



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO SISTEMA  
CU, ZN, AL-CO<sub>2</sub>: PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS,  
ESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO TÉRMICO**

---

**Dissertação apresentada por:**

**SHEILA SILVA DOS SANTOS**

**BELÉM  
2009**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)  
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

---

S237s Santos, Sheila Silva dos

Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-Co<sub>2</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico / Sheila Silva dos Santos; orientador: José Augusto Martins Corrêa – 2009

x, 68 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

1. Argilas aniônicas. 2. Hidróxidos duplos lamelares. I. Universidade Federal do Pará. II. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* III. Título.

CDD 20. ed.: 666.42

---



**Universidade Federal do Pará**

**Instituto de Geociências**

**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO  
SISTEMA CU, ZN, AL-CO<sub>2</sub>: PROPRIEDADES  
MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO  
TÉRMICO**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**SHEILA SILVA DOS SANTOS**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **05 / 09 / 2009**

**Comitê de Dissertação:**

PROF. DR. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA (UFPA)  
(Orientador)

PROF. DR<sup>a</sup> SIBELE BERENICE C. PERGHER (URICER)  
(Membro)

PROF. DR. ROBERTO DE FREITAS NEVES (UFPA)  
(Membro)

Belém

**Dedico este trabalho a minha filha Yasmin que é minha maior felicidade, a meu esposo Flávio, pelo amor, incentivo e dedicação. E os meus amados pais que me ensinaram o verdadeiro valor da vida.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por sua eterna bondade.

A meus pais Nilo Duarte e Natalina Santos, por serem meus guardiões nessa vida, e por terem me guiado pelo caminho certo me ensinando os verdadeiros valores da vida.

A meu esposo Flávio, pelo incentivo, paciência e companheirismo que teve comigo.

A minhas irmãs Keyla e Soraya pela amizade e carinho que têm comigo hoje e sempre.

A meu sobrinho Alexandros pelos momentos de alegria.

A meu orientador José Augusto pelos ensinamentos, confiança e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo incentivo financeiro.

Aos professores: Thomas Scheller, Cláudio Lamarão, Rômulo Angélica e Natalino, pelos ensinamentos transmitidos.

A minhas amigas: Roberta, Adriana, Viviam e em especial a Valéria pela companhia, amizade e experiência.

E a todos àqueles que de alguma maneira participaram deste trabalho de dois anos, estando sempre ao meu lado.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	iv
AGRADECIMENTOS .....	v
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	viii
LISTRA DE ABREVIATURAS .....	vii
RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	3
1.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1. ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	5
2.2. NOMENCLATURA .....	9
2.3. SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	10
<b>2.3.1. Métodos de síntese direta</b> .....	10
<b>2.3.2. Métodos de síntese indireta</b> .....	12
2.4. PROPRIEDADES DOS HDLs .....	14
<b>2.4.1. Estabilidade térmica</b> .....	14
<b>2.4.2. Capacidade de troca iônica</b> .....	14
<b>2.4.3. Porosidade e área superficial</b> .....	15
<b>2.4.4. Efeito memória</b> .....	15
2.5. APLICAÇÕES .....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	18
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	19
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs DO SISTEMA [Cu, Zn, Al – CO <sub>3</sub> ] .....	25
<b>4.2.1. Difratomia de raios-X (DRX)</b> .....	25
<b>4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	27
<b>4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	28
<b>4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	29

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	
5.1. EXPERIMENTO 1: HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36 .....	30
5.2. EXPERIMENTO 2: HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39 .....	39
5.3. EXPERIMENTO 3: HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42 .....	47
5.4. EXPERIMENTO 4: HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45 .....	54
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	62
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64
<b>ANEXO</b> .....	68

