respectivamente.

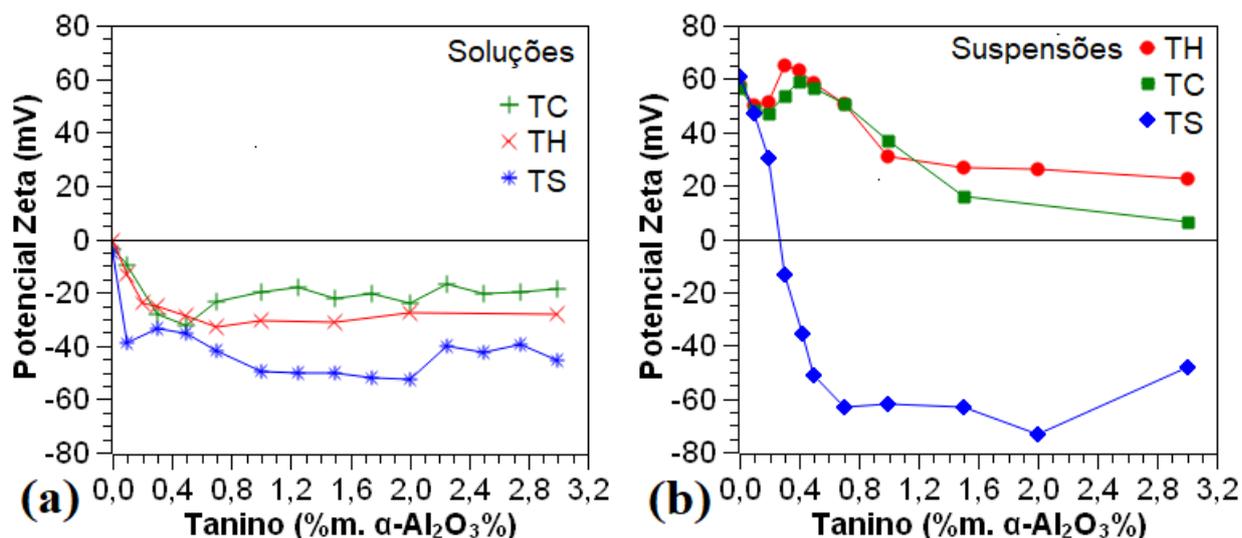


Figura 51: Variação do potencial zeta em função do teor de tanino para: (a) soluções aquosas e (b) suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Uma vez que pH do IEP da alumina (AD) é 8,8, as suspensões sem taninos possuíam partículas com caráter superficial elétrico positivo no intervalo de pH 4,7-5,1. Essas suspensões encontravam-se estabilizadas eletricamente, conforme identificado pelos valores de potencial zeta entre +56 e +61 mV. A adição de qualquer um dos três taninos diminuiu o caráter elétrico positivo das partículas, devido ao reequilíbrio de cargas entre a superfície, os taninos e o líquido.

A determinação do potencial zeta por espalhamento dinâmico de luz (DLS) mede a mobilidade eletroforética da camada difusa da dupla camada elétrica (EDL). Essa medida por DLS é baseada no modelo de Helmholtz-Smoluchowski, cuja principal premissa é que as

partículas não são condutoras, e que a condutividade elétrica é conduzida apenas pelo líquido [159]. Entretanto, para forças iônicas baixas, há uma contribuição significativa da condutividade elétrica da camada difusa das partículas, o que as torna condutoras [159]. Nessas condições ocorrem desvios nos valores de potencial zeta obtidos.

Para as suspensões com TH e TC, com teores de 0,1 e 0,2 %m., ocorreu ligeira diminuição no potencial zeta (ζ). Entretanto, esse comportamento ocorreu devido às limitações da técnica utilizada. Para essas amostras, as partículas apresentaram caráter condutor, uma vez que os valores de condutividade elétrica das suspensões foram superiores àqueles dos líquidos sobrenadantes correspondentes (resultados apresentados no Anexo III).

Para teores de 0,3 e 0,5 %m. de TH e TC, ocorreu ligeiro aumento nos valores de potencial zeta, encontrando-se ainda na região de alta estabilidade elétrica entre +55 e +65 mV. O potencial zeta máximo ocorreu na condição em que a condutividade elétrica das partículas foi igual àquela do líquido (ponto de isocondutividade) e corresponde ao início da compressão da camada difusa [159]. Com a adição de teores crescentes de taninos, a magnitude do potencial zeta diminuiu progressivamente e demonstrou tendência para atingir o equilíbrio em uma região de baixa estabilidade coloidal (abaixo de +30 mV).

Os resultados dos valores de potencial zeta das suspensões com TH e TC seguem o modelo de O'Brien [160], o qual considera a contribuição da condutividade elétrica das partículas e do líquido. Na suspensão de partículas de alumina dialisadas, sem taninos, o líquido tem poucos íons e, portanto, condutividade elétrica baixa. A superfície das partículas, por sua vez, tem elevada carga elétrica, e, portanto, EDL espessa, o que dificulta a mobilidade da partícula e resulta em um potencial zeta elevado.

À medida que os taninos são adicionados, estes são adsorvidos e compensam parcialmente a carga positiva na superfície das partículas. Como resultado, o potencial zeta cai ligeiramente. À medida que a adsorção aumenta, a espessura da camada difusa diminui e a

movilidade eletroforética das partículas aumenta, atingindo um potencial zeta máximo. O aumento na quantidade de moléculas adsorvidas contribui ainda mais para a compressão da camada difusa e o potencial zeta diminui novamente até atingir o equilíbrio [159].

A diminuição do pH das suspensões com a adição de TH e TC implicaria que os prótons (H_3O^+) liberados pelas moléculas adsorveriam especificamente na superfície da partícula, deixando-a com um caráter mais positivo. Ao mesmo tempo, as hidroxilas desprotonadas nas moléculas adquiriram carga negativa (O^-), conforme indicado pelos seus valores de potencial zeta negativos (Figura 51 (a)). Assim, a adsorção dos taninos carregados negativamente na superfície da alumina carregada positivamente resultou em reequilíbrio de cargas no qual ocorreu diminuição na magnitude do potencial zeta das suspensões.

O TS demonstrou capacidade de inverter o sinal do potencial zeta das suspensões e deixá-las com caráter elétrico negativo. Com o aumento progressivo do teor de TS, o pH das suspensões se desloca para valores próximo ao PZC da alumina. Como resultado, o potencial superficial positivo teria sua magnitude de cargas reduzida até próximo de zero. No entanto, apesar da diminuição inicial nos valores de potencial zeta, ocorreu inversão da polaridade das cargas, fazendo com que a superfície da partícula apresentasse um potencial elétrico negativo. A adsorção contínua de TS aumentou progressivamente o caráter elétrico negativo das partículas e atingiu um valor de equilíbrio próximo à -65 mV.

O comportamento resultante da adsorção do TS foi consequência dos grupos fenólicos desprotonados e grupos sulfônicos das moléculas, os quais proporcionaram elevada densidade de cargas negativas (Figura 51 (a)). Devido a isso, o potencial zeta das suspensões atingiu valores negativos tão altos quanto aqueles das soluções. Além disso, o teor de TS no qual não houve mais alterações significativas nos valores de potencial zeta, é até mesmo superior para as suspensões quando comparadas com as soluções dos taninos.

Portanto, a carga elétrica superficial das partículas é resultado da contribuição das moléculas de TS adsorvidas somadas à contribuição elétrica dos sítios superficiais negativos da alumina. Este efeito é característico de um mecanismo eletroestérico de estabilização coloidal.

4.3.2.1 Influência da Força Iônica no Potencial Zeta das Suspensões

Os gráficos da Figura 52 apresentam as curvas de variação de potencial zeta (ζ) das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) em função do teor de TH (a) e TS (b) em diferentes concentrações de NaCl. A influência da força iônica não foi investigada para o TC, pois este demonstrou comportamento semelhante ao TH. Para o TS, foi investigado apenas uma concentração de NaCl, pois seu efeito foi pouco significativo em comparação ao TH.

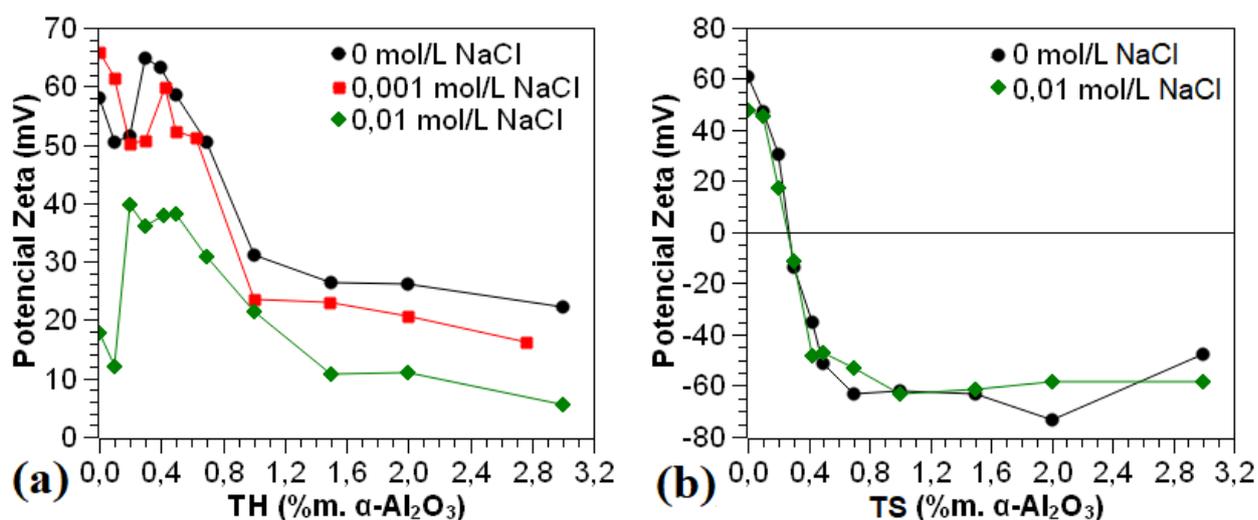


Figura 52: Influência da força iônica na variação do potencial zeta das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em função do teor de (a) TH e (b) TS.

Para as suspensões com TH, Figura 52 (a), a tendência dos valores de potencial zeta das amostras com 0,001 mol/L de NaCl apresentou comportamento semelhante àquele das amostras sem NaCl, com valores de potencial zeta ligeiramente inferiores. As suspensões demonstraram estabilidade até 0,7 %m. de TH com valores de potencial zeta entre +75 e +50 mV. Para teores acima de 0,7 %m., a magnitude do potencial zeta reduziu acentuadamente, atingindo o equilíbrio em uma região de estabilidade baixa, entre +25 e +20 mV.

As suspensões com 0,01 mol/L NaCl apresentaram valores de potencial zeta inferiores às suspensões com forças iônicas de 0 e 0,001 mol/L NaCl. A estabilidade das suspensões com até 0,7 %m. de TH foi parcial, com valores de potencial zeta entre +40 e +30 mV. Porém, acima de 1,0 %m., as suspensões se tornaram instáveis, apresentando $\zeta < +15$ mV.

A adição de NaCl afetou significativamente o potencial zeta das suspensões de α -Al₂O₃ (AD) com TH. Esse efeito foi observado porque os íons Na⁺ e Cl⁻ foram atraídos para próximo da superfície da partícula. Esse fenômeno causou a compressão e neutralização (*screening*) da EDL da partícula e da carga elétrica do tanino adsorvido [161]. Consequentemente, ocorreu diminuição na magnitude do potencial zeta das suspensões, mesmo para as suspensões sem TH.

Para as suspensões com TS, Figura 52 (b), a adição de 0,01 mol/L NaCl praticamente não interferiu na magnitude do potencial zeta e, assim, na estabilidade. As moléculas de TS possuem adicionalmente grupos SO₃H em sua estrutura, os quais proporcionam maior densidade de cargas elétricas negativas. Devido a tais características, os efeitos de compressão da EDL e neutralização de carga pelos íons Na⁺ e Cl⁻ em solução podem ser considerados desprezíveis.

Portanto, suspensões de alumina com TH apresentaram estabilidade parcial, a qual foi dependente da força iônica do meio e do teor de tanino adsorvido. Por outro lado, suspensões de alumina com TS foram pouco afetadas pela presença de íons monovalentes e apresentaram estabilidade, independente da força iônica do meio para os teores de TS investigados.

4.4 Interações entre Taninos e a Superfície das Partículas

Quando a luz atravessa um meio, sua velocidade muda devido à interação com a matéria. O índice de refração é uma propriedade que quantifica esse fenômeno e é descrito como uma relação entre a velocidade da luz no vácuo (300.000 km/s) e a velocidade da luz em um determinado meio:

$$\text{índice de refração} = \frac{\text{velocidade da luz no vácuo}}{\text{velocidade da luz no meio}}$$

O índice de refração de um líquido, por sua vez, é afetado pela concentração e tipo de espécies em solução, tais como íons e moléculas. Esse efeito pode ser observado na Figura 53, onde são apresentados os valores de índice de refração dos líquidos sobrenadantes das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) com diferentes teores de TH, TC e TS.

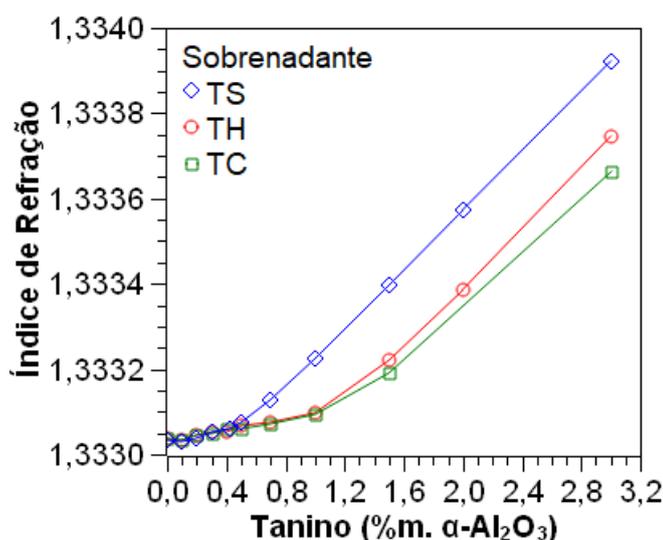


Figura 53: Variação do índice de refração dos líquidos sobrenadantes das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de TH, TC e TS.

São observadas duas taxas distintas de variação do índice de refração do líquido sobrenadante das amostras. Para teores adicionados até 0,5 %m. de tanino, o índice de refração aumentou discretamente e há sobreposição para as curvas de TH, TC e TS. A partir de teores de 0,5 %m., os valores de índice de refração para o líquido sobrenadante das amostras com TS aumentou acentuadamente. Para as amostras com TH e TC, este comportamento só é observado a partir de 1,0 %m.

A mudança na inclinação das curvas e o aumento acentuado nos valores de índice de refração são consequência do aumento na quantidade de moléculas no líquido e, portanto, de moléculas que não foram adsorvidas pelas partículas. Assim, até cerca de 0,5 %m., pode-se

afirmar que praticamente todo TS adicionado foi adsorvido pelas partículas. Já, para o TH e o TC, este teor foi de 1,0 %m.

As curvas de calibração para cada tanino e as equações das retas correspondentes (Anexo IV) foram obtidas a partir dos resultados de índice de refração das soluções de referência (descritas no item 3.1.6). Desta forma, utilizando os resultados de índice de refração dos líquidos sobrenadantes das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de TH, TC e TS (Figura 53), foi possível determinar a concentração de tanino residual e assim, construir as curvas de adsorção.

Dos modelos de adsorção apresentados no item 2.5.1, todas as curvas foram melhor ajustadas matematicamente ao modelo de Sips, cujas constantes obtidas são apresentadas na Tabela 12. A curva de adsorção do TH também se ajustou bem ao modelo de Redlich-Petterson.

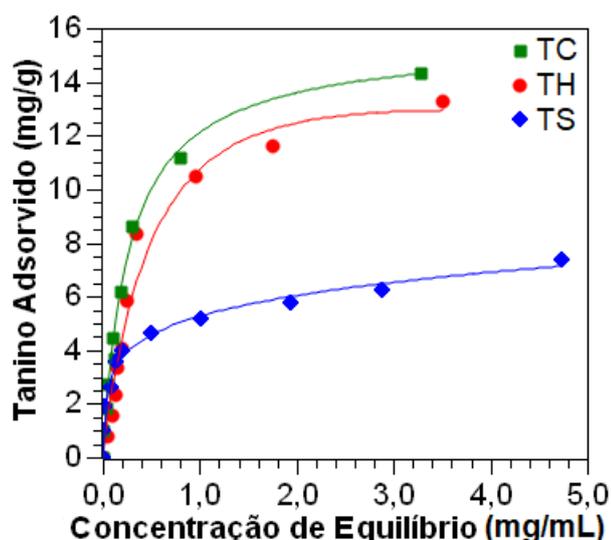


Figura 54: Curvas de adsorção dos taninos em partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas são os ajustes matemáticos ao modelo de adsorção de Sips.

De acordo com o ajuste realizado a partir do modelo de Sips, a quantidade máxima de TH adsorvido (Γ_m) nas partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) foi 12,47 mg/g, enquanto a quantidade máxima de TC adsorvido foi 15,49 mg/g. Para o TS, o ajuste pelo modelo de Sips indicou que adsorção máxima foi de 7,39 mg/g. Sendo assim, as partículas de alumina demonstraram maior capacidade para adsorver TC, seguido pelo TH e por último TS.

Uma vez que a adsorção de TH e TC ocorreu em condições de pH ácido (3,5-5,0), as moléculas estavam parcialmente desprotonadas e assim moderadamente carregadas. Nessas condições, havia pouca repulsão entre as moléculas, com regiões neutras (OH) e carregadas negativamente (O^-). A superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD), por sua vez, estava altamente carregada positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$). À medida que as moléculas moderadamente carregadas foram sendo adsorvidas, praticamente não existiu uma barreira elétrica que impedisse a adsorção de mais moléculas de TH e TC [30]. Este mecanismo de adsorção é representado na Figura 55.