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Esquema tridimensional da estrutura dos HDLs.	<b>3</b>
<b>Figura 2:</b> O arranjo das intercamadas lamelares e a estrutura cristalina do composto do tipo hidrotalcita.	<b>5</b>
<b>Figura 3:</b> Gotejamento das soluções	<b>20</b>
<b>Figura 4:</b> Mudança na coloração da solução após o tratamento hidrotérmico.	<b>21</b>
<b>Figura 5:</b> Filtração da solução obtida após o tratamento hidrotérmico.	<b>22</b>
<b>Figura 6:</b> Precipitado obtido após a lavagem e secagem.	<b>22</b>
<b>Figura 7:</b> Difratorômetro de raios-X de marca PANalytical, modelo X'PERT PRO.	<b>26</b>
<b>Figura 8:</b> Termoanalisador Stanton Redcroft.	<b>27</b>
<b>Figura 9:</b> Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1760 x FT-IR.	<b>28</b>
<b>Figura 10:</b> MEV modelo LEO – 1430.	<b>29</b>
<b>Figura 11:</b> Difratogramas dos compostos HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36.	<b>30</b>
<b>Figura 12:</b> Espectros de infravermelho dos compostos sintetizados no experimento 1.	<b>33</b>
<b>Figura 13:</b> Termogramas (ATD) das amostras HDLS 34, 35 e 36.	<b>34</b>
<b>Figura 14:</b> Termogramas (TG) das amostras HDLS 34, 35 e 36.	<b>34</b>
<b>Figura 15:</b> Micrografia da amostra HDLS 34.	<b>36</b>
<b>Figura 16:</b> Micrografia da amostra HDLS 35.	<b>37</b>
<b>Figura 17:</b> Micrografia da amostra HDLS 36.	<b>38</b>
<b>Figura 18:</b> Difratogramas de raios-X das amostras HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39.	<b>39</b>
<b>Figura 19:</b> Espectro de infravermelho da amostras HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39.	<b>41</b>
<b>Figura 20:</b> Termogramas (ATD) das amostras HDLS 37, 38 e 39.	<b>42</b>
<b>Figura 21:</b> Termogramas (TG) das amostras HDLS 37, 38 e 39.	<b>43</b>
<b>Figura 22:</b> Micrografia da amostra HDLS 37.	<b>44</b>
<b>Figura 23:</b> Micrografia da amostra HDLS 38	<b>45</b>



<b>Figura 24:</b> Micrografia da amostra HDLS 39.	<b>46</b>
<b>Figura 25:</b> Difractogramas de raios-X das amostras HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42.	<b>47</b>
<b>Figura 26:</b> Espectro de infravermelho das amostras HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42.	<b>49</b>
<b>Figura 27:</b> Termogramas (TG) das amostras HDLS 40, 41 e 42.	<b>50</b>
<b>Figura 28:</b> Termogramas (ATD) das amostras HDLS 40, 41 e 42.	<b>50</b>
<b>Figura 29:</b> Micrografia da amostra HDLS 40.	<b>51</b>
<b>Figura 30:</b> Micrografia da amostra HDLS 41.	<b>52</b>
<b>Figura 31:</b> Micrografia da amostra HDLS 42.	<b>53</b>
<b>Figura 32:</b> Difractogramas das amostras HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45.	<b>54</b>
<b>Figura 33:</b> Termogramas (ATD) das amostras HDLS 43, 44 e 45.	<b>56</b>
<b>Figura 34:</b> Termogramas (TG) das amostras HDLS 43, 44 e 45.	<b>56</b>
<b>Figura 35:</b> Espectro de infravermelho das amostras HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45.	<b>58</b>
<b>Figura 36:</b> Micrografia da Amostra HDLS 43.	<b>59</b>
<b>Figura 37:</b> Micrografia da amostra HDLS 44.	<b>60</b>
<b>Figura 38:</b> Micrografia da amostra HDLS 45.	<b>61</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.	<b>6</b>
<b>Tabela 2:</b> Condições de Síntese.	<b>23</b>
<b>Tabela 3:</b> Valores do ângulo $2\Theta$ , distâncias interplanares $d$ para os compostos HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36 e valores de referência.	<b>31</b>
<b>Tabela 4:</b> Valores dos parâmetros $a$ e $c$ e o tamanho dos cristalitos do experimento 1.	<b>32</b>
<b>Tabela 5:</b> Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica do experimento 1.	<b>35</b>
<b>Tabela 6:</b> Valores do ângulo $2\Theta$ , distâncias interplanares $d$ para os compostos HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39 e valores de referência.	<b>40</b>
<b>Tabela 7:</b> Valores dos parâmetros $a$ e $c$ e o tamanho dos cristalitos do experimento 2.	<b>40</b>
<b>Tabela 8:</b> Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica do experimento 2.	<b>43</b>
<b>Tabela 9:</b> Valores do ângulo $2\Theta$ , distâncias interplanares $d$ para os compostos HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42 e valores de referência.	<b>48</b>
<b>Tabela 10:</b> Valores dos parâmetros $a$ e $c$ e o tamanho dos cristalitos do experimento 3.	<b>48</b>
<b>Tabela 11:</b> Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica do experimento 3.	<b>51</b>
<b>Tabela 12:</b> Valores do ângulo $2\Theta$ , distâncias interplanares $d$ para os compostos HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45 e valores de referência.	<b>55</b>
<b>Tabela 13:</b> Tabela 10: Valores dos parâmetros $a$ e $c$ e o tamanho dos cristalitos do experimento 4.	<b>55</b>
<b>Tabela 14:</b> Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica do experimento 4.	<b>57</b>