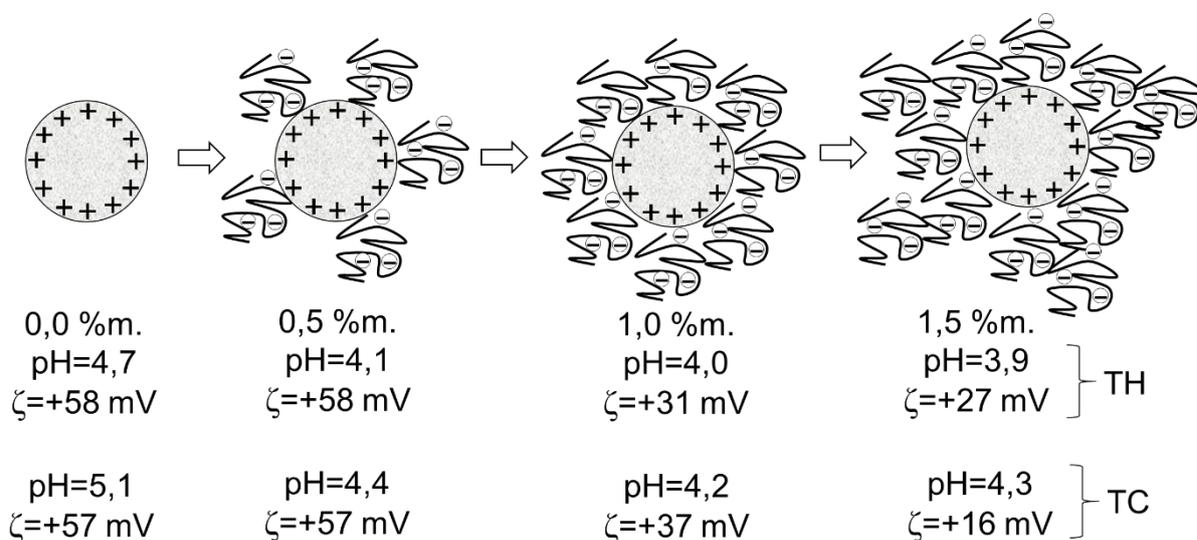


Figura 55: Adsorção de moléculas de TH e TC na superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A adsorção do TS provocou o aumento no pH das suspensões até atingir um valor próximo a pH 8. Para este valor de pH, as moléculas encontram-se predominantemente desprotonadas e com alta densidade de cargas negativas devido à presença dos grupos sulfônicos no tanino, onde a repulsão elétrica entre as moléculas é dominante. Nessa condição, a superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mesmo próximo ao PZC ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 8$), possui sítios com cargas positivas e negativas não compensadas eletricamente.

As moléculas de TS carregadas negativamente foram atraídas para os sítios superficiais da alumina carregados positivamente. À medida que as moléculas foram sendo adsorvidas, uma camada estérica carregada negativamente foi sendo construída na superfície da alumina, criando uma barreira elétrica [30]. Como consequência, essa barreira eletroestérica impediu que mais

moléculas pudessem ser adsorvidas, o que limitou a adsorção de TS a teores mais baixos que o TH e o TC. O mecanismo de adsorção do TS é representado na Figura 56.

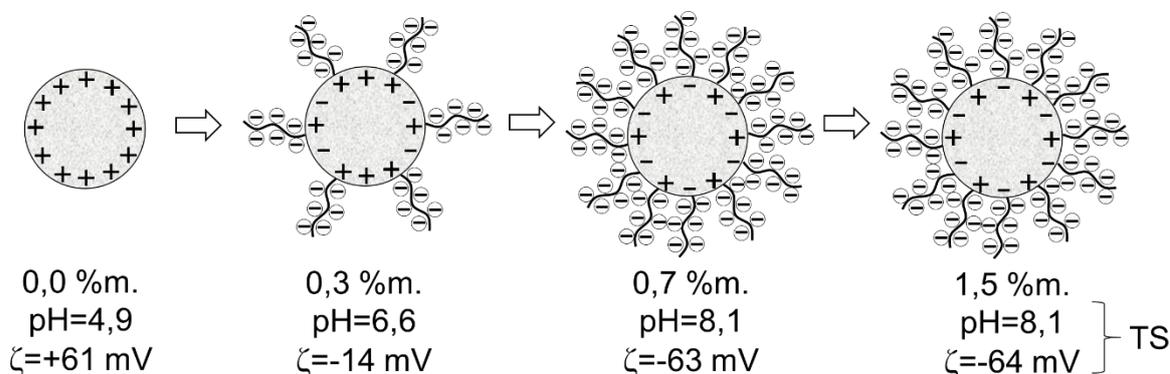


Figura 56: Adsorção de moléculas de TS na superfície de α -Al₂O₃.

Quanto maior o nível de carga elétrica na molécula adsorvente, menor é a quantidade máxima adsorvida na superfície. Nessas condições, pequenas quantidades de moléculas altamente carregadas compensam a carga da superfície e impedem a aproximação de mais moléculas para serem adsorvidas [162].

Alguns trabalho na literatura [163–165] observaram um comportamento semelhante para diferentes tipos de moléculas sulfonadas. Para teores baixos, as moléculas são adsorvidas na superfície sem interação com outras moléculas. O aumento acentuado da adsorção indica que esta ocorre por meio de interações eletrostáticas com a superfície carregada positivamente. Devido à neutralização da superfície por moléculas carregadas negativamente, há uma diminuição significativa do potencial superficial com o aumento da adsorção.

À medida que a adsorção prossegue, há um aumento na densidade de carga negativa e ocorre inversão de sinal. A redução na taxa de adsorção e estabilização da quantidade adsorvida pode ser atribuída a repulsão elétrica crescente após a inversão de carga, proporcionada pelas moléculas adsorvidas. Após a inversão de carga, o potencial negativo mantém-se constante e pode-se considerar que foi atingido o recobrimento completo [163–166].

4.4.1 Influência da Força Iônica na Capacidade de Adsorção dos Taninos

A influência da força iônica sobre a capacidade de adsorção não foi investigada para o TC, pois este tanino demonstrou um efeito semelhante ao TH. Para o TS, foi investigado apenas uma concentração de NaCl, pois seu efeito foi pouco significativo em comparação ao TH. Todas as curvas de adsorção foram melhor ajustadas ao modelo de Sips, conforme Figura 57, cujas constantes obtidas são apresentadas na Tabela 12.

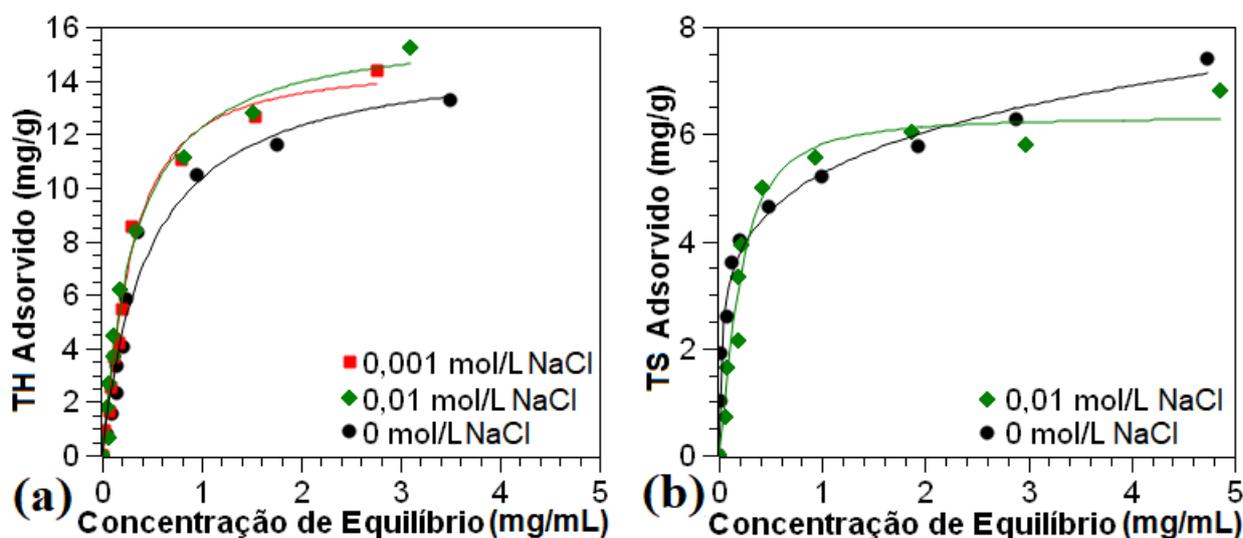


Figura 57: Influência da força iônica na capacidade de adsorção de (a) TH e (b) TS em partículas de α -Al₂O₃. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas são os ajustes matemáticos ao modelo de adsorção de Sips.

A presença de NaCl, mesmo em sua concentração mais baixa, possibilitou a adsorção de quantidades ligeiramente maiores de TH na superfície das partículas de α -Al₂O₃ (AD). De acordo com os ajustes ao modelo de Sips, o aumento na força iônica resultou em quantidades máximas adsorvidas de 14,60 mg/g e 15,97 mg/g para 0,001 mol/L e 0,01 mol/L, respectivamente. Na ausência de NaCl, a adsorção máxima (Γ_m) foi 12,47 mg/g.

O aumento na quantidade máxima adsorvida de TH pode ter sido causado pelo efeito de neutralização de carga (*screening*) proporcionada pelos íons monovalentes adicionados [161]. Por consequência, tal efeito diminui a repulsão elétrica entre as moléculas de TH, a qual já era baixa, permitindo que mais moléculas se aproximassem para adsorver na superfície.

No caso do TS, para adições entre 0,7 e 1,5 %m., a presença de NaCl possibilitou a adsorção de quantidades ligeiramente superiores quando comparada às suspensões livres de sal. Entretanto, de acordo com o ajuste ao modelo de Sips, a adsorção máxima de TS foi 6,84 mg/g na presença de 0,01 mol/L de NaCl, enquanto que na ausência de NaCl, a adsorção máxima (Γ_m) foi 7,34 mg/g, ou seja, menos de 50 % da adsorção observada para TH.

Possivelmente, a diminuição na quantidade máxima adsorvida ocorreu pelo fato de que os íons Na^+ e Cl^- não causam efeito significativo na carga elétrica global das moléculas. Dessa forma, pode-se deduzir que persistiu uma forte carga elétrica negativa repulsiva, a qual é predominante e impediu a adsorção de mais moléculas.

Tabela 12: Constantes obtidas a partir do ajuste matemático ao modelo de adsorção de Sips para as curvas de adsorção de TH, TC e TS em partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tanino	NaCl (mol/L)	Γ_m (mg/g)	K_{LF} (mL/mg)	n	r^2
TH	0	12,47	10,48	0,55	0,986
TH	0,001	14,60	5,17	0,78	0,978
TH	0,01	15,97	3,28	0,95	0,952
TC	0	15,49	3,64	1,15	0,988
TS	0	7,34	8,39	1,57	0,985
TS	0,01	6,84	10,96	0,68	0,967

4.5 Efeito da Adsorção de Taninos na Dispersão das Partículas

Foi investigado o efeito da adsorção dos taninos no diâmetro médio hidrodinâmico (d_H) das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD), uma vez que essa propriedade pode ser um indicativo do estado de dispersão das partículas (Figura 58 (a)). Na Figura 58 (b) são apresentados os gráficos de potencial zeta (ζ) das mesmas amostras, com o objetivo de correlacionar o estado de dispersão com a magnitude do potencial superficial das partículas.

As forças interpartículas para cada região (A, B, C, D, E e F) nos gráficos da Figura 58 são representadas ilustrativamente na Figura 59. As forças repulsivas resultam em dispersão das partículas, enquanto as forças atrativas resultam em aglomeração das partículas.

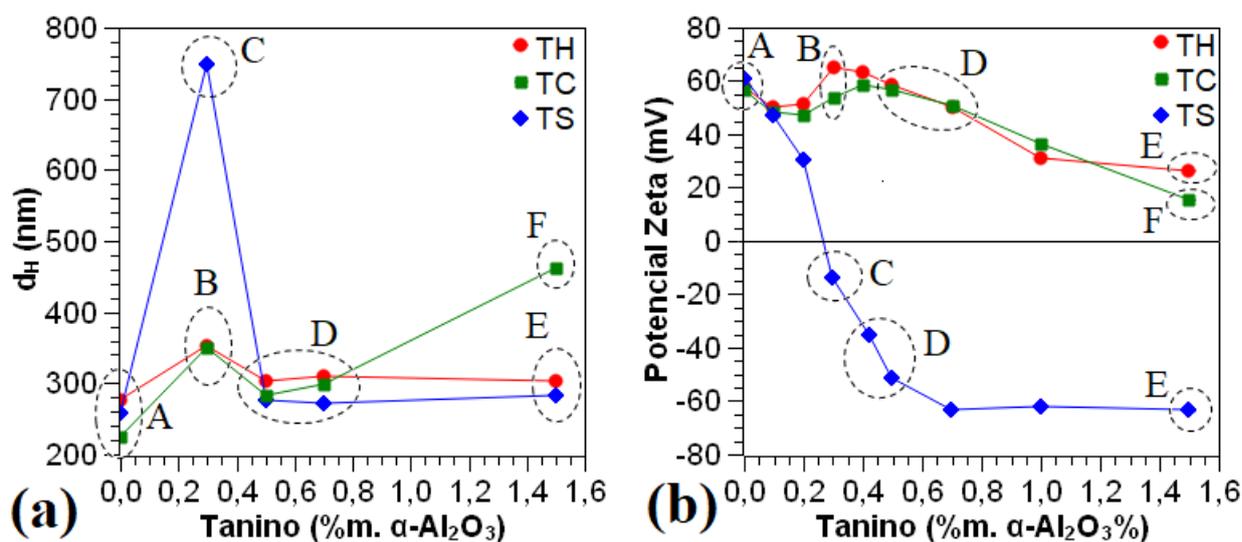


Figura 58: Variação do (a) diâmetro médio hidrodinâmico e do (b) potencial zeta de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de TH, TC e TS.

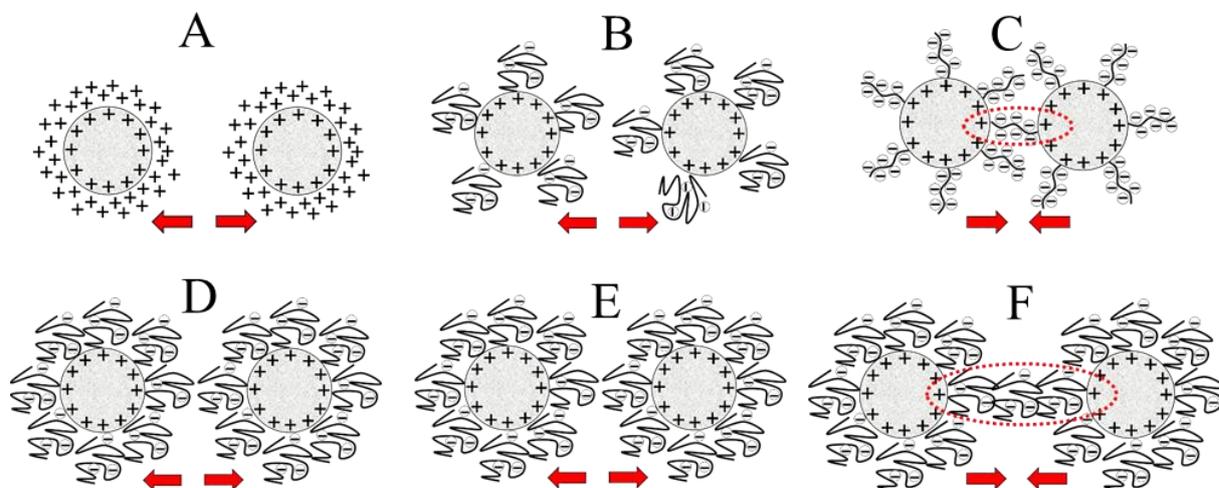


Figura 59: Forças interpartículas repulsivas (A, B, D e E) e atrativas (C e F) para cada região indicada por linhas tracejadas nos gráficos da Figura 58 (a) e (b). As forças repulsivas resultam em dispersão das partículas, enquanto as forças atrativas resultam em aglomeração das partículas.

O d_H das partículas sem qualquer tanino (A) variou entre 276 e 220 nm. As três amostras estavam em condições iniciais de estabilidade semelhantes: pH \sim 5 e ζ \sim +60 mV. As diferenças observadas estão dentro da faixa de incerteza experimental, uma vez que o d_H obtido através da técnica DLS é sensível a flutuações nas propriedades do meio líquido, tais como temperatura e força iônica.

A adição de 0,3 %m. de TH e TC (B) às suspensões não afetou a estabilidade das suspensões, o que foi evidenciado pelos valores de d_H obtidos semelhantes: $d_H=353$ nm e $\zeta=+55$ para TH e $d_H=350$ e $\zeta=+54$ mV para TC. Por outro lado, a adição de 0,3 %m. de TS (C) foi suficiente para causar desestabilização da suspensão, demonstrada pelo $d_H=748$ nm e $\zeta=-13$ mV.

Uma vez que as superfícies das partículas de alumina estavam parcialmente recobertas no teor de 0,3 %m. de TS, pode-se concluir que ocorreu formação de pontes entre moléculas e superfícies, o que resultou em aglomerados. O resultado foi um d_H aproximadamente 110 % maior do que aqueles medidos para 0,3 %m. de TH e TC.

Moléculas com grupos iônicos em sua estrutura adsorvem especificamente em superfícies carregadas eletricamente com cargas opostas e podem induzir à flocculação de partículas quando ocorre neutralização desta carga. Entretanto, com o aumento da adsorção, a conformação das moléculas na superfície se altera, a qual conduz à reestabilização e dispersão por meio de repulsão eletrostática [164]. Esses arranjos justificam o comportamento observado para as partículas recobertas com TS.

A adição de 0,5 %m. dos taninos resultou em $d_H=302$ nm para TH, $d_H=283$ nm para TC e $d_H=275$ nm para TS (D). Esses valores de d_H indicam boa dispersão das partículas como consequência da estabilidade das suspensões, as quais apresentaram valores de potencial zeta de +58, +57 e -51 mV para TH, TC e TS. Os valores de d_H ligeiramente diferentes devem-se às diferenças no tamanho ou conformação das moléculas adsorvidas.

A massa molar do TH é ~1700 g/mol [119,124], enquanto a massa molar média do TC varia de 600 a 1270 g/mol (dímeros, trímeros e tetrâmeros) [122,130]. O TS é um tanino derivado da mesma fonte que o TC, porém sulfonado. É descrito na literatura como um tanino de estruturas moleculares menores, limitadas a monômeros e dímeros, com massa molar entre 470 a 680 g/mol [122,138]. Além disso, o TS possui grupos sulfônicos na estrutura, os quais proporcionam boa dispersão devido à elevada repulsão elétrica.

A adição de 0,7 %m. de TH, TC e TS (D) resultou em partículas com valores de d_H semelhantes: 309, 298 e 272 nm, respectivamente. Nessas condições, a amostra com TS apresentou o maior valor de potencial zeta, $\zeta=-63$ mV, e a superfície das partículas já se encontrava completamente recoberta. Embora as amostras com TH e TC ainda não estivessem completamente recobertas, as suspensões apresentaram boa estabilidade: $\zeta=+50$ mV para TH e $\zeta=+51$ mV para TC. Ambos os fatores, alto recobrimento superficial e alto potencial elétrico superficial, contribuíram para a dispersão das partículas.

A amostra com 1,5 %m. de TS (E) apresentou um $d_H=284$ nm. O efeito combinado de impedimento estérico e elevada estabilidade ($\zeta=-63$ mV) manteve as partículas bem dispersas e evitou a formação de aglomerados. A suspensão com 1,5 %m. de TH (E), embora apresentasse repulsão elétrica menos significativa ($\zeta=+27$ mV), também manteve as partículas dispersas, conforme evidenciado pelo $d_H=304$ nm.

Entretanto, para 1,5 %m. de TC (F), a repulsão elétrica foi insuficiente ($\zeta=+16$ mV) para manutenção da estabilidade das suspensões. O efeito estérico do tanino adsorvido isoladamente garante apenas que as partículas mantenham uma distância de interação mínima quando em suspensão, mas não impedem sua aglomeração. Para este teor de TC, a superfície já estava completamente recoberta e, devido à pouca repulsão elétrica resultante, essas moléculas tenderiam a formar pontes e aglomerados ao colidirem. Moléculas adsorvidas em uma partícula podem interagir com as moléculas adsorvidas em outra partícula [167]; por isso, as partículas recobertas com 1,5 %m. de TC apresentaram $d_H=461$ nm.

4.5.1 Influência da Força Iônica no d_H das Partículas

A Figura 60 (a) e a Figura 60 (b) apresentam a variação do diâmetro médio hidrodinâmico (d_H) de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) em função do teor de TH e TS,

respectivamente, para diferentes concentrações de NaCl. A influência da força iônica não foi investigada para o TC, pois este tanino demonstrou efeito semelhante ao TH. Para o TS, foi investigado apenas uma concentração de NaCl, pois seu efeito foi pouco significativo.

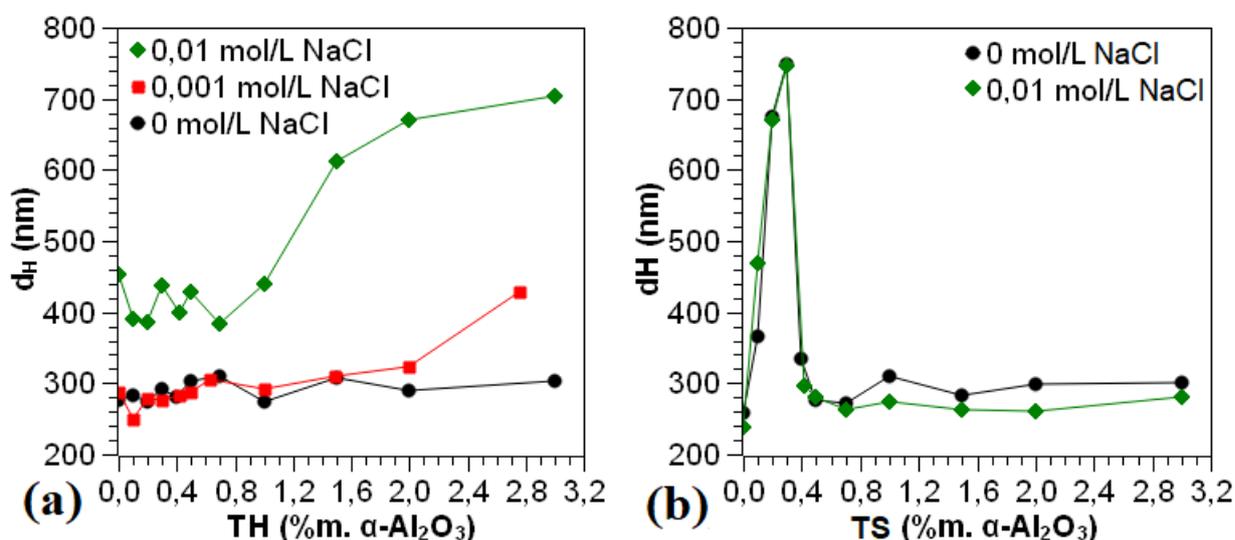


Figura 60: Influência da força iônica no diâmetro médio hidrodinâmico de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em função do teor de (a) TH e (b) TS.

A adição de 0,001 mol/L de NaCl diminuiu ligeiramente a estabilidade das suspensões com TH, em comparação às suspensões sem NaCl. As partículas se mantiveram dispersas em praticamente toda faixa de teores de TH, com valores de d_H entre 250 e 320 nm. Apenas para a amostra com 2,8 %m. de TH ocorreu a formação de aglomerados, com $d_H=428$ nm. Provavelmente, isso foi resultado do excesso de moléculas, e uma vez que a repulsão elétrica foi pouco significativa ($\zeta=+16$ mV), as moléculas podem ter formado pontes.

Na presença de 0,01 mol/L de NaCl, mesmo para teores abaixo de 0,7 %m. de TH, onde as suspensões poderiam ser consideradas razoavelmente estáveis, por apresentarem valores de potencial zeta entre +40 e +30 mV, foi observado o início da formação de aglomerados, com d_H entre 380 e 460 nm. Devido ao efeito de neutralização de carga e compressão da EDL, o nível de repulsão elétrica não foi suficiente para evitar a formação de pontes entre as partículas.

Para teores acima de 0,7 %m., à 0,01 mol/L NaCl, ocorreu a formação de aglomerados maiores, com valores de d_H entre 600 e 720 nm, uma vez que o nível de estabilidade foi muito

baixo (ζ entre +12 e +5 mV). A formação de aglomerados foi consequência do efeito de compressão da EDL e neutralização de carga (*screening*) proporcionada pelos contraíons, devido à alta força iônica do meio [161]. O impedimento estérico apenas não foi suficiente para manter as partículas dispersas.

No caso das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com TS, uma vez que a adição de NaCl não interferiu na carga elétrica superficial (ζ), sua presença praticamente não interferiu no d_H e na dispersão das partículas. A formação de aglomerados de partículas ocorreu apenas para amostras cujas superfícies estavam parcialmente recobertas e cuja estabilidade das suspensões foi baixa, tanto na presença como na ausência de NaCl.

Foi necessário aproximadamente 0,5 a 0,7 %m. de TS para recobrir a superfície das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD). Com 0,1 %m. de TS, a estabilidade da suspensão ainda foi alta, com $\zeta=+45$ mV. Entretanto, na presença de 0,01 mol/L de NaCl, o $d_H=470$ nm sugere que alguns aglomerados começaram a se formar.

Para amostras com 0,2 e 0,3 %m. de TS, as superfícies se encontravam parcialmente recobertas e a estabilidade foi muito baixa, com valores de potencial zeta entre +30 e -15 mV. Portanto, ocorreu formação de aglomerados, conforme evidenciado pelos valores de d_H entre 660 e 760 nm, tanto na presença como na ausência de NaCl. Para estas condições, pontes se formaram entre regiões carregadas positivamente na superfície da alumina e regiões carregadas negativamente no TS [167].

Tanto na ausência como na presença de NaCl, para 0,4 %m. de TS já foi observado estabilidade suficiente, com valores de ζ entre -35 e -48 mV, para manter as partículas dispersas, resultando em valores de d_H entre 290 e 390 nm. Acima de 0,4 %m. de TS, as superfícies estavam completamente recobertas, a repulsão elétrica foi elevada, ζ entre -50 e -70 mV, e assim, a dispersão das partículas foi eficiente, resultando em valores de d_H entre 270 e 310 nm.

4.6 Identificação das Interações Alumina-Tanino

As partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recobertas com TH, TC e TS foram analisadas por DRIFTS com o objetivo de identificar as interações que ocorrem entre a superfície da alumina e as moléculas de taninos. Nessas análises foram utilizadas as próprias partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não recobertas como *background*, pois assim as bandas características da alumina são subtraídas do espectro resultante.

4.6.1 Partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) Recobertas com TH

A Figura 61 apresenta o espectro ATR do TH e o espectro DRIFTS da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recobertas com TH. A atribuição das bandas é detalhada na Tabela 13. Abaixo de 1200 cm^{-1} , devido à presença da banda larga e ampla da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nessa região, a identificação das bandas é prejudicada pelos efeitos de ruído de *background*.

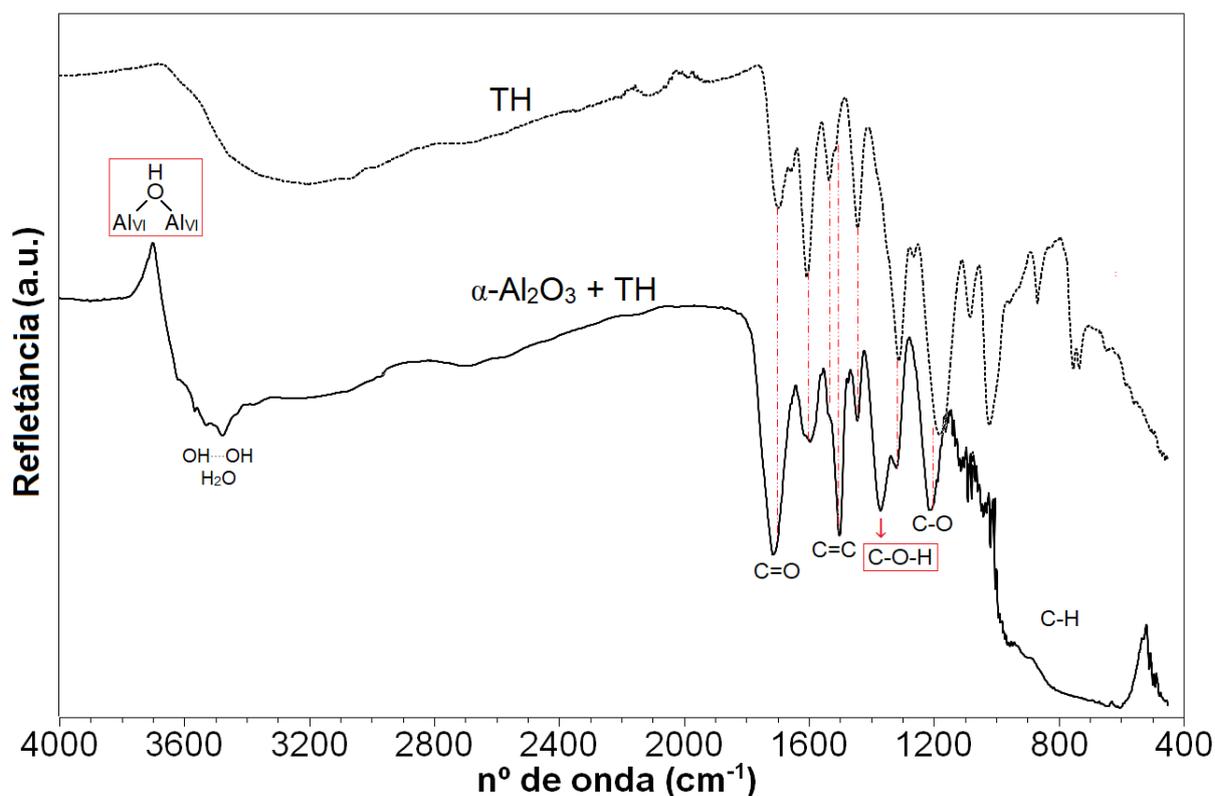


Figura 61: Espectros ATR do TH e DRIFTS da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recoberta TH.

No espectro da α -Al₂O₃ recoberta com TH há uma banda ampla entre 3600 e 3000 cm⁻¹, resultante de hidroxilas ligadas por hidrogênio (ν O-H...H). O espectro foi semelhante àquele do TH, com algumas bandas já atribuídas, tais como aquelas características de ν C=C dos anéis aromáticos (1605, 1535 e 1505 cm⁻¹). O TH possui grupos carboxílicos e ésteres em sua estrutura, por isso o espectro da alumina recoberta também apresentou bandas características de ν C=O (1710 cm⁻¹) e ν C-O (1325 e 1215 cm⁻¹).

Após a adsorção na α -Al₂O₃, surgiu uma banda em 1370 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída à vibrações que são combinações de estiramento e deformação de grupos C-O-H (ν + δ C-O-H) [143,149,150,168]. Essa banda possivelmente caracteriza a interação entre a superfície da alumina e o TH. Ainda, surgiu uma banda inversa em 3700 cm⁻¹, atribuída ao estiramento de hidroxilas coordenadas duplamente (ν Al_{VI}- μ ²-OH) na superfície da α -Al₂O₃ [65]. Uma vez que o *background* da análise foi α -Al₂O₃ não recoberta, essa banda inversa indica que este é o sítio superficial da α -Al₂O₃ no qual ocorreu a adsorção do TH.

4.6.2 Partículas de α -Al₂O₃ (AD) Recobertas com TC

A Figura 62 apresenta o espectro ATR do TC e o espectro DRIFTS da α -Al₂O₃ (AD) recoberta com TC. A atribuição das bandas identificadas é detalhada na Tabela 13.

O espectro da α -Al₂O₃ recoberta com TC também apresentou a banda ampla entre 3600 e 3000 cm⁻¹ devido às hidroxilas ligadas por hidrogênio (ν OH...H) e as bandas características do anéis aromáticos (ν C=C) em 1615 e 1510 cm⁻¹. O TC não deveria ter grupos C=O em sua estrutura, portanto, a banda em 1705 cm⁻¹ (ν C=O) após a adsorção na alumina pode ser consequência da formação de estruturas tipo quinonas, devido à desprotonação dos grupos fenólicos do TC [126,128].

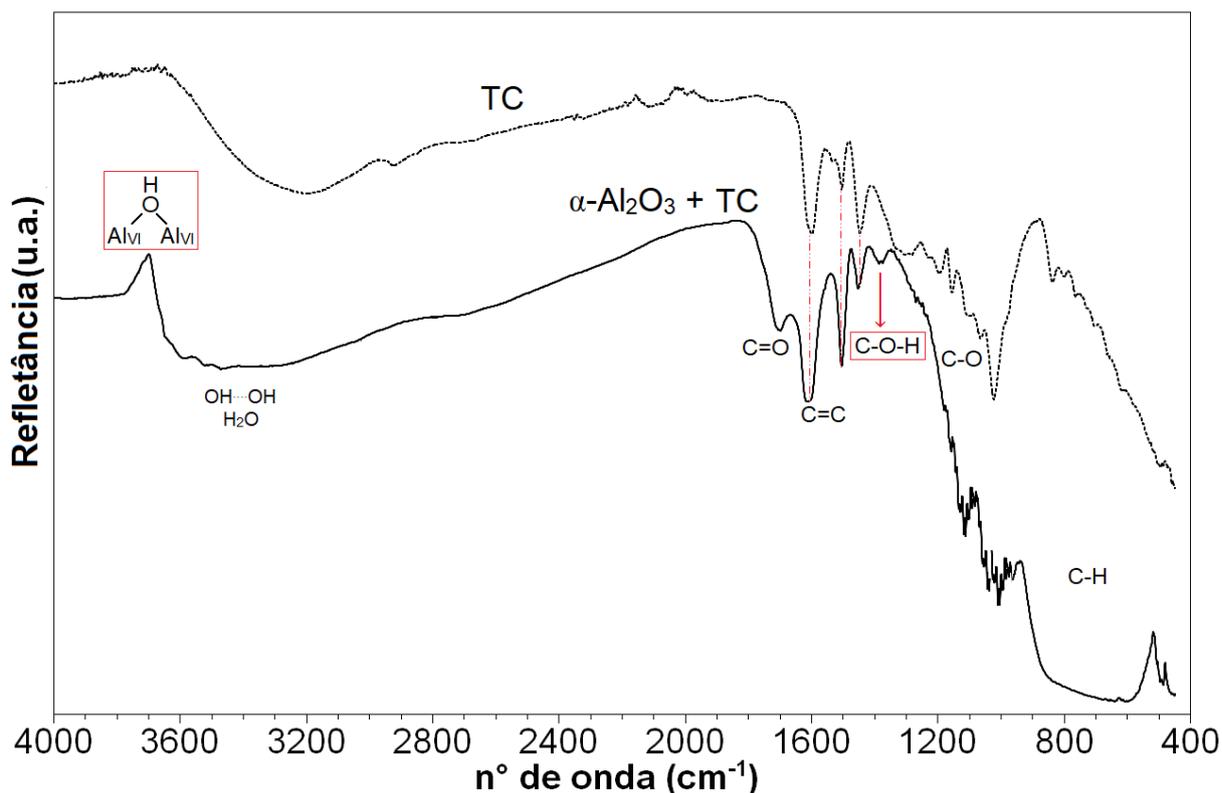


Figura 62: Espectros ATR do TC e DRIFTS da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recoberta com TC.

Após a adsorção, surgiu uma banda em 1376 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída às vibrações que são combinações de estiramento e deformação de grupos C-O-H ($\nu+\delta\text{C-O-H}$) [143,149,150,168]. Essa banda possivelmente caracteriza a interação do TC na superfície da alumina. Também surgiu a banda inversa em 3700 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de hidroxilas coordenadas duplamente ($\nu\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2\text{-OH}$) na superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [65], indicando que esse também foi o sítio superficial da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no qual ocorreu a adsorção do TC.