## RESUMO

Hidrotalcitas são argilas aniônicas, também conhecidas como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's), os quais possuem estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre essas camadas. Sua estrutura é semelhante à do mineral brucita. Podem ser representados genericamente pela fórmula:  $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)^{-1}_2 A^{n-}_{x/n} yH_2O$ , onde  $M^{2+}$  representa um cátion divalente,  $M^{3+}$  representa um cátion trivalente e  $A^{n-}$  representa um ânion intercalado com carga  $n^-$ . Foram sintetizados no laboratório em condições que favorecem a formação de cristais pequenos de alta área superficial. Sua caracterização foi feita por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia na faixa do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As sínteses foram feitas através do método de coprecipitação a pH variável, utilizando sulfatos de cobre e zinco, soluções de alumínio e solução de hidróxido sódio, todos com pureza analítica. As sínteses dos compostos foram agrupadas em quatro experimentos tendo sua variável pré-estabelecida (tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, grau de agitação e o tempo de gotejamento). Foram sintetizados três compostos em cada experimento. Os compostos sintetizados possuem alta cristalinidade, a intensidade e a largura de seus picos comprovam que os materiais se apresentam bem organizados e com empilhamento das lamelas. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al – CO<sub>3</sub> verificando suas propriedades morfológicas, estruturais e o seu comportamento térmico a partir de variáveis pré-estabelecidas durante o processo de síntese.

Palavras - chave: Argilas aniônicas e Hidróxidos duplos lamelares,

## ABSTRACT

Hydrotalcites are anionic clays, also known as layered double hydroxides (LDH), which have structure formed by stacking layers of mixed hydroxides of divalent and trivalent cations with hydrated anions in the spaces between those layers. Your structure is similar to brucite mineral. This compounds can be represented by general formula:  $M^{2+}_x M^{3+}_x (OH)^{-1}_2 A^{n-}_{x/n} yH_2O$ , where  $M^{2+}$  represents the divalent cation,  $M^{3+}$  represents a trivalent one and  $A^{n-}$  an anion with  $n^-$  charge. The LDHs of system Cu, Zn, Al – CO<sub>3</sub> were synthesized in the laboratory under conditions that favor the formation of small crystals of high surface area. The characterization was made by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The syntheses were based on co-precipitation method, under different synthesis conditions (hydrothermal bath; tritiation time), using copper and zinc sulphate, aluminum and sodium hydroxide solutions, all with analytical grade. The compounds synthesized have high crystallinity, the intensity of its peaks prove that the materials have been well organized and stacked with the lamellae. The objective of this work was to synthesize and characterize layered double hydroxides with Cu, Zn, Al – CO<sub>3</sub> system, analyzing morphological and structural properties and your thermal behavior through variable synthesis conditions.

Keywords: Anionic clays and Layered double hydroxides (LDH).

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

As argilas são minerais importantes os quais têm sido amplamente usadas nas indústrias. São comumente encontradas na natureza e podem ser usadas em um gama de materiais versáteis. O termo argila engloba dois grupos gerais: argilas catiônicas que são amplamente encontradas na natureza, como por exemplo as esmectitas, e as argilas aniônicas, que são raras na natureza porém podem ser facilmente sintetizadas em laboratório a um custo relativamente baixo [HICKEY et al. 2000].

As argilas aniônicas são também chamadas de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos do tipo hidrotalcita, sendo reportados por mineralogistas desde o início deste século (Kurnacov & Chernykh 1926; Aminoff & Broomé 1930; Read & Dixon 1933; Frondel 1941); são relativamente raros e associados a rochas metamórficas. Podem ocorrer em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação [CREPALDI & VALIM 1998].

Estes compostos apresentam características estruturais onde se destacam a presença de dois cátions metálicos, bi e trivalentes, ocupando o interior de octaedros, numa estrutura semelhante a da brucita -  $Mg(OH)_2$  em que parte dos cátions divalentes encontra-se parcialmente substituída por cátions trivalentes. Com isso gera-se um excesso de cargas positivas nas lamelas o que é compensado por ânions interlamelares em geral carbonatos e moléculas de água, como é mostrado na Figura 1.