4.6.3 Partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) Recobertas com TS

A Figura 63 apresenta o espectro ATR do TS e o espectro DRIFTS da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recoberta com TS. A atribuição das bandas identificadas é detalhada na Tabela 13.

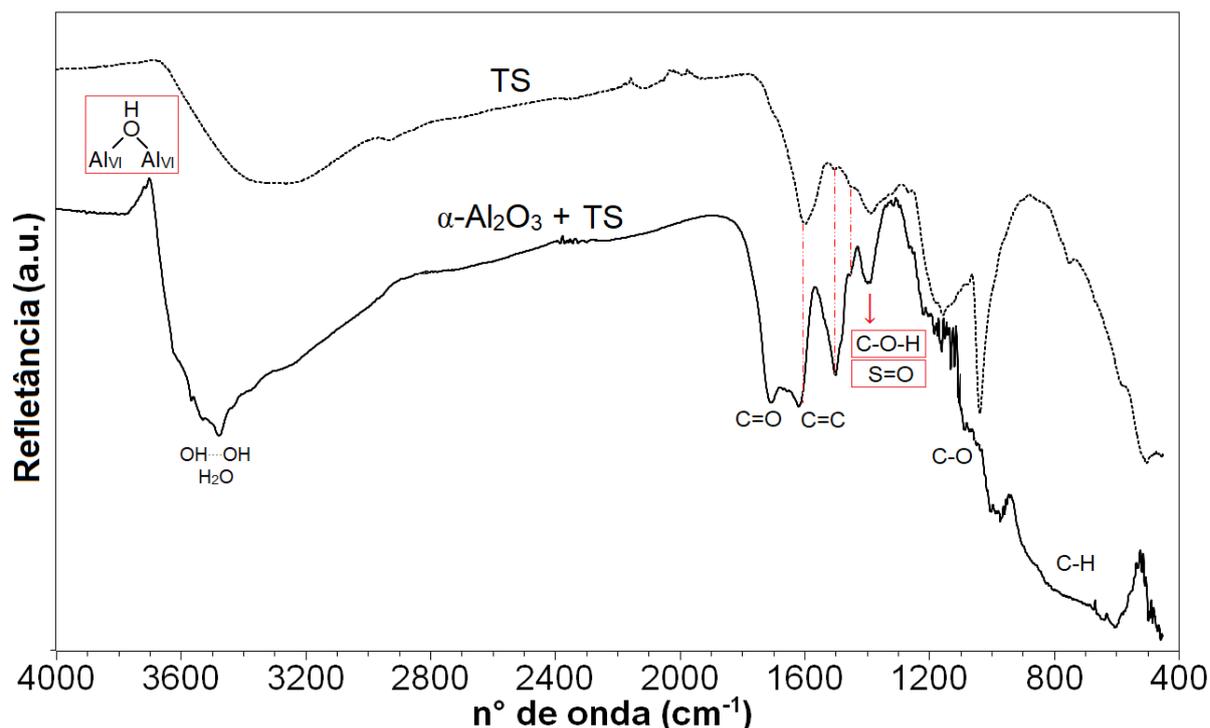


Figura 63: Espectros ATR do TS e DRIFTS da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recoberta com TS.

No espectro da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ recoberta com TS são observadas diversas bandas entre 3600 e 3000 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}\cdots\text{H}$), devido às hidroxilas ligadas por hidrogênio e água adsorvida fisicamente. Existem bandas em 1612 e 1505 cm^{-1} características dos anéis aromáticos ($\nu\text{C}=\text{C}$). A banda em 1708 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$) no espectro da alumina recoberta com TS pode ser consequência da formação de estruturas tipo quinonas, após a desprotonação das hidroxilas fenólicas do TS.

Após a adsorção surgiu uma banda em 1395 cm^{-1} que possivelmente caracteriza a interação do TS na superfície da alumina. Essa banda pode ser atribuída a vibrações que são combinações de estiramento e deformação de C-O-H ($\nu+\delta\text{C-O-H}$) [143,149,150,168], assim como para o caso da adsorção de TH e de TC. No entanto, nesta frequência de vibração também podem ser encontradas bandas características dos grupos sulfônicos ($\nu\text{S}=\text{O}$). Para a adsorção do TS, também surgiu a banda inversa em 3700 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de hidroxilas coordenadas duplamente ($\nu\text{Al}_{\text{VI}}-\mu^2\text{-OH}$) [65], indicando que este é o sítio superficial da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no qual ocorreu a adsorção do TS.

4.6.4 Influência do Teor de Tanino Adsorvido na Interação com α -Al₂O₃

Os espectros de todas as amostras de α -Al₂O₃ (AD) recobertas com TH, TC e TS são apresentados na Figura 64, Figura 65 e Figura 66, respectivamente.

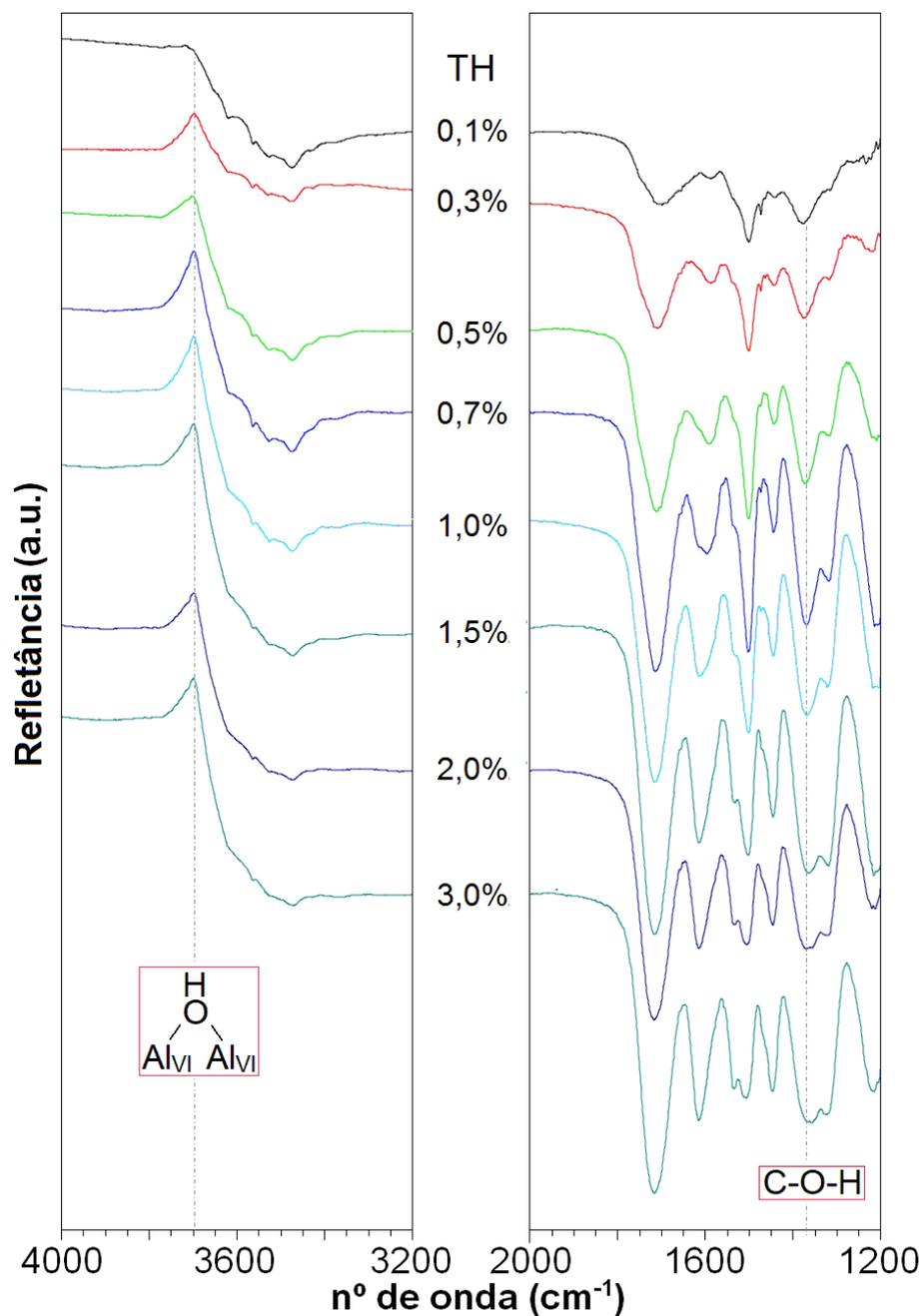


Figura 64: Espectros DRIFTS de partículas de α -Al₂O₃ (AD) recobertas com TH.

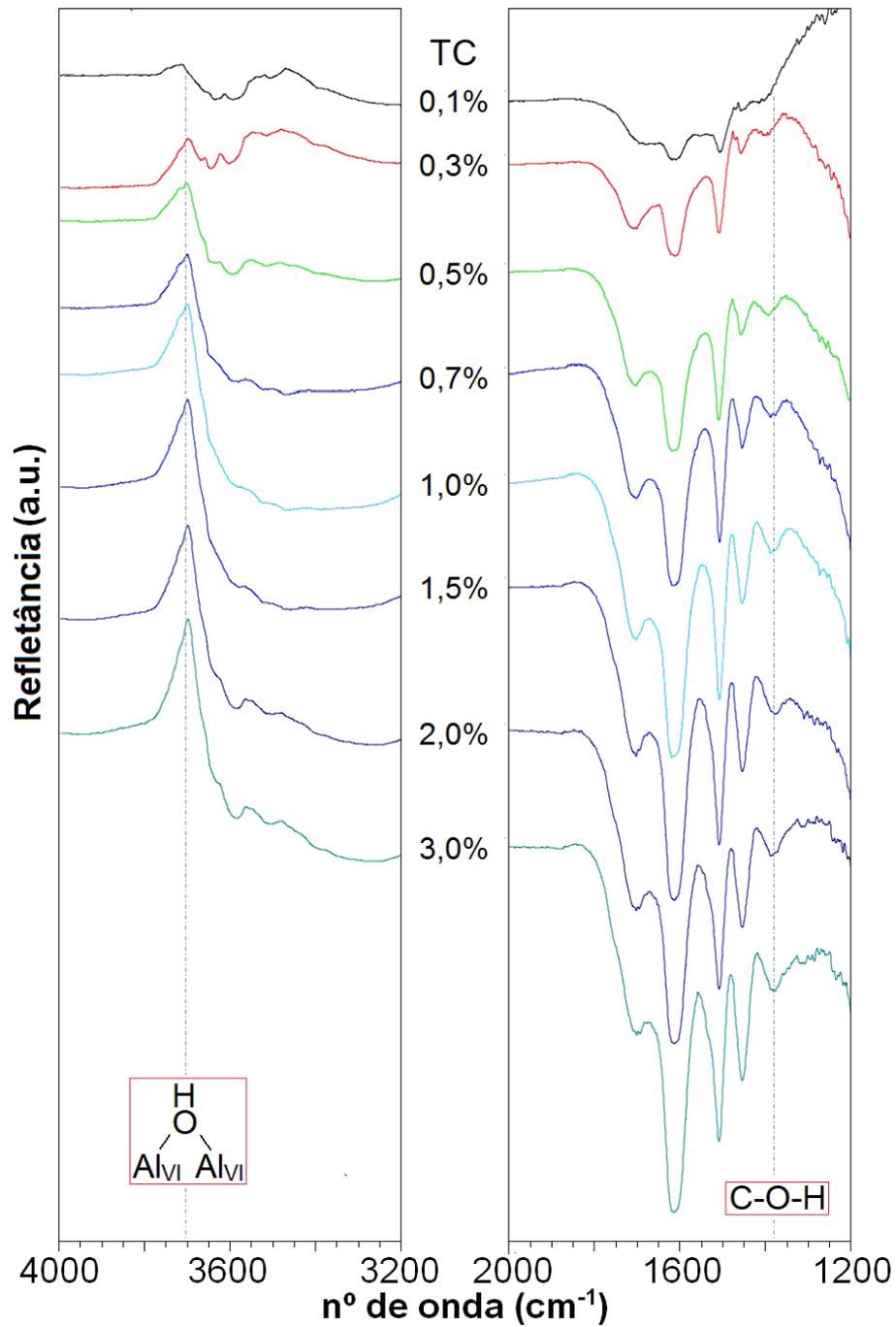


Figura 65: Espectros DRIFTS de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AD) recobertas com TC.

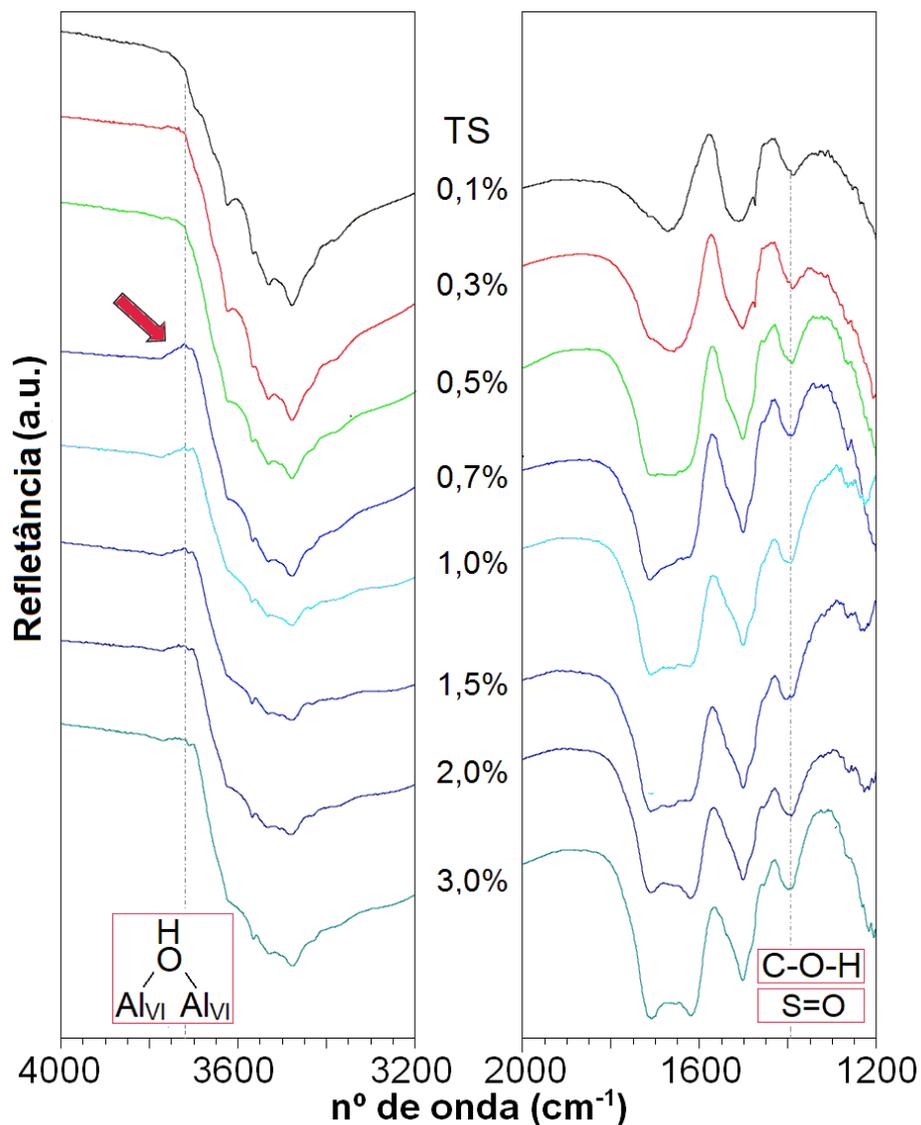


Figura 66: Espectros DRIFTS de partículas de α -Al₂O₃ (AD) recobertas com TS.

Os espectros das partículas de α -Al₂O₃ (AD) recobertas com diferentes teores de TH, TC e TS apresentaram bandas semelhantes. As bandas características dos taninos foram menos intensas nas amostras com teores mais baixos.

Para o caso do TH e do TC, pode-se sugerir que o sítio superficial da α -Al₂O₃ em que a adsorção ocorreu foi sempre o mesmo (Al_{VI}- μ^2 -OH), independente do teor adsorvido. No entanto, para o caso do TS a banda inversa em 3700 cm⁻¹ só se tornou evidente na amostra com 0,7 %m. Portanto, abaixo deste teor a adsorção pode ter ocorrido em outros sítios superficiais, os quais não puderam ser identificados.

4.6.5 Partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AAP) Recobertas com TH e TS

A Figura 67 compara os espectros DRIFTS das amostras de AAP e AD, ambas recobertas com TH. Os espectros de todas as amostras de AAP recobertas com TH são apresentados na Figura 68. A atribuição das bandas é detalhada na Tabela 13.

Os espectros da AAP recoberta com TH apresentaram uma banda larga em 3600 cm^{-1} , resultante do estiramento de hidroxilas associadas por ligações de hidrogênio e água adsorvida fisicamente. Assim como para a AD, nos espectros da AAP são observadas bandas características do TH em 1710 (vC=O) , 1605 (vC=C) , $1505\text{ (vC=C)}\text{ cm}^{-1}$ e $1317\text{ cm}^{-1}\text{ (vC-O)}$.