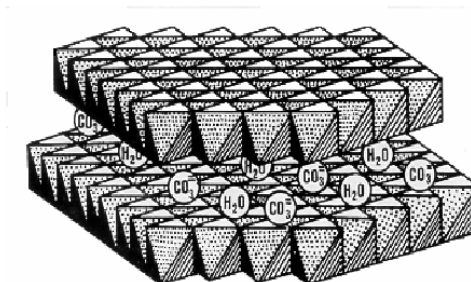


Figura 1: Esquema tridimensional da estrutura dos HDLs (SALINAS & ARCHILA, 1998)

De acordo com Cavani et al. (1991), os HDLs apresentam fórmula geral:



$M^{2+}$  representa um cátion metálico divalente

$M^{3+}$  representa um cátion metálico trivalente

$A^{n-}$  representa um ânion intercalado com carga  $n^-$

$x$  representa a relação  $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$  que pode variar de 0,1 a 0,33.

Segundo Cardoso (2002), os Hidróxidos Duplos Lamelares foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht, baseado na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base.

Os HDLs possuem diversas aplicações como, por exemplo: catalisadores e precursores de catalisadores, trocadores iônicos, materiais adsorventes e possuem diversas aplicações no campo medicinal e ambiental.

Segundo Crepaldi & Valim (1998), estes HDLs estão sendo utilizados como catalisadores heterogêneos, devido a grande superfície básica que apresentam, podendo ainda ser utilizados como suporte para catalisadores aniônicos.

O comportamento catalítico dos HDLs, depende da composição química dos cátions metálicos, das condições de preparação e do tratamento térmico ao qual é submetido [MEIRA, 2005].

Pinnavaia e colaboradores suportaram um complexo de rutênio ( $Ru_3(CO)_{12}$ ) em um HDL do sistema [Mg-Al- $CO_3$ ], este material suportado foi utilizado como catalisador na reação de hidrogenação do monóxido de carbono. A reação tornou-se mais seletiva, rendendo como produto preferencial o metanol, com a utilização deste catalisador [CREPALDI & VALIM, 1998].

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de HDLs com Zn-Cu-Al- $CO_3$ , que são considerados excelentes precursores de óxidos mistos usados como catalisadores para a produção de metanol.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ESTRUTURA DOS HIDROXIDOS DUPLOS LAMELARES

Para entender a estrutura de um HDL deve-se primeiramente analisar a estrutura do mineral brucita -  $Mg(OH)_2$ , que apresenta cátions magnésio localizados no centro de octaedros coordenados por ânions hidroxilas. Nesta estrutura, estes octaedros compartilham arestas entre si, formando camadas neutras e planas, as quais são empilhadas através de ligações de hidrogênio entre as camadas adjacentes.

Se uma troca iônica acontece entre o cátion divalente e um trivalente, há um excesso de carga que faz com que as lamelas fiquem carregadas positivamente. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions de compensação interlamelares e moléculas de água, surgindo daí o hidróxido duplo lamelar [ARAÚJO, 2003].

As moléculas de água estão localizadas nos espaços interlamelares em torno dos ânions de compensação, como ilustra a Figura 2 que também permite ver o arranjo espacial [CAVANI et al., 1991], [TAYLOR et al., 1973].

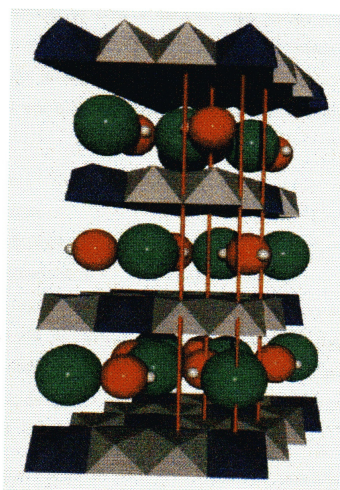


Figura 2: O arranjo das intercamadas lamelares e a estrutura cristalina do composto do tipo hidrotalcita.

O octaedro preto contém o cátion alumínio e o octaedro cinza contém o cátion magnésio. O mesmo posicionamento dos cátions da primeira lamela só se repete na

quarta lamela. As moléculas de H<sub>2</sub>O (bolinha vermelha e branca) e o ânion de compensação Cl<sup>-</sup> (esfera verde) ocupam a região interlamelar, [RENNEMAN, 1997].

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes podem ser: Mg, Ni, Cu, Zn, Ca e Mn e os cátions trivalentes podem ser: Al, Cr, Fe, Mn, Sc e Ga [ROY et al. 1992].

Os HDLs podem também ser obtidos com um único metal em dois estados de oxidação diferentes (Ex.:  $[\text{Fe}^{+2}_{1-x}\text{Fe}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), estes HDLs constituem os “green rusts” ou ferrugem verdes [MARANGONI, 2005].

Através da fórmula geral é possível prever infinitas combinações de cátions, que poderiam originar HDLs. A Tabela 1 apresenta várias destas combinações, que já foram estudadas e produziram hidróxidos duplos lamelares.

Tabela 1 - Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

<b>Cátions</b>	<b>Divalentes</b>								
	<b>Mg</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>Li*</b>
<b>Trivalentes</b>									
<b>Al</b>	x	X	X	X	X	x	x	x	X
<b>Fe</b>	x	X					x		
<b>Cr</b>	x	X	X	X					
<b>Co</b>		X			X				
<b>Mn</b>						x			
<b>Ni</b>		X							
<b>Sc</b>	x								
<b>Ga</b>						x			
<b>Ti**</b>					X				

\*Monovalente

\*\*Tetraivalente

Fonte: CARDOSO, 2002.



Segundo Reis (2004), diferentes HDLs podem ser obtidos substituindo-se os ânions interlamelares em um composto previamente preparado o que aumenta ainda mais a versatilidade destes materiais.

Praticamente não há limitações para a natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva da lamela, o único problema pode estar relacionado à preparação do material puro e bastante cristalino [CARDOSO, 2002].

Como os ânions hidratados estão alojados nos espaços interlamelares, estes são livres para se movimentarem, o que atribui a esses compostos a capacidade de troca iônica. Os íons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação [MARANGONI, 2005].

Miyata (1983), classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar:



Deve-se chamar atenção para o fato desta série ser efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Em termos de cinética a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado [ARAÚJO, 2003].

Numerosos estudos envolvendo síntese e a contribuição das propriedades físico-químicas do ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  em HDLs têm sido apresentados devido ao seu potencial como precursor para catalisadores; misturas com óxidos, assim como os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  que tem recebido considerável atenção devido sua alta capacidade de troca iônica [VELU & SWAMY, 1997].

Quando se prepara um HDL, com ânions diferentes de  $\text{CO}_3^{2-}$ , é difícil evitar a contaminação da solução com  $\text{CO}_2$  que se encontra no ar. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, e este fato foi relacionado à forte interação do carbonato com as lamelas. Isso, aliado a sua maior abundância, explica a maior ocorrência deste ânion nos HDLs naturais [ARAÚJO, 2003].

Estudos de difração de raios-X em monocristal e no pó, mostram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada, o que pode ser comprovado por suas características físicas, como por exemplo, propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas. Tais propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido [CREPALDI & VALIM, 1998].

Geralmente estes HDLs, têm maior afinidade por ânions multivalentes do que monovalentes. Por exemplo, o carbonato é preferencialmente adsorvido por apresentar maior capacidade de estabilização lamelar e não é substituído facilmente por outros ânions [RODRIGUES, 2006].

Para o composto ser classificado como HDL, não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. A literatura especializada reporta a síntese de HDLs contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente [INDIRA *et al.*, 1994]. Corrêa (2003) sintetizou HDLs contendo Cu e Zn como metais bivalentes e alumínio como metal trivalente.

Do ponto de vista estrutural os HDLs podem ser classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na seqüência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal sendo três vezes o espaçamento basal e um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal [CREPALDI & VALIM, 1998].

Vários fatores importantes devem ser observados na formação de HDLs, como por exemplo:

- ✓ A diferença entre os raios iônicos dos cátions, pois, cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples [CREPALDI & VALIM, 1998].
- ✓ O número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo. Entretanto, não é suficiente que os cátions tenham o mesmo número de coordenação, também é importante que os tamanhos dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion [CREPALDI & VALIM, 1998].