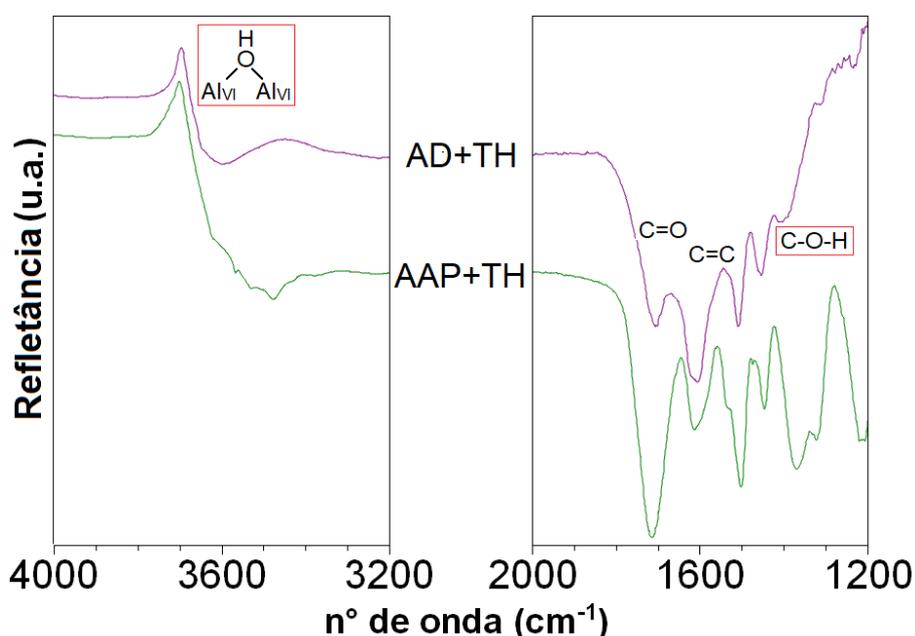


Figura 67: Espectros DRIFTS de partículas AD e AAP recobertas com TH.

Após a adsorção do TH na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AAP), surge uma banda em 1408 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a vibrações que são combinação de estiramento e deformação de grupos C-O-H ($\nu+\delta\text{C-O-H}$), indicando a adsorção do TH na AAP. Ainda, surgiu a banda inversa em 3700 cm^{-1} (observada em todas as amostras, exceto para 0,1 %m.), a qual é característica de sítios superficiais $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$. Portanto, a adsorção do TH em partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AAP) também ocorreu preferencialmente nas hidroxilas superficiais coordenadas duplamente.

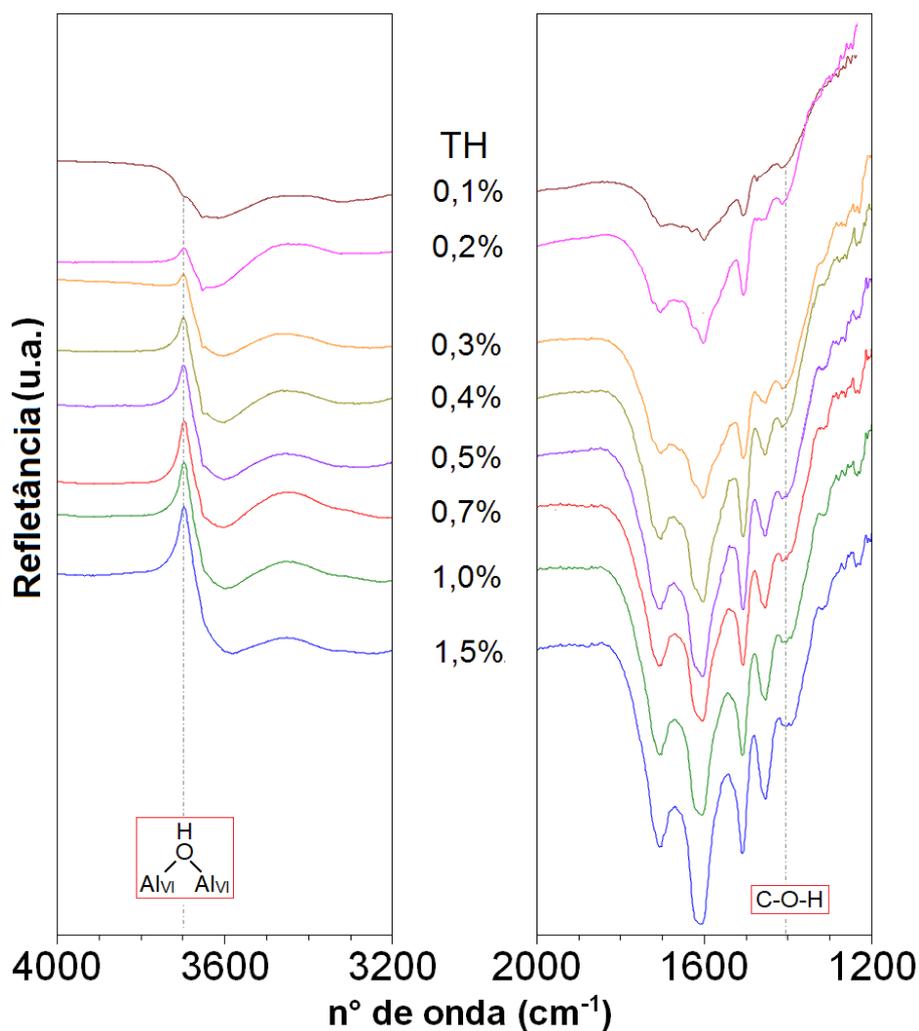


Figura 68: Espectros DRIFTS de partículas AAP recobertas com diferentes teores de TH.

A Figura 69 compara os espectros DRIFTS das amostras de AAP e AD, ambas recobertas com TS. Os espectros de todas as amostras de AAP recobertas com TS são apresentados na Figura 70. A atribuição das bandas é detalhada na Tabela 13.

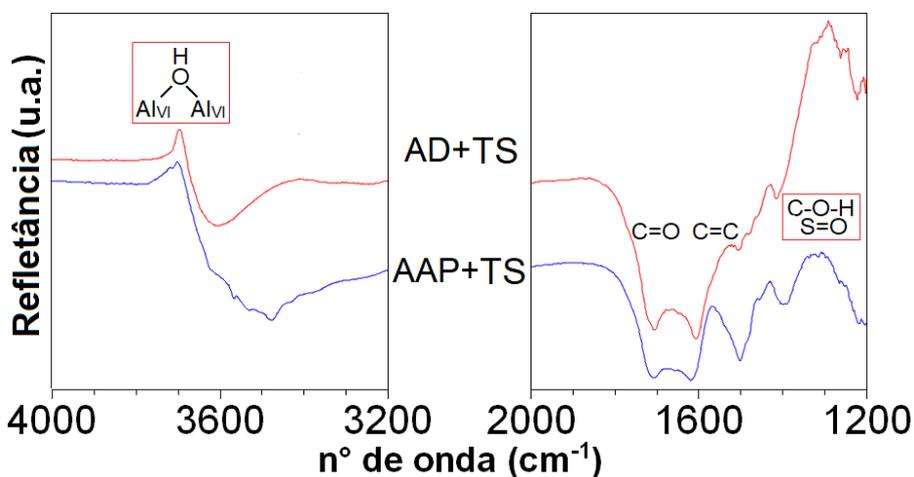


Figura 69: Espectros DRIFTS de partículas AD e AAP recobertas com TS.

Os espectros de AAP recobertas com TS também apresentaram uma banda ampla em 3600 cm^{-1} , a qual resulta do estiramento de hidroxilas associadas por ligações de hidrogênio e água adsorvida fisicamente. Assim como para a AD, no espectro da AAP recoberta com TS são observadas bandas em $1708\text{ (}\nu\text{C=O)}$, $1612\text{ (}\nu\text{C=C)}$ e $1503\text{ (}\nu\text{C=C)}$ cm^{-1} , características do TS.

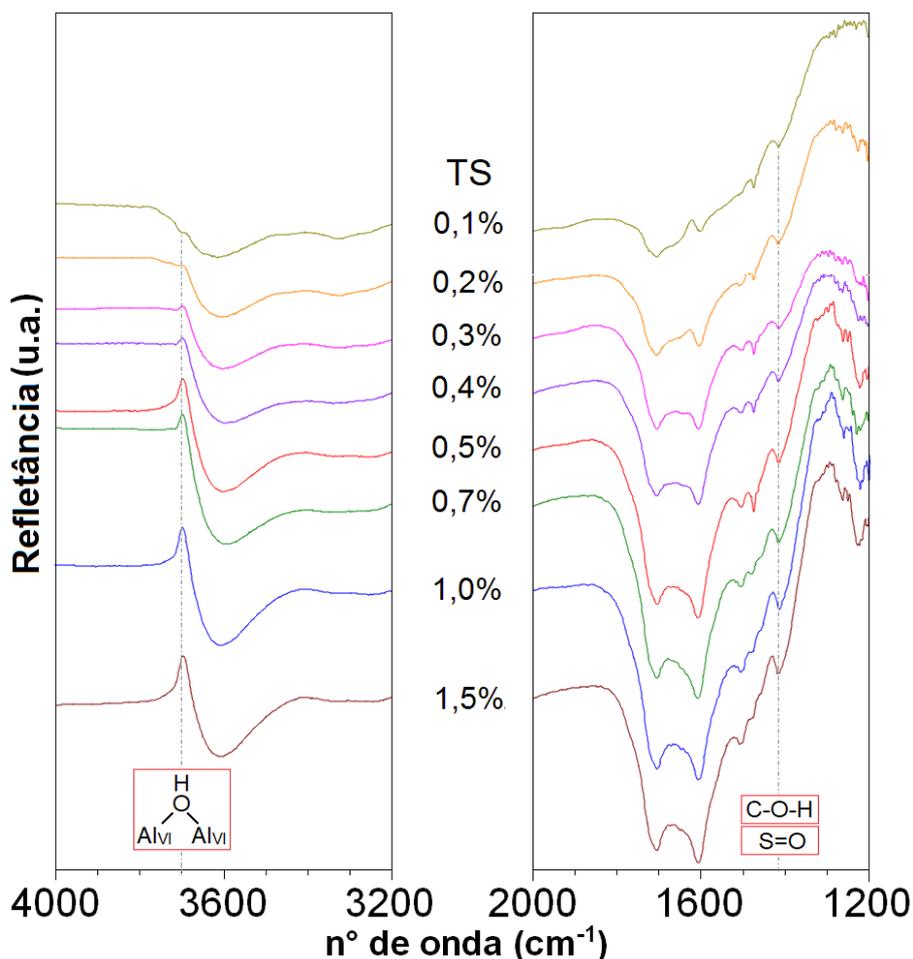


Figura 70: Espectros DRIFTS de partículas AAP recobertas com diferentes teores de TS.

Após a adsorção na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, há uma banda em 1415 cm^{-1} , indicando a adsorção do TS; esta banda pode ser atribuída a vibrações de estiramento e deformação de grupos C-O-H ($\nu_{\delta}\text{C-O-H}$) ou à modos de vibração dos grupos sulfônicos ($\nu\text{S=O}$). Ainda, surge a banda inversa em 3700 cm^{-1} , observada a partir da amostra com 0,3 %m., característica de sítios $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Portanto, a adsorção do TS na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AAP) também ocorreu preferencialmente em hidroxilas superficiais coordenadas duplamente. Entretanto, em teores abaixo de 0,3 %m. não foi possível identificar o sítio superficial da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em que ocorreu a adsorção.

Tabela 13: Bandas identificadas nos espectros DRIFTS das amostras de aluminas recobertas com taninos e suas respectivas atribuições.

Atribuição	$\tilde{\nu}$		
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TH}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TC}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TS}$
νOH de $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$	3700 ^{AD, AAP}	3700 ^{AD, AAP}	3700 ^{AD, AAP}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$ (ampla)	3600 ^{AAP}	-	3600 ^{AAP}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$	3655 ^{AD}	3655 ^{AD}	3655 ^{AD}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$	3620 ^{AD}	3622 ^{AD}	3624 ^{AD}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$	3564 ^{AD}	3565 ^{AD}	3566 ^{AD}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$	3550 ^{AD}	3550 ^{AD}	3547 ^{AD}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$	3530 ^{AD}	3530 ^{AD}	3530 ^{AD}
$\nu\text{OH}\cdots\text{OH}$	3475 ^{AD}	3478 ^{AD}	3480 ^{AD}
$\nu\text{C}=\text{O}$ de éster/quinonas	1710 ^{AD, AAP}	1705 ^{AD}	1708 ^{AD, AAP}
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático	1605 ^{AD, AAP}	1615 ^{AD}	1612 ^{AD, AAP}
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático	1590 ^{AD}	-	-
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático ligado OH	1535 ^{AD}	-	-
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático	1505 ^{AD, AAP}	1510 ^{AD}	1505 ^{AD, AAP}
$\nu\text{C}-\text{O}/\delta\text{C}-\text{H}/\nu\text{C}-\text{C}$	1445 ^{AD}	1455 ^{AD}	-
$\nu+\delta\text{C}-\text{O}-\text{H}/\nu\text{S}=\text{O}^{\text{TS}}$	1408 ^{AAP}	-	1415 ^{AAP}
$\nu+\delta\text{C}-\text{O}-\text{H}/\nu\text{S}=\text{O}^{\text{TS}}$	1370 ^{AD}	1376 ^{AD}	1395 ^{AD}
$\nu\text{C}-\text{O}$ anel gálico com OH	1325 ^{AD}	-	-
$\nu\text{C}-\text{O}$ anel gálico com OH	1315 ^{AAP}	-	-
$\nu\text{C}-\text{O}$ éster aromático	1215 ^{AD}	-	-

$\tilde{\nu}$ = n° de onda (cm^{-1}), ν =estiramento, δ =deformação angular, δ_{FP} =deformação angular fora do plano, ^{AD} Alumina Almatris A 1000 SG dialisada, ^{AAP} Alumina Sumitomo AA-0.3 de alta pureza, ^{TS} Tanino sulfonado

4.7 Interação entre Alumina e Taninos

Uma vez que as hidroxilas coordenadas duplamente ($\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}^0$) não podem ser removidas ou trocadas facilmente, elas são mais propensas a outros tipos de interações [63,65,91,99]. Além disso, o fato ter surgido uma banda atribuída a ligações C-O-H, sugere que a adsorção de TH, TC e TS em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tanto na AD, como na AAP, ocorreu predominantemente por ligações de hidrogênio.

De acordo com os valores de pK_a calculados e determinados experimentalmente para os sítios superficiais na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, as hidroxilas coordenadas duplamente são neutras ($\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}^0$) em toda a faixa de pH. A adsorção de TH ($\text{pK}_a=5,4$) e de TC ($\text{pK}_a=6,1$) ocorreu em condições ácidas, entre pH 4 e 5. Nestas condições, aproximadamente metade das hidroxilas fenólicas nos

taninos estavam desprotonadas e carregadas negativamente (O^-). Desta forma, a interação foi possível entre as hidroxilas coordenadas duplamente da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os grupos fenólicos ionizados no TH e no TC, *i.e.*, ocorrência de adsorção específica.

Os sítios $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}^0$ da alumina podem atuar como doadores de próton (base de ligação de hidrogênio), enquanto os grupos fenólicos dissociados (O^-) dos taninos podem atuar como receptores de próton (ácido de ligação de hidrogênio) [169]. As ligações de hidrogênio possuem contribuições iônicas e covalentes [169], portanto, a ligação de hidrogênio entre esses grupos tem caráter iônico e eletrostático [20].

Uma vez que a adsorção do TH e do TC ocorreu em pH 4-5, também deveriam existir hidroxilas $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^1\text{-OH}_2^{+0,5}$ e $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^3\text{-OH}^{+0,5}$ (e $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-}\mu^1\text{-OH}_2^{+0,75}$) na superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esses sítios possuem carga residual positiva e teriam maior afinidade aos taninos carregados negativamente. Entretanto, as bandas características destas hidroxilas não foram observadas como bandas inversas nos espectros DRIFTS após a adsorção dos taninos, sugerindo que estes não atuaram como sítios de adsorção.

Uma explicação para isso é o fato de que estas hidroxilas com carga residual estão associadas umas com as outras por ligação de hidrogênio, e isto impede a interação com outras espécies. Por outro lado, as hidroxilas coordenadas duplamente não tem carga residual e não estão associadas, mas sim isoladas, e se convertem no sítio preferencial de adsorção. As interações são sugeridas na Figura 71.

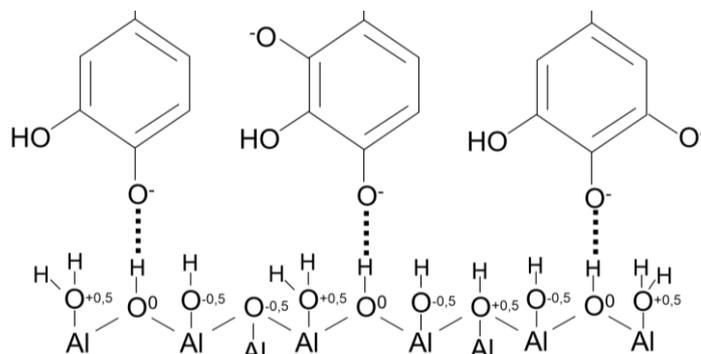


Figura 71: Tipos de interação propostas neste trabalho entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TH e TC.

A adsorção do TS ($pK_{a1}=8,0$ e $pK_{a2}=5,5$) ocorreu em pH 5-8 até 0,5 %m., e em pH 8-9 em teores acima de 0,5 %m. Em ambas as condições, as hidroxilas coordenadas duplamente são neutras ($Al_{VI}-\mu^2-OH^0$). Abaixo de pH 8, apenas parte dos grupos do TS estão ionizados (grupos SO_3^-), mas ao atingir pH 8, cerca de metade dos grupos fenólicos também se tornam ionizados, adquirindo carga negativa (O^-).

Para amostras com até 0,5 %m. de TS, de acordo com as análises DRIFTS, não houve evidência do sítio superficial de adsorção. De acordo com os valores de pK_a experimentais e calculados, nestas condições, $pH < 8$, a superfície da $\alpha-Al_2O_3$ possui predominantemente sítios com carga superficial positiva, enquanto o TS possui grupos SO_3^- ionizados. Sendo assim, é possível que a adsorção tenha ocorrido apenas fisicamente, por interações eletrostáticas, *i.e.*, adsorção não específica, entre os grupos sulfonados ionizados e os sítios carregados positivamente na alumina. Um mecanismo semelhante foi sugerido para adsorção de outras moléculas sulfonadas em partículas de alumina [163–165].

Para amostras com 0,7 a 3,0 %m. de TS, cuja adsorção ocorreu em pH ~ 8 , aproximadamente metade dos grupos fenólicos estão ionizados (O^-). Esta também é a condição de pH a qual corresponde à eletroneutralidade da superfície da $\alpha-Al_2O_3$, *i.e.*, PZC. Para estas amostras o sítio de adsorção foi a hidroxila $Al_{VI}-\mu^2-OH^0$ (adsorção específica). Portanto, ocorreu um reposicionamento da molécula e as interações ocorreram entre os grupos fenólicos ionizados do TS e as hidroxilas coordenadas duplamente da $\alpha-Al_2O_3$ por ligações de hidrogênio. Assim como para o TH e o TC, as ligações de hidrogênio entre tais grupos têm caráter iônico e eletrostático. As interações sugeridas são exibidas na Figura 72.

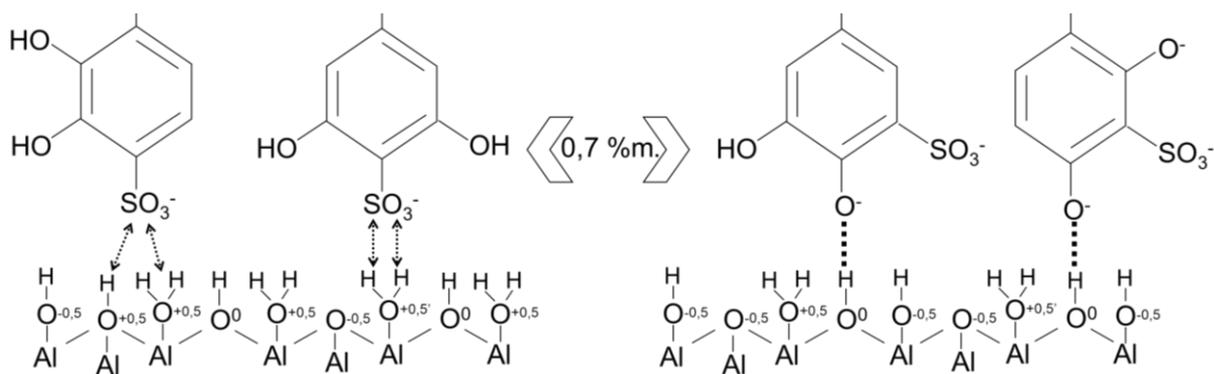


Figura 72: Tipos de interações propostas neste trabalho entre α - Al_2O_3 e TS.

Pode-se concluir que existe uma determinada concentração de moléculas de TS que é capaz de promover uma condição de pH na qual as hidroxilas fenólicas se tornam desprotonadas, a qual é coincidente com o PZC da α - Al_2O_3 e, portanto, ocorre equilíbrio entre superfície, meio e molécula.

Em tal condição de equilíbrio, a interação ocorre especificamente com os sítios $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}$ e o resultado é uma superfície completamente recoberta, com elevado potencial superficial proporcionado pelos grupos sulfonados da molécula. O mesmo mecanismo pode ser proposto para o caso da AAP, mas o teor em que a interação com os sítios $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}^0$ se tornou evidente foi 0,3 %m.

5 CONCLUSÕES

O processo de limpeza superficial através da diálise combinada resultou em uma reconstrução das partículas, com aumento da área superficial específica. Não foram detectadas alterações significativas nos valores de PZC e IEP em comparação às partículas não dialisadas.

A correlação entre os resultados obtidos a partir da caracterização da α -Al₂O₃ revelou que a superfície é heterogênea e possui sítios com reatividades diferentes. Independentemente do método de síntese, coexistem sítios superficiais coordenados individualmente Al_{VI}- μ^1 -OH, duplamente Al_{VI}- μ^2 -OH e triplamente Al_{VI}- μ^3 -OH; adicionalmente, de acordo com os valores de pK_a calculados e obtidos experimentalmente, a presença de um sítio Al_{IV}- μ^1 -OH deve ser considerada. Devido à propriedade anfotérica de tais sítios, tanto a existência, quanto o estado de protonação, são governados pelo pH do meio e pelo pK_a de cada tipo de sítio superficial.

Na superfície da α -Al₂O₃ existem sítios com carga residual positiva (Al_{VI}- μ^1 -OH₂^{+0,5}, Al_{VI}- μ^3 -OH^{+0,5} e Al_{IV}- μ^1 -OH₂^{+0,75}), negativa (Al_{VI}- μ^1 -OH, Al_{VI}- μ^3 -O^{-0,5} e Al_{IV}- μ^1 -OH₂^{+0,75}) ou neutra (Al_{VI}- μ^2 -OH⁰). Comumente, as hidroxilas neutras permanecem isoladas, enquanto as hidroxilas com carga residual associam-se umas com as outras por ligações de hidrogênio.

Por um lado, devido à tais característica, as hidroxilas com carga residual não foram identificadas por técnicas espectroscópicas DRIFTS e ¹H SSNMR, mas foram identificadas por análises de titulação potenciométrica.

Por outro lado, as hidroxilas neutras foram identificadas pelas técnicas espectroscópicas, mas não por titulação potenciométrica, pois de acordo com cálculos teóricos, suas reações de protonação de equilíbrio ocorrem fora do intervalo de pH entre 2 e 12. Portanto, a identificação e caracterização dos sítios superficiais requer a utilização de diferentes técnicas de análise que se complementam umas às outras.

O pH do meio foi a principal propriedade físico-química que governou as demais propriedades resultantes da adição dos taninos, tais como quantidade máxima de tanino adsorvido nas superfícies, estabilidade das suspensões, dispersão das partículas e tipo de interação entre a superfície da alumina e os taninos. Este efeito foi observado porque as condições de pH ditaram as propriedades de protonação e desprotonação tanto dos grupos superficiais na alumina, como dos grupos polares nas moléculas, e conseqüentemente, a carga elétrica para ambos.

A presença do tanino hidrolisável (TH) e do tanino condensado (TC) promoveu condições ácidas para as suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ investigadas. O tanino sulfonado (TS), por sua vez, promoveu condições alcalinas às suspensões.

Foi possível adsorver quantidades maiores de TH e de TC quando comparado ao TS. Os dois primeiros taninos adquirem carga elétrica negativa moderada. Por outro lado, o TS adquire elevada densidade de carga elétrica negativa e isso, por sua vez, limitou a quantidade adsorvida à teores inferiores devido à barreira elétrica formada à medida que as moléculas foram adsorvidas.

A adsorção de TH e de TC apenas reduziu o potencial superficial inicial das partículas, altamente positivo. Por outro lado, a adsorção do TS inverteu o sinal do potencial superficial das partículas, tornando-o altamente negativo. Desta forma, o TH e o TC proporcionaram estabilidade principalmente estérica e alguma contribuição elétrica, enquanto o TS conferiu elevada estabilidade estérica e elétrica às partículas de alumina.

Sob condições onde a superfície das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi completamente recoberta por TH, TC ou TS, as partículas se mantiveram dispersas e não foi observado um aumento significativo no diâmetro médio hidrodinâmico. Nestas condições, a estabilidade se manteve elevada para os três taninos investigados. Portanto, a combinação do impedimento estérico e repulsão elétrica promoveram a dispersão das partículas.

Após a superfície ser completamente recoberta por uma monocamada de TC, a adsorção de moléculas adicionais reduziu a estabilidade das suspensões, e permitiu a formação de aglomerados. Sob condições onde a superfície foi apenas parcialmente recoberta pelo TS, o potencial elétrico repulsivo foi baixo; portanto, ambos os fatores contribuíram para a formação de aglomerados devido à atração entre regiões carregadas positivamente nas partículas e regiões carregadas negativamente no TS.

A adição de NaCl às suspensões, com conseqüente aumento da força iônica, teve pouco efeito sobre a quantidade máxima de taninos adsorvidos na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ocorreu apenas ligeiro aumento na adsorção máxima de TH. Entretanto, o aumento progressivo da força iônica diminuiu concomitantemente a estabilidade das suspensões com TH, e conseqüentemente, provocou a formação de aglomerados. Por outro lado, a presença de NaCl não alterou a estabilidade das suspensões com TS, e, portanto, as partículas se mantiveram dispersas, revelando a robustez desse tipo de tanino a variações da força iônica do meio.

A adsorção do TH e do TC ocorreu predominantemente através dos grupos fenólicos desprotonados dos taninos. As interações ocorreram por meio de ligações de hidrogênio com as hidroxilas coordenadas duplamente, $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}^0$, na superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo considerada, portanto, uma adsorção específica.

Entretanto, para condições abaixo de uma monocamada de TS, a adsorção ocorreu por interações eletrostáticas entre os grupos sulfonados carregados negativamente na molécula e a superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ carregada positivamente. Uma vez que não foi identificado o sítio de adsorção, esta é considerada uma adsorção não específica. Somente a partir de um determinado teor, condição na qual a superfície se tornou completamente recoberta, a interação ocorreu de forma específica, por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos fenólicos do TS e os sítios superficiais $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-}\mu^2\text{-OH}^0$.

Os resultados apontam que qualquer um dos três taninos investigados pode ser utilizado como aditivo de fonte renovável e atuar como agente dispersante e estabilizante de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em suspensões aquosas coloidais. No entanto, para obter-se os efeitos desejados, mostrou-se que é necessário do pH, da força iônica do meio, além do nível de recobrimento superficial, principalmente para o TH e o TC. Todavia, quando as superfícies das partículas estão completamente recobertas, o TS foi o mais eficaz na manutenção da estabilidade para as aluminas investigadas.

Adicionalmente, a superfície da alumina revelou características de especificidade para adsorver os taninos. Uma vez que o tipo e concentração de sítios superficiais podem ser manipulados por meio de alterações nas condições do meio, isso deve ser levado em conta tanto para controlar a adsorção dos taninos, quanto os seus efeitos sobre as propriedades de suspensões coloidais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Copeland, J. R.; Santillan, I. A.; Schimming, S. M.; Ewbank, J. L.; Sievers, C. Surface interactions of glycerol with acidic and basic metal oxides. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21413-21425.
2. Gentleman, M. M.; Ruud, J. A. Role of hydroxyls in oxide wettability. *Langmuir* **2010**, *26*, 1408-1411.
3. Lewis, J. A. Colloidal processing of ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *83*, 2341-2359.
4. Çinar, S. Rheological behavior of oxide nanopowder suspensions, *Tese*, Iowa State University, **2013**.
5. Franks, G. V.; Gan, Y. Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 3373-3388.
6. Kjellin, M.; Johansson, I. *Surfactants from Renewable Resources*; 1st ed.; John Wiley & Sons: New York, **2010**.
7. Córdoba de Torresi, S. I.; Pardini, V. L.; Ferreira, V. F. Biomassa renovável e o futuro da indústria química. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1923-1923.
8. Coutinho, P.; Bomtempo, J. V. Roadmap tecnológico em matérias-primas renováveis: uma base para a construção de políticas e estratégias no Brasil. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 910-916.
9. Marques, C. A.; Gonçalves, F. P.; Yunes, S. F.; Machado, A. A. S. C. Sustentabilidade ambiental: um estudo com pesquisadores químicos no Brasil. *Quim. Nova* **2013**, *36*, 914-920.
10. Schneider, P. R.; Camillo, S. B. D. A.; Finger, C. A. G.; Frizzo, S. M. B. Determinação de equações da produção de tanino de acácia-negra, *Acacia mearnsii* De Wild. *Rev. Ciência Florest.* **1999**, *9*, 103-113.
11. Higa, R. C. V.; Wrege, M. S.; Mochiutti, S.; Mora, A. L.; Higa, A. R.; Simon, A. A. Acácia-negra. In *Agrometeorologia dos cultivos: o fator meteorológico na produção agrícola*; Monteiro, J. E. B. A., Ed.; Instituto Nacional de Meteorologia: Brasília, **2009**; pp. 313-319.
12. Łodziana, Z.; Nørskov, J. K.; Stoltze, P. The stability of the hydroxylated (0001) surface of α -Al₂O₃. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 11179-11188.
13. Weckman, T.; Laasonen, K. First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H₂O-process. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17322-17334.
14. Hass, K. C.; Schneider, W. F.; Curioni, A.; Andreoni, W. First-principles molecular dynamics simulations of H₂O on α -Al₂O₃ (0001). *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5527-5540.
15. Petosa, A. R.; Jaisi, D. P.; Quevedo, I. R.; Elimelech, M.; Tufenkji, N. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 6532-6549.
16. Jailani, S.; Franks, G. V.; Healy, T. W. Zeta potential of nanoparticle suspensions: Effect of electrolyte concentration, particle size, and volume fraction. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1141-1147.

17. Furukawa, Y.; Watkins, J. L. Effect of organic matter on the flocculation of colloidal montmorillonite: A modeling approach. *J. Coast. Res.* **2012**, *28*, 726-737.
18. Hu, J.-D.; Zevi, Y.; Kou, X.-M.; Xiao, J.; Wang, X.-J.; Jin, Y. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 3477-3489.
19. Grasso, D.; Subramaniam, K.; Butkus, M.; Strevett, K.; Bergendahl, J. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2002**, *1*, 17-38.
20. Azmi, A. A. A. R. Hydroxyphenol interactions with iron and aluminum oxide colloids by chemical force spectrometry, *Tese*, Queen's University, **2013**.
21. Vladimirovich, E. V. Van der Waals interaction. Available online: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article619> (acessado em 05/02/2018).
22. Cruz, R. C. D.; Reinshagen, J.; Oberacker, R.; Segadães, A. M.; Hoffmann, M. J. Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 579-588.
23. Venema, P.; Hiemstra, T.; Weidler, P. G. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *198*, 282-295.
24. Yang, D.; Krasowska, M.; Sedev, R.; Ralston, J. The unusual surface chemistry of α -Al₂O₃ (0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13724-13729.
25. Tuladhar, A.; Dewan, S.; Kubicki, J. D.; Borguet, E. Spectroscopy and ultrafast vibrational dynamics of strongly hydrogen bonded OH species at the α -Al₂O₃(1120)/H₂O Interface. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16153-16161.
26. Piedra, G.; Fitzgerald, J. J.; Ridenour, C. F.; Maciel, G. E. Solid-state ¹H and ¹³C NMR investigations of dodecyl sulfate-alumina interfacial interactions using high surface area pseudo-boehmite solids containing adsorbed surfactants. *Langmuir* **1996**, *12*, 1958-1966.
27. Holmberg, K. *Handbook of Applied Colloid & Surface Chemistry*; Wiley: New York, **2002**.
28. Trueba, M.; Trasatti, S. P. γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393-3403.
29. Qi, F.; Chen, Z.; Xu, B.; Shen, J.; Ma, J.; Joll, C.; Heitz, A. Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84*, 684-690.
30. Guldberg-Pedersen, H.; Bergström, L. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: Adsorption kinetics and interparticle forces. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 4563-4570.
31. Tadros, T. F. General principles of colloid stability and the role of surface forces. In *Colloid stability: the role of surface forces*; Wiley: Weinheim, **2007**.
32. Tohver, V.; Smay, J. E.; Braem, A.; Braun, P. V.; Lewis, J. a Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2001**, *98*, 8950-8954.
33. Semenov, A. N.; Shvets, A. A. Theory of colloid depletion stabilization by unattached and adsorbed polymers. *Soft Matter* **2015**, *11*, 8863-8878.

34. Knözinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.* **1978**, *17*, 31-70.
35. El-Nadjar, W.; Bonne, M.; Trela, E.; Rouleau, L.; Mino, A.; Hocine, S.; Payen, E.; Lancelot, C.; Lamonier, C.; Blanchard, P.; Courtois, X.; Can, F.; Duprez, D.; Royer, S. Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 88-98.
36. Levin, I.; Brandon, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *81*, 1995-2012.
37. Paluch, P.; Potrzebowska, N.; Ruppert, A. M.; Potrzebowski, M. J. Application of ^1H and ^{27}Al magic angle spinning solid state NMR at 60 kHz for studies of Au and Au-Ni catalysts supported on boehmite/alumina. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *84*, 111-117.
38. Hill, M. R.; Bastow, T. J.; Celotto, S.; Hill, A. J. Integrated study of the calcination cycle from gibbsite to corundum. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2877-2883.
39. Khabibulin, D. F.; Papulovskiy, E.; Andreev, A. S.; Shubin, A. A.; Volodin, A. M.; Zenkovets, G. A.; Yatsenko, D. A.; Tsybulya, S. V.; Lapina, O. B. Surface hydroxyl OH defects of $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ by solid state NMR, XRD, and DFT calculations. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2016**, *231*, 809-825.
40. Hu, J. Z.; Xu, S.; Kwak, J. H.; Hu, M. Y.; Wan, C.; Zhao, Z.; Szanyi, J.; Bao, X.; Han, X.; Wang, Y.; Peden, C. H. F. High field ^{27}Al MAS NMR and TPD studies of active sites in ethanol dehydration using thermally treated transitional aluminas as catalysts. *J. Catal.* **2016**, *336*, 85-93.
41. Roque-Ruiz, J. H.; Cabrera-Ontiveros, E. A.; González-García, G.; Reyes-López, S. Y. Thermal degradation of aluminum formate sol-gel; synthesis of α -alumina and characterization by ^1H , ^{13}C and ^{27}Al MAS NMR and XRD spectroscopy. *Results Phys.* **2016**, *6*, 1096-1102.
42. Busca, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catal. Today* **2014**, *226*, 2-13.
43. McHale, J. M.; Auroux, A.; Perrotta, A. J.; Navrotsky, A. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science.* **1997**, *277*, 788-791.
44. Trainor, T. P.; Eng, P. J.; Brown, G. E.; Robinson, I. K.; Santis, M. De Crystal truncation rod Diffraction study of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (102) surface. *Surf. Sci.* **2002**, *496*, 238-250.
45. Ahn, J.; Rabalais, J. W. Composition and structure of the $\text{Al}_2\text{O}_3\{0001\}$ -(1 \times 1) surface. *Surf. Sci.* **1997**, *388*, 121-131.
46. Lwin, S.; Keturakis, C.; Handzlik, J.; Sautet, P.; Li, Y.; Frenkel, A. I.; Wachs, I. E. Surface ReOx sites on Al_2O_3 and their molecular structure-reactivity relationships for olefin metathesis. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1432-1444.
47. Tougerti, A.; Méthivier, C.; Cristol, S.; Tielens, F.; Che, M.; Carrier, X. Structure of clean and hydrated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1102) surfaces: implication on surface charge. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6531-6543.
48. Morterra, C.; Magnacca, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal. Today* **1996**, *27*, 497-532.
49. Fu, Q.; Wagner, T.; Rühle, M. Hydroxylated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) surfaces and metal/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