- ✓ A razão  $M^{2+}/M^{3+}$  influencia na composição das camadas do tipo brucita, pois equivale à quantidade de íons  $M^{2+}$  substituídos por  $M^{3+}$ . Esta razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido. A redução nesta razão implica num aumento da densidade de carga na lamela, visto que cada cátion trivalente produz uma carga positiva, sendo assim implica também na intercalação de quantidades maiores de ânions [ARAÚJO, 2003].
- ✓ O número, o tamanho, a orientação dos ânions e a força das ligações entre ânions e os grupos hidroxilícos das camadas tipo brucita determinam a espessura das intercamadas [CAVANI et al., 1991].
- ✓ Na preparação de HDLs deve-se observar a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial, pois quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará [CREPALDI & VALIM, 1998]
- ✓ A cristalinidade dos compostos sintetizados aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento após a mistura das soluções, onde a melhora na cristalinidade está associada com o aumento do tamanho dos cristais [NAVARRETE & SPRUNG, 2002].

## 2.2. NOMENCLATURA

Os HDLs sintéticos não apresentam composição bem definida, o que torna inviável utilizar os mesmos nomes dados às argilas naturais, como por exemplo, hidrotalcita, manasseita, piroaurita, etc. Alguns autores utilizam formas abreviadas para descrever o sistema o qual o HDL é composto, simbolizam esses materiais como MII – MIII, MII – MIII – X, ou ainda MII / MIII – X (em que X representa o ânion intercalado). Essas notações abreviadas não fornecem informações sobre a estrutura e/ou não representam completamente a composição química.

Roy et al., propôs uma forma mais completa de abreviatura:



Em que  $n$  é o número de moléculas de água de hidratação na fórmula molecular,  $x$  é a razão entre os cátions,  $ss$  é o tipo de simetria e  $d$  representa o espaçamento basal (distância entre as duas camadas inorgânicas adjacentes) em Angstrom.

### 2.3. SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados por vários métodos (síntese direta e indireta), o que não significa facilidade na preparação de compostos puros, mas que diferentes métodos de síntese podem ser adotados em função da composição requerida.

Existem vários métodos diretos para a síntese de HDLs, e os principais são: método do sal-base, também chamado de coprecipitação, método do sal-óxido e a síntese hidrotérmica, este último bem menos utilizado [CARDOSO, 2002].

Na síntese indireta, temos a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor, onde os métodos utilizados para esta substituição, são: troca iônica direta em solução; troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido; substituição aniônica por regeneração do precursor calcinado, e a substituição em fase dupla.

#### 2.3.1. Métodos de síntese direta

##### ✓ Método do sal-base ou coprecipitação

Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht, o qual utilizou soluções diluídas para preparar um HDL do sistema  $[Mg-Cr-CO_3]$ . Algumas mudanças foram propostas por pesquisadores na utilização deste método, dando destaque para Reichle o qual utilizou soluções concentradas (0,1 a 3,5 mol/L) obtendo melhores resultados [CARDOSO, 2002].

Segundo Crepaldi 1998, para a síntese por coprecipitação, além da concentração das soluções, deve-se ter o controle das seguintes condições: velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da solução formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa), e a temperatura da mistura (geralmente realizada à

temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura, utiliza temperaturas inferiores a 35°C)

Este método pode ser utilizado de duas maneiras: a pH constante ou pH variável, sendo este mais comumente utilizado na preparação de HDLs. A coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Para evitar a formação de hidróxidos simples este método é realizado a temperaturas relativamente baixas [CARDOSO, 2002].

A coprecipitação em pH constante é feita através da adição de uma solução contendo os sais dos cátions sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado, o pH é controlado e mantido constante durante a síntese, através da adição de uma solução alcalina, sob forte agitação à temperatura ambiente [CREPALDI, 1998].

A vantagem deste método em relação ao primeiro é a maior versatilidade quanto ao controle das condições, maior homogeneidade, pureza de fase e cristalinidade dos materiais obtidos [REIS, 2004].

#### ✓ **Método do sal-óxido**

Segundo Jing et al. (2005), este método foi inicialmente utilizado por Boehn et al. (1977) na preparação do HDL do sistema Zn/Cr-Cl, o qual consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado.

O método consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante [CREPALDI, 1998].

#### ✓ **Síntese Hidrotérmica**

Neste método, os dois cátions, di e trivalente, são utilizados como óxidos. Estes óxidos são suspensos em água onde se adiciona uma solução contendo o ácido cuja

base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza seu anidrido, sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura. Este método apresenta uma grande vantagem em relação aos outros, que é evitar a presença de sais [CARDOSO, 2006].

Este método tem sido utilizado para controlar o tamanho dos cristais e sua distribuição, quando soluções salinas de magnésio e alumínio são utilizadas junto com soluções alcalinas na preparação de HDLs do sistema Mg/Al/CO<sub>3</sub>.

### **2.3.2. Métodos de síntese indireta**

Os HDLs precursores utilizados no método de síntese indireta são sintetizados por métodos diretos de síntese. A difusão dos ânions interlamelares altamente favorável nos HDLs possibilita a preparação de novos materiais por meio de reações de substituição. Esta substituição pode ser feita de várias maneiras e envolve a capacidade dos ânions intercalados para estabilizar a estrutura lamelar [TRONTO, 2006].

#### **✓ Troca Iônica Direta em Solução**

O método de troca iônica em solução, consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares cloretos ou nitratos, que é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, pois o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência a ser intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor [RIBEIRO, 2008].

#### **✓ Troca Iônica do Ânion Interlamelar do Precursor em Meio Ácido**

Segundo Cardoso (2006), este método é realizado utilizando-se um HDL precursor contendo ânions carbonato ou ânions orgânicos susceptíveis ao ataque

ácido, pois os mesmos são ânions protonáveis em valores de pH que não são suficientes para destruir a lamela de hidróxidos. No caso do carbonato, o ânion a ser substituído é eliminado no meio reacional na forma de dióxido de carbono, sendo possível utilizar uma solução diluída do ânion a ser intercalado. Para a intercalação de ânions orgânicos é necessário que as espécies sejam estáveis em meio ácido. Neste caso, uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionada a uma suspensão de um HDL contendo um ânion interlamelar susceptível ao ataque ácido. Quando a forma ácida do ânion a ser intercalado não está disponível, é possível ajustar o pH do meio reacional pela adição de um ácido cuja base conjugada apresenta pouca tendência a ser intercalada, como por exemplo o ácido nítrico.

#### ✓ **Substituição Aniônica por Regeneração do Precursor Calcinado**

Neste método o HDL precursor contendo o ânion carbonato é calcinado para a eliminação do ânion carbonato. Após a calcinação obtém-se um óxi-hidróxido duplo que colocado em contato com a solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado dá origem a um novo HDL. Este método, porém, está limitado a HDLs que apresentam a propriedade de regeneração, mais conhecida como “efeito memória” [REIS, 2004].

#### ✓ **Substituição em Fase Dupla**

Segundo Cardoso (2002), neste método utiliza-se um HDL precursor contendo o ânion dodecilsulfato (DS) intercalado. A troca aniônica é realizada através da adição de um tensoativo catiônico (CTAB, brometo de N-cetil- N, N, N-trimetil-amônio) numa suspensão que contenha o precursor, o ânion a ser trocado em contato com uma fase orgânica (clorofórmio) onde o sal formado entre os tensoativos aniônico e catiônico seja solúvel. Assim o ânion do tensoativo no precursor pode ser deslocado para a fase orgânica permitindo a intercalação do ânion de interesse.

## 2.4. PROPRIEDADES DOS HDLs

Os HDLs apresentam uma quantidade variada de propriedades devido às diferentes composições e aos diferentes métodos de síntese com os quais estes compostos são produzidos.

### 2.4.1. Estabilidade térmica

A caracterização térmica dos HDLs geralmente é feita através da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. A decomposição térmica dos HDLs pode ocorrer em três etapas: 1) a primeira etapa de decomposição térmica corresponde a eliminação de moléculas de água adsorvidas e água de hidratação. Esta eliminação ocorre geralmente em uma faixa que vai da temperatura ambiente até 100°C para moléculas de água adsorvidas e acima desta temperatura até aproximadamente 200°C são eliminadas as moléculas de água de hidratação, 2) a segunda corresponde a eliminação de grande parte dos grupos hidroxila presentes nas folhas inorgânicas e também a perda do ânion interlamelar. Os grupos hidroxila são decompostos por condensação com formação de moléculas de água. Esta etapa pode ocorrer entre temperaturas de 300°C à 500°C, 3) esta etapa ocorre à temperaturas superiores à 500°C, corresponde ao colapso da estrutura lamelar, geralmente com a formação de um óxido ou óxi-hidróxido. A decomposição de grupos hidroxila residuais ocorrerá até cerca de 600°C à 700°C [TRONTO, 2006].

### 2.4.2. Capacidade troca iônica

Esta propriedade é uma das mais importantes, pois possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar. Esta propriedade depende da razão entre os cátions metálicos  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ . A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de  $x$  (na fórmula geral) de  $0,5 > x > 0,14$ . Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica [REIS, 2004].