- (0001) interfaces. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4870-4877.
50. Hiemstra, T.; Yong, H.; Van Riemsdijk, W. H. Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides. *Langmuir* **1999**, *15*, 5942-5955.
 51. Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of α -alumina surfaces. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54-68.
 52. Raybaud, P.; Digne, M.; Iftimie, R.; Wellens, W.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Morphology and surface properties of boehmite (γ -AlOOH): A density functional theory study. *J. Catal.* **2001**, *201*, 236-246.
 53. Lodziana, Z.; Nørskov, J. K. Adsorption of Cu and Pd on α -Al₂O₃(0001) surfaces with different stoichiometries. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11261-11267.
 54. Tsyganenko, A. A.; Mardilovich, P. P. Structure of alumina surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4843-4852.
 55. McHale, J. M.; Navrotsky, A.; Perrotta, A. J. Effects of increased surface area and chemisorbed H₂O on the relative stability of nanocrystalline γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 603-613.
 56. Wischert, R.; Florian, P.; Coperet, C.; Massiot, D.; Sautet, P. Visibility of Al surface sites of γ -alumina: A combined computational and experimental point of view. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15292-15299.
 57. Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. The mechanism of the protonation of metal (hydr)oxides in aqueous solutions studied for various interfacial/surface ionization models and physicochemical parameters: A critical review and a novel approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121*, 111-130.
 58. Marmier, A.; Parker, S. C. Ab initio morphology and surface thermodynamics of α -Al₂O₃. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115409-9.
 59. Brown, G. E.; Henrich, V. E.; Casey, W. H.; Clark, D. L.; Eggleston, C.; Felmy, A.; Goodman, D. W.; Grätzel, M.; Maciel, G.; McCarthy, M. I.; Nealon, K. H.; Sverjensky, D. A.; Toney, M. F.; Zachara, J. M. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 77-174.
 60. Hass, K. C. The chemistry of water on alumina surfaces: reaction dynamics from first principles. *Science (80-)*. **1998**, *282*, 265-268.
 61. Tamura, H.; Tanaka, A.; Mita, K.; Furuichi, R. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *209*, 225-231.
 62. Tamura, H.; Mita, K.; Tanaka, A.; Ito, M. Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 202-207.
 63. Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Brown, G. E. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. IV. adsorption of humic substances at boehmite/water interfaces and impact on boehmite dissolution. *Langmuir* **2005**, *21*, 5002-5012.
 64. Rosenqvist, J.; Persson, P.; Sjöberg, S. Protonation and charging of nanosized gibbsite (α -Al(OH)₃) particles in aqueous suspension. *Langmuir* **2002**, *18*, 4598-4604.
 65. Webber, J.; Zorzi, J. E.; Perottoni, C. A.; Moura e Silva, S.; Cruz, R. C. D. Identification of

- α -Al₂O₃ surface sites and their role in the adsorption of stearic acid. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 5170-5184.
66. Contescu, C.; Jagiello, J.; Schwarz, J. A. Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface. *Langmuir* **1993**, *9*, 1754-1765.
 67. Ballinger, T. H.; Yates, J. T. IR Spectroscopic selection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal. *Langmuir* **1991**, *7*, 3041-3045.
 68. Zhang, L.; Tian, C.; Waychunas, G. A.; Shen, Y. R. Structures and charging of α -alumina (0001)/water interfaces studied by sum-frequency vibrational spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7686-7694.
 69. Takeda, S.; Fukawa, M. Role of surface OH groups in surface chemical properties of metal oxide films. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *119*, 265-267.
 70. Takeda, S.; Fukawa, M.; Hayashi, Y.; Matsumoto, K. Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films. *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 220-224.
 71. Yezhovskiy, Y. K. Reactivity of oxide matrix surface during atomic layer deposition. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **2016**, *7*, 24-28.
 72. Taoufik, M.; Szeto, K. C.; Merle, N.; Rosal, D.; Maron, L.; Trøbosc, J.; Tricot, G.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L. Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: A unique look at the hydroxyl groups of γ -alumina. *Chem. A Eur. J.* **2014**, *20*, 4038-4046.
 73. Kubicki, J. D. Molecular cluster models of aluminum oxide and aluminum hydroxide surfaces. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 1054-1066.
 74. Peri, J. B. Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -Alumina. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 211-219.
 75. Tsyganenko, A. A.; Filimonov, V. N. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. *Spectrosc. Lett.* **1972**, *5*, 477-487.
 76. Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G.; Willey, R. J. Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders. *Langmuir* **1993**, *9*, 1492-1499.
 77. Fripiat, J. J.; Alvarez, L. J.; Sánchez, J. S.; Morales, E. M.; Saniger, J. M.; Sánchez, N. A. Simulation of the infrared spectra of transition aluminas from direct measurement of Al coordination and molecular dynamics. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *215*, 91-100.
 78. Hass, K. C.; Schneider, W. F.; Curioni, A.; Andreoni, W. First-Principles Molecular Dynamics Simulations of H₂O on α -Al₂O₃ (0001). *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5527-5540.
 79. Mironenko, R. M.; Belskaya, O. B.; Talsi, V. P.; Gulyaeva, T. I.; Kazakov, M. O.; Nizovskii, A. I.; Kalinkin, A. V.; Bukhtiyarov, V. I.; Lavrenov, A. V.; Likholobov, V. A. Effect of γ -Al₂O₃ hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *469*, 472-482.
 80. Kwak, J. H.; Hu, J. Z.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ -Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study. *J. Catal.* **2007**, *251*, 189-194.
 81. Crépeau, G.; Montouillout, V.; Vimont, A.; Mariey, L.; Cseri, T.; Maugé, F. Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: An IR and NMR study. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15172-15185.

82. Barrow, B. N. S.; Scullard, A. Surface selective ^1H and ^{27}Al MAS NMR observations of strontium oxide oped γ -alumina. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2016**, *60*, 90-97.
83. Yang, J.; Zhang, M.; Deng, F.; Luo, Q.; Yi, D.; Ye, C. Solid state NMR study of acid sites formed by adsorption of SO_3 onto γ - Al_2O_3 . *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 884-885.
84. Khabibulin, D. F.; Volodin, A. M. Structure of $\text{C}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ by multinuclear solid state NMR spectroscopy. *J. Struct. Chem.* **2016**, *57*, 368-374.
85. Sung, J.; Shen, Y. R.; Waychunas, G. A. The interfacial structure of water/protonated α - Al_2O_3 (1120) as a function of pH. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 124101-9.
86. Bickmore, B. R.; Tadanier, C. J.; Rosso, K. M.; Monn, W. D.; Eggett, D. L. Bond-valence methods for pK_a prediction: Critical reanalysis and a new approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 2025-2042.
87. Machesky, M. L.; Jacobs, P. F. Titration calorimetry of aqueous alumina suspensions part II. Discussion of enthalpy changes with pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces* **1991**, *53*, 315-328.
88. Jodin, M.-C.; Gaboriaud, F.; Humbert, B. Limitations of potentiometric studies to determine the surface charge of gibbsite γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287*, 581-591.
89. Blonski, S.; Garofalini, S. H. Molecular dynamics simulations of α -alumina and γ -alumina surfaces. *Surf. Sci.* **1993**, *295*, 263-274.
90. Huang, P.; Pham, T. A.; Galli, G.; Schwegler, E. Alumina(0001)/water interface: Structural properties and infrared spectra from first-principles molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8944-8951.
91. Catalano, J. G.; Park, C.; Zhang, Z.; Fenter, P. Termination and water adsorption at the α - Al_2O_3 (012)-aqueous solution interface. *Langmuir* **2006**, *22*, 4668-4473.
92. Martinotto, A. L.; Zorzi, J. E.; Perottoni, C. A. Born-Oppenheimer molecular dynamics simulation of pentanoic acid adsorption on α - Al_2O_3 . *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *423*, 780-787.
93. Bara, C.; Devers, E.; Digne, M.; Lamic-Humblot, A.-F.; Pirngruber, G. D.; Carrier, X. Surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3422-3440.
94. Catalano, J. G. Relaxations and interfacial water ordering at the corundum (110) surface. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6624-6630.
95. Meder, F.; Daberkow, T.; Treccani, L.; Wilhelm, M.; Schowalter, M.; Rosenauer, A.; Mädler, L.; Rezwan, K. Adsorption on colloidal alumina particles functionalized with amino, carboxyl, sulfonate and phosphate groups. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1221-1229.
96. Kwak, J. H.; Hu, J.; Lukaski, A.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. Role of pentacoordinated Al^{3+} ions in the high temperature phase transformation of γ - Al_2O_3 . *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9486-9492.
97. Johnson, S. B.; Yoon, T. H.; Slowey, A. J.; Brown, G. E. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. Implications of surface dissolution for adsorption of oxalate. *Langmuir* **2004**, *20*, 11480-11492.
98. Ha, J.; Hyun Yoon, T.; Wang, Y.; Musgrave, C. B.; Brown, G. E. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 7. ATR-FTIR and quantum chemical study of lactate

- interactions with hematite nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24*, 6683-6692,.
99. Yoon, T. H.; Johnson, S. B.; Musgrave, C. B.; Brown, G. E. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 4505-4518.
 100. Johnson, S. B.; Yoon, T. H.; Brown, G. E. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. Effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution. *Langmuir* **2005**, *21*, 2811-2821.
 101. Catalano, J. G.; Park, C.; Fenter, P.; Zhang, Z. Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 1986-2004.
 102. Tong, S. R.; Wu, L. Y.; Ge, M. F.; Wang, W. G.; Pu, Z. F. Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at different relative humidities. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 7561-7574.
 103. Rubasinghege, G.; Ogden, S.; Baltrusaitis, J.; Grassian, V. H. Heterogeneous uptake and adsorption of gas-phase formic acid on oxide and clay particle surfaces: the roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in formic acid adsorption and the impact of formic acid adsorption on water uptake. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11316-11327.
 104. Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 2-10.
 105. Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 616-645.
 106. Koopal, L. K.; van Riemsdijk, W. H.; de Wit, J. C. M.; Benedetti, M. F. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *166*, 51-60.
 107. Redlich, O.; Peterson, D. L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1024-1024.
 108. Jossens, L.; Prausnitz, J. M.; Fritz, W.; Schlünder, E. U.; Myers, A. L. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33*, 1097-1106.
 109. Prasad, R. K.; Srivastava, S. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 90-97.
 110. Ng, J.; Cheung, W.; McKay, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 64-74.
 111. Debrassi, A.; Largura, M. C. T.; Rodrigues, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 764-770.
 112. Praus, P.; Turicová, M. A physico-chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 378-383.
 113. Wong, Y. C.; Szeto, Y. S.; Cheung, W. H.; McKay, G. Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. *Adsorption* **2008**, *14*, 11-20.

114. Pantoja-Castro, M. A.; González-Rodríguez, H. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. *Rev. Latinoam. Química* **2011**, *39*, 107-112.
115. Falcão, L.; Araújo, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *J. Cult. Herit.* **2013**, *14*, 499-508.
116. Wei, S.-D.; Zhou, H.-C.; Lin, Y.-M.; Liao, M.-M.; Chai, W.-M. MALDI-TOF MS analysis of condensed tannins with potent antioxidant activity from the leaf, stem bark and root bark of *Acacia confusa*. *Molecules* **2010**, *15*, 4369-4381.
117. Ashok, P. K.; Upadhyaya, K. Tannins are astringent. *J. Pharmacogn. Phytochem.* **2012**, *1*, 45-50.
118. Battestin, V.; Matsuda, L. K.; Macedo, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. *Aliment. e Nutr.* **2004**, *15*, 63-72.
119. Oćwieja, M.; Adamczyk, Z.; Morga, M. Adsorption of tannic acid on polyelectrolyte monolayers determined in situ by streaming potential measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *438*, 249-258.
120. Khanbabaee, K.; Ree, T. Van Tannins: classification and definition. *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 641-649.
121. Hamdi, N.; Hamdaoui, S.; Srasra, E. Sorption of tannin from aqueous solutions on organo-modified smectite-illite. *Int. J. Environ. Res.* **2014**, *8*, 367-376.
122. Venter, P. B.; Senekal, N. D.; Kemp, G.; Amra-Jordaan, M.; Khan, P.; Bonnet, S. L.; Westhuizen, J. H. Van Der Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. *Phytochemistry* **2012**, *83*, 153-167.
123. Senekal, N. D. A solid state NMR and MS characterisation of the chemical, *Dissertação*, University of the Free State Bloemfontein, **2011**.
124. An, J. H.; Dultz, S. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 256-264.
125. Aelenei, N.; Popa, M. I.; Novac, O.; Lisa, G.; Balaita, L. Tannic acid incorporation in chitosan-based microparticles and in vitro controlled release. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2009**, *20*, 1095-1102.
126. Ahmad, T. Reviewing the tannic acid mediated synthesis of metal nanoparticles. *J. Nanotechnol.* **2014**, *2014*, 1-18.
127. Albu, M. G.; Ghica, M. V.; Giurginca, M.; Trandafir, V. Spectral characteristics and antioxidant properties of tannic acid immobilized on collagen drug-delivery systems. *Rev. Chim.* **2009**, *62(7)*, 666-672.
128. Nascimento, A. P. R. Quantificação dos taninos dos vinhos por transformada de Fourier dos espectros no infravermelho médio (FTIR), *Dissertação*, Universidade do Porto, **2011**.
129. Fernández, K.; Agosin, E. Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-transform mid-infrared spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *14*, 7294-7300.
130. Ping, L.; Pizzi, A.; Guo, Z. D.; Brosse, N. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood

- adhesive. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *40*, 13-20.
131. Pasch, H.; Pizzi, A.; Rode, K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer.* **2001**, *42*, 7531-7539.
 132. Pizzi, A. Tannin-based adhesives: new theoretical aspects. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1980**, *1*, 13-16.
 133. Gray, G. R.; Darley, H. C. H. *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids*; 4th ed.; Gulf Publishing Company: Houston, **1980**.
 134. Herrick, F. W. Chemistry and utilization of western hemlock bark extractives. *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28*, 228-237.
 135. Jorge, F. C.; Brito, P.; Pepino, L.; Gil, H. Métodos de extracção de taninos e de preparação de adesivos para derivados de madeira: uma revisão. *Silva Lusit.* **2002**, *10*, 101-109.
 136. Yazaki, Y. Solubility of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforschung* **1987**, *41*, 23-26.
 137. Arbenz, A.; Avérous, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2626-2646.
 138. Bae, Y. S.; Malan, J. C. S.; Karchesy, J. J. Sulfonation of procyanidin polymers: evidence of intramolecular rearrangement and aromatic ring substitution. *Holzforschung* **1994**, *48*, 119-123.
 139. Foo, L. Y.; McGraw, G. W.; Hemingway, R. W. Condensed tannins: preferential substitution at the interflavanoid bond by sulphite ion. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 672-673.
 140. Kurchesy, J. J.; Foo, L. Y.; Hemingway, R. W.; Barofsky, E.; Barofsky, D. F. Fast atom bombardment mass spectroscopy of condensed tannin sulfonate derivatives. *Wood Fiber Sci.* **1989**, *21*, 155-162.
 141. Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*; 3rd ed.; Wiley: New York, **1995**.
 142. Lee, D.; Duong, N. T.; Lafon, O.; De Paëpe, G. Primostrato solid-state NMR enhanced by dynamic nuclear polarization: pentacoordinated Al³⁺ ions are only located at the surface of hydrated γ -alumina. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25065-25076.
 143. Peña, L.; Xu, F.; Hohn, K. L.; Li, J.; Wang, D. Propyl-sulfonic acid functionalized nanoparticles as catalyst for pretreatment of corn stover. *J. Biomater. Nanobiotechnology* **2014**, *5*, 8-16.
 144. Tondi, G.; Petutschnigg, A. Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *65*, 7-13.
 145. Russo, P. A.; Antunes, M. M.; Neves, P.; Wiper, P. V.; Fazio, E.; Neri, F.; Barreca, F.; Mafra, L.; Pillinger, M.; Pinna, N.; Valente, A. A. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11813-11824.
 146. Li, W. L.; Tian, S. B.; Zhu, F. Sulfonic acid functionalized nano- γ -Al₂O₃: A new, efficient, and reusable catalyst for dynthesis of 3-substituted-2H-1,4-benzothiazines. *Sci. J.* **2013**, *2013*, 1-7.
 147. Hall, J. T.; Hansma, P. K. Adsorption and orientation of sulfonic acids on aluminum oxide. A tunneling spectroscopy study. *Surf. Sci.* **1978**, *71*, 1-14.

148. Lee, D. Preparation of a sulfonated carbonaceous material from lignosulfonate and its usefulness as an esterification catalyst. *Molecules* **2013**, *18*, 8168-8180.
149. Puică, N. M.; Pui, A.; Florescu, M. FTIR spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather. *Eur. J. Sci. Theol.* **2006**, *2*, 49-53.
150. Malea, E.; Boyatzis, S. C.; Kehagia, M. Cleaning of tanned leather: testing with infra red spectroscopy and SEM-EDAX. **2010**, 1-12.
151. Wawer, I.; Zielinska, A. ¹³C-CP-MAS-NMR studies of flavonoids. I. Solid-state conformation of quercetin, quercetin 5'-sulphonic acid and some simple polyphenols. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *10*, 33-38.
152. Subramani, K.; Mohan, S.; Anbarasan, P. M. Separation and identification of four phenolic acids from some selected medicinal plants of South India. *Nat. Prod. An Indian J.* **2016**, *12*, 57-61.
153. Hoong, Y.; Pizzi, A.; Tahir, P.; Pasch, H. Characterization of Acacia mangium polyflavonoid tannins by MALDI-TOF mass spectrometry and CP-MAS ¹³C NMR. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1268-1277.
154. Thompson, D.; Pizzi, A. Simple ¹³C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 107-112.
155. Zhang, L. L.; Lin, Y. M. HPLC, NMR and MALDI-TOF MS analysis of condensed tannins from Lithocarpus glaber leaves with potent free radical scavenging activity. *Molecules* **2008**, *13*, 2986-2997.
156. Reid, D. G.; Bonnet, S. L.; Kemp, G.; Westhuizen, J. H. van Der Phytochemistry analysis of commercial proanthocyanidins. Part 4 : Solid state ¹³C NMR as a tool for in situ analysis of proanthocyanidin tannins , in heartwood and bark of quebracho and acacia, and related species. *Phytochemistry* **2013**, *94*, 243-248.
157. Hemingway, R. W.; Tohison, F. L.; McGraw, G. W. Conformation and complexation of tannins: NMR spectra and molecular search modeling of flavan-3-ols. *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 424-433.
158. Debye, P.; Huckel, E. The theory of electrolytes I. The lowering of the freezing point and related occurrences. *Phys. Zeitschrift* **1923**, *24*, 185-206.
159. Cruz, R. C. D.; Segadães, A. M.; Oberacker, R.; Hoffmann, M. J. Double layer electrical conductivity as a stability criterion for concentrated colloidal suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *520*, 9-16.
160. Hunter, R. J.; O'Brien, R. W. Electroacoustic characterization of colloids with unusual particle properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *126*, 123-128.
161. Chibowski, S.; Grządka, E.; Patkowski, J. Influence of a type of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and the structure of adsorbed polymer layer in the system: Polyacrylic Acid/SiO₂. *Croat. Chem. Acta* **2009**, *82*, 623-631.
162. Vermöhlen, K.; Lewandowski, H.; Narres, H.-D.; Schwuger, M. J. Adsorption of polyelectrolytes onto oxides - the influence of ionic strength, molar mass, and Ca²⁺ ions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *163*, 45-53.
163. Fu, E.; Somasundaran, P.; Maltesh, C. Hydrocarbon and alcohol effects on sulfonate adsorption on alumina. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *112*, 55-62.

164. Nagashima, K.; Blum, F. D. Adsorption of sodiumn-decylbenzenesulfonate onto alumina: relationships between macro- and microscopic behavior. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *214*, 8-15.
165. Pham, T. D.; Kobayashi, M.; Adachi, Y. Adsorption of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate onto alpha alumina with small surface area. *Colloid Polym. Sci.* **2015**, *293*, 217-227.
166. Meder, F.; Brandes, C.; Treccani, L.; Rezwani, K. Controlling protein-particle adsorption by surface tailoring colloidal alumina particles with sulfonate groups. *Acta Biomater.* **2013**, *9*, 5780-5787.
167. Chibowski, S.; Wiśniewska, M.; Urban, T. Influence of solution pH on stability of aluminum oxide suspension in presence of polyacrylic acid. *Adsorption* **2010**, *16*, 321-332.
168. Mayo, D. W.; Mille, F. A.; Hannah, R. W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*; Wiley: New Jersey, **2004**.
169. Das, K. K.; Somasundaran, P. Flocculation-dispersion characteristics of alumina using a wide molecular weight range of polyacrylic acids. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *223*, 17-25.
170. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*; 84th ed.; CRC Press: Boca Raton, **2003**.
171. Kim, H.; Chung, T. D. Voltammetric determination of the pK_a of various acids in polar aprotic solvents using 1,4-benzoquinone. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *498*, 209-215.
172. Blanco, S. E.; Almandoz, M. C.; Ferretti, F. H. Determination of the overlapping pK_a values of resorcinol using UV-visible spectroscopy and DFT methods. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *61*, 93-102.
173. Erdemgil, F. Z.; Şanlı, S.; Şanlı, N.; Özkan, G.; Barbosa, J.; Guiteras, J.; Beltrán, J. L. Determination of pK_a values of some hydroxylated benzoic acids in methanol-water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. *Talanta* **2007**, *72*, 489-496.
174. Muzolf-Panek, M.; Gliszczyńska-Świgło, A.; Szymusiak, H.; Tyrakowska, B. The influence of stereochemistry on the antioxidant properties of catechin epimers. *Eur. Food Res. Technol.* **2012**, *235*, 1001-1009.
175. Herrero-Martínez, J. M.; Sanmartin, M.; Rosés, M.; Bosch, E.; Ràfols, C. Determination of dissociation constants of flavonoids by capillary electrophoresis. *Electrophoresis* **2005**, *26*, 1886-1895.
176. Jovanovic, S. V.; Steenken, S.; Tomic, M.; Marjanovic, B.; Simic, M. G. Flavonoids as antioxidants. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4846-4851.
177. Yang, X.; Sun, Z.; Wang, D.; Forsling, W. Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 395-404.

7 ANEXOS

Anexo I: Composição dos taninos no extrato de acácia (adaptado: [122]).

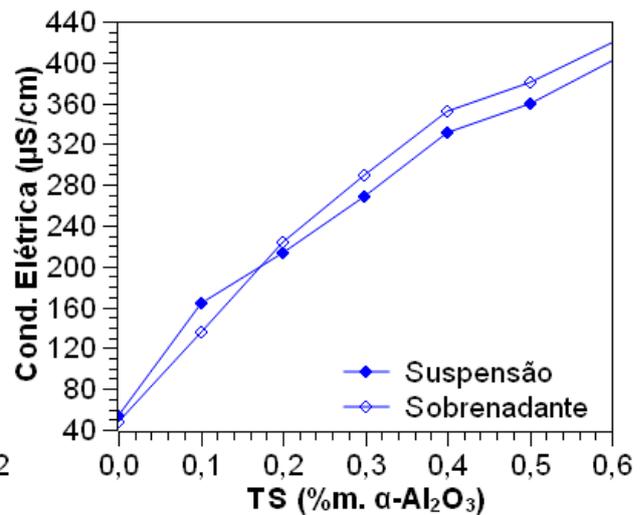
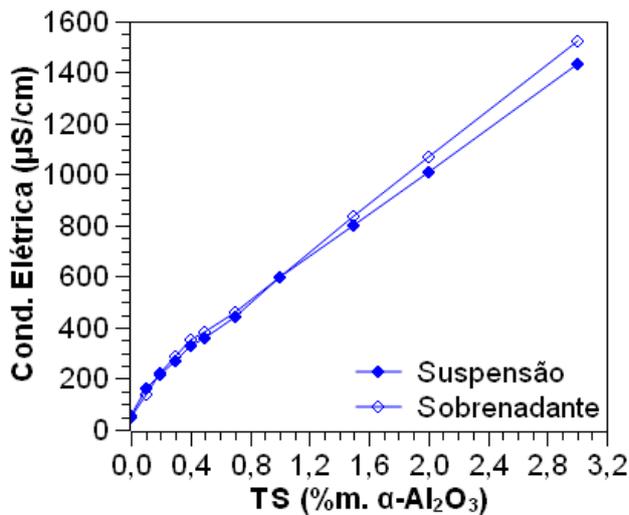
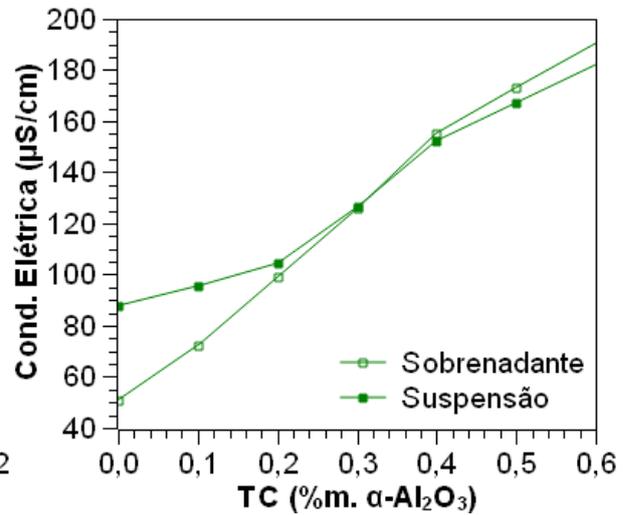
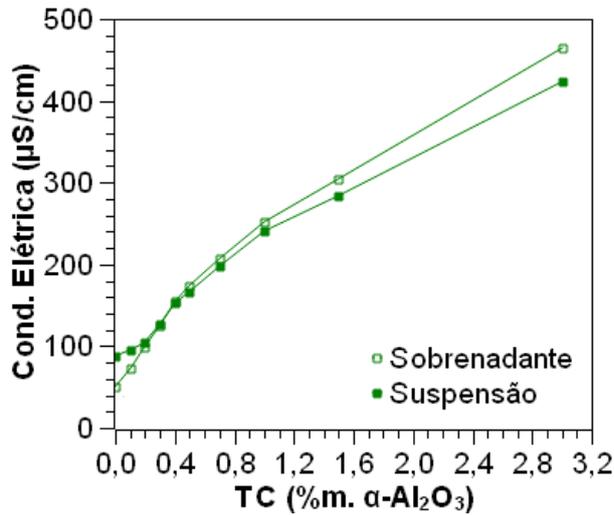
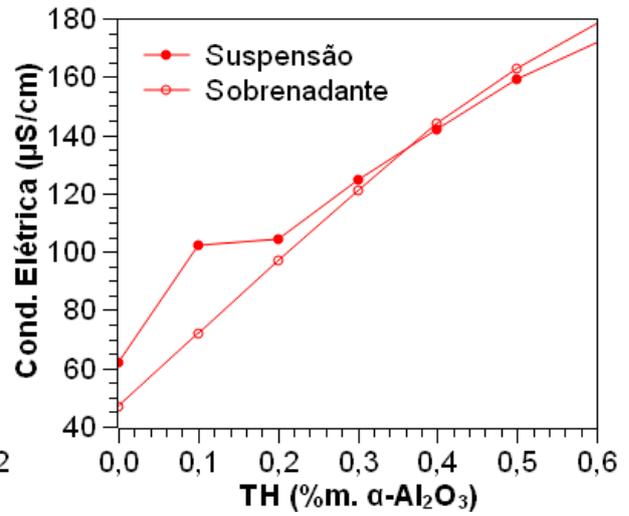
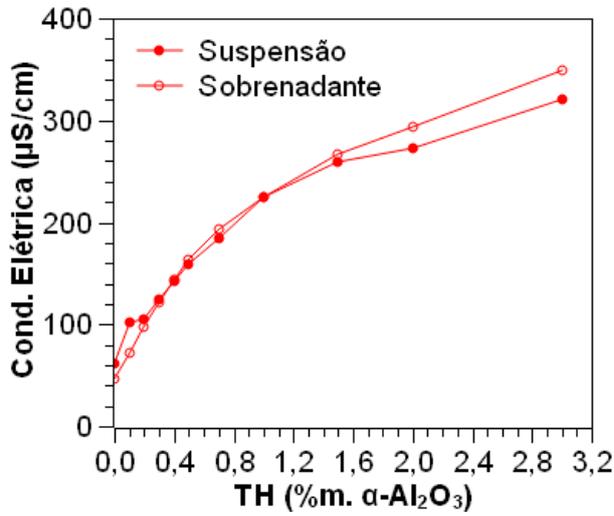
Oligômero		Unidade iniciadora		Unidade de extensão		M _m (g/mol)	Composição (%m.)		
		C	G	F	R				
<i>Monômeros</i>	C	1				290	11,0	1,0	
	G		1			305	44,5	4,0	
	R				1	290	44,5	4,0	
								9,0	
<i>Dímeros</i>	C-F	1		1		561	12,0	5,0	
	C-R	1			1	577	43,0	18,0	
	G-F		1	1		577	7,0	3,0	
	G-R		1		1	593	38,0	16,0	
								42,0	
<i>Trímeros</i>	F-C-F	1		2		833	5,0	2,0	
	F-C-R	1		1	1	849	20,0	8,0	
	F-G-F		1	2		849	3,0	1,0	
	R-C-R	1			2	865	33,0	13,0	
	F-G-R		1	1	1	865	13,0	5,0	
	R-G-R		1		2	881	28,0	11,0	
								40,0	
<i>Tetrâmeros</i>	F-C-F-F	1		3		1105	7,0	0,6	
	F-C-F-R	1		2	1	1121	6,0	0,5	
	F-C-R-R	1		1	2	1127	17,0	1,5	
	R-C-R-R	1			3	1153	17,0	1,5	
	F-G-F-F		1	3		1121	6,0	0,5	
	F-G-F-R		1	2	1	1137	6,0	0,5	
	F-G-R-R		1	1	2	1153	17,0	1,5	
	R-G-R-R		1		3	1169	23,0	2,0	
								8,6	
<i>5<n>8</i>								1,4	
							Total	100	

C=Catequina, G=Galocatequina, F=Fisetinidol, R=Robinetinidol, M_M=massa molecular

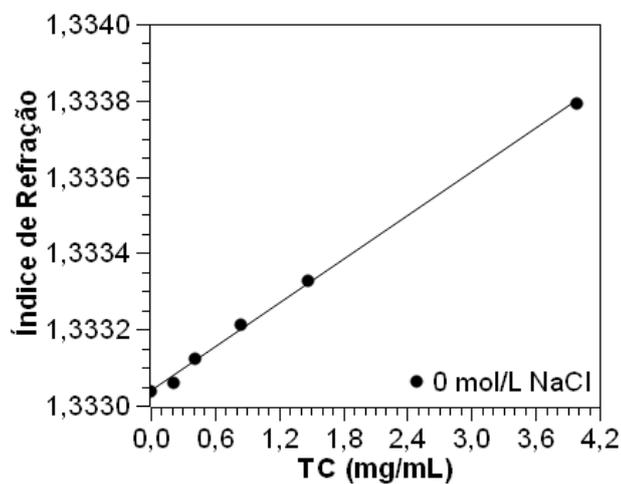
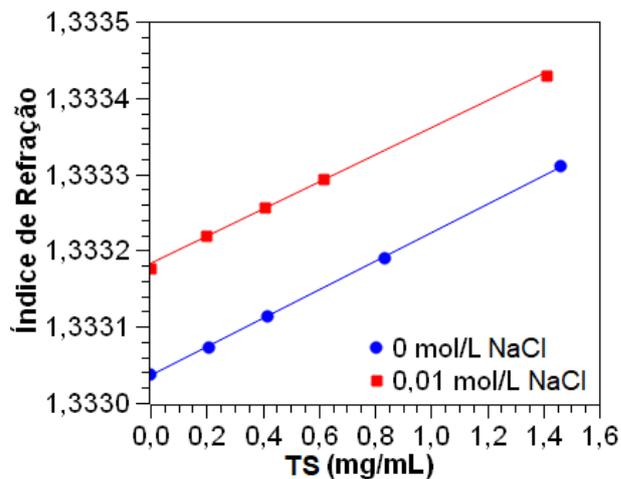
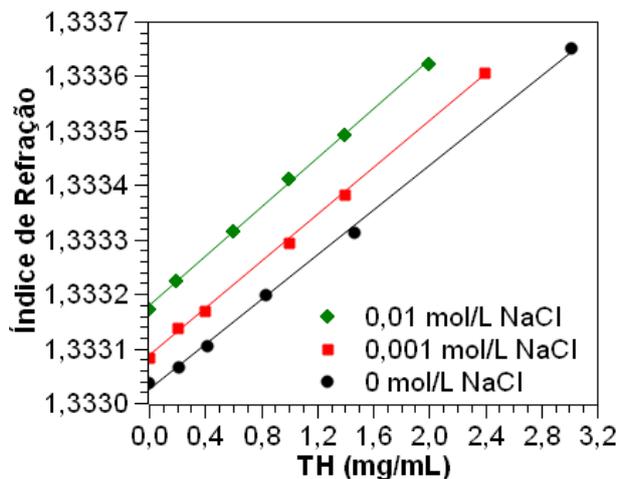
Anexo II: Compostos aromáticos e valores de pK_a correspondentes.

Composto	Estrutura	pK _a	Fonte
Ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzoico Ácido gálico		4,25±0,16 ^{pKa1} 8,00±0,70 ^{pKa2} 11,33±0,84 ^{pKa3} 13,60±0,50 ^{pKa4}	[116,170–173]
1,2-dihidróxibenzeno Catecol		9,25±0,13 ^{pKa1} 12,58±0,50 ^{pKa2}	[131,170–172]
1,3- dihidróxibenzeno Resorcinol		9,35±0,28 ^{pKa1} 11,03±0,48 ^{pKa2}	[131,170–172]
1,2,3- dihidróxibenzeno Pirogalol		9,11±0,17 ^{pKa1} 11,31±0,12 ^{pKa2} >14,00 ^{pKa3}	[131,170–172]
1,3,5- dihidróxibenzeno Floroglucinol		8,45±0,45 ^{pKa1} 9,55±0,35 ^{pKa2} 13,38±0,62 ^{pKa3}	[131,170–172]
Catequina		8,71±0,26 ^{pKa1} 9,82±0,41 ^{pKa2} 11,71±0,45 ^{pKa3} 13,25 ^{pKa4}	[170,174–176]
Galocatequina		8,35±0,06 ^{pKa1}	[170,174–176]
Fisetinidol		7,27±0,09 ^{pKa1} 9,15±0,56 ^{pKa2} 10,40±0,90 ^{pKa3} 13,33±0,32 ^{pKa4}	[170,174–176]
Robinetinidol		7,90±0,18 ^{pKa1}	[170,174–176]
Ácido sulfuroso		1,87±0,02 ^{pKa1} 7,00 ^{pKa2}	[170,177]
Ácido benzenossulfônico Ácido fenilsulfônico		0,70 ^{pKa1}	[170,177]
Ácido 3-hidróxibenzenosulfônico Ácido m-fenolsulfônico		2,55 ^{pKa1} 9,18±0,11 ^{pKa2}	[170,177]
Ácido 4-hidróxibenzenosulfônico Ácido p-fenolsulfônico		2,55 ^{pKa1} 9,07±0,04 ^{pKa2}	[170,177]

Anexo III: Resultados de condutividade elétrica das suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de TH, TC e TS e seus respectivos líquidos sobrenadantes.



Anexo IV: Curvas de calibração obtidas para a variação do índice de refração em função da concentração de TH, TC e TS em diferentes forças iônicas.



Tanino	NaCl (mol/L)	Equação da reta	R ²
TH	0	$y=1,333024 + 0,000205x$	0,9984
TH	0,001	$y= 1,333084 + 0,000216x$	0,9990
TH	0,01	$y=1,333178 + 0,000225x$	0,9989
TC	0	$y=1,333038 + 0,000191x$	0,9984
TS	0	$y=1,333035 + 0,000187x$	0,9998
TS	0,01	$y=1,333182 + 0,000178x$	0,9985