De acordo com Cavani 1991, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica; uma redução nesta razão, ou o aumento na densidade de carga, dificulta a cinética do processo de troca e o contrário diminui a capacidade total de troca aniônica do material.

### **2.4.3. Porosidade e área específica**

Estas propriedades estão intimamente ligadas e são de grande importância para a aplicabilidade dos HDLs como adsorventes e catalisadores.

De acordo com Silvério (2004), os valores de área específica encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão em uma faixa de 50 a 100m<sup>2</sup>/g, sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água. Quando ânions orgânicos são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro. Quando a síntese é realizada a altas temperaturas, uma diminuição na área específica é observada, podendo chegar até 12m<sup>2</sup>/g.

Os poros são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos ( $\Phi < 20 \text{ \AA}$ ) e mesoporos ( $20 \text{ \AA} > \Phi < 500 \text{ \AA}$ ). Em HDLs puros, obtêm-se poros com diâmetros entre 75 a 300  $\text{\AA}$ . Quando calcinados a 723 K, observa-se um grande número de poros entre 20 e 40  $\text{\AA}$  resultando em um considerável aumento na área superficial [SILVÉRIO, 2004].

### **2.4.4. Efeito Memória**

Esta é a propriedade de regeneração estrutural que certos HDLs calcinados possuem, quando são colocados em contato com uma solução aquosa contendo os ânions passíveis de serem intercalados. A calcinação prévia deve ser feita em temperaturas em torno de 400°C. Esta propriedade é muito utilizada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da decomposição

térmica (calcinação) do HDL precursor (contendo ânions que se decomponham em compostos voláteis, como o carbonato) [CARDOSO, 2002].

## 2.5. APLICAÇÕES

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações.

Entre as aplicações mais exploradas, podemos citar:

- ✓ O uso como catalisadores heterogêneos, pois são capazes de produzir, por tratamento térmico, óxidos mistos básicos de alta área superficial. Na forma calcinada podem catalisar reações de desidrogenação, desidratação, condensação aldólica, polimerização, isomerização, hidrogenação, além de outras [CAVANI et al., 1991].
- ✓ Como suporte para catalisadores, os quais podem ser utilizados de duas formas: 1) o catalisador na forma aniônica é adsorvido na superfície do HDL ou 2) o catalisador é intercalado entre as lamelas do hidróxido [CARDOSO, 2002].
- ✓ Como precursores para catalisadores, sendo que a forma mais comum de se preparar um catalisador a partir de um HDL é através da calcinação deste.
- ✓ Como adsorventes potenciais e trocadores aniônicos, devido sua grande área específica. Esta troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a ser trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas [CONCEIÇÃO & PERGHER, 2007].
- ✓ Utilização de aditivos para polímeros como PVC, polipropileno e ABS os quais trazem benefícios como, por exemplo, maior estabilidade térmica,

maior resistência a chama e maior estabilidade frente a radiação ultravioleta [CREPALDI & VALIM, 1998].

- ✓ Na indústria farmacêutica, onde sua principal aplicação é como agente para o tratamento de úlceras gástricas utilizando o HDL de Mg-Al-CO<sub>3</sub> [CARDOSO, 2002].
- ✓ Outra aplicação no campo medicinal que tem sido pouco explorada é a utilização de HDLs como veículo na administração de drogas. Neste sentido poderia combinar ambas propriedades dos HDLs, como antiácido e como veículo de drogas (fármacos) intercaladas [CARDOSO, 2002].

### 3. OBJETIVOS

- ✓ O trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar física e mineralogicamente os Hidróxidos Duplos Lamelares do sistema Cu, Zn, Al - CO<sub>3</sub>, avaliando o seu comportamento térmico, variações morfológicas e estruturais através da variação do tempo do tratamento hidrotérmico, velocidade de adição de uma substância sobre a outra, grau de agitação e temperatura do tratamento hidrotérmico dos HDLs sintetizados.
  
- ✓ Obter hidróxidos duplos lamelares com alta cristalinidade, pureza de fase e altos valores de área superficial;
  
- ✓ Aperfeiçoar o processo de síntese com a avaliação dos parâmetros experimentais determinantes na obtenção do HDL;

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação baseado na sistemática descrita por Reichle (1986), o qual consiste na adição de uma solução dos cátions di e trivalentes sobre uma solução em pH alcalino contendo o ânion a ser intercalado (pH decrescente).

Os HDLs do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub> foram sintetizados a partir de soluções de sulfato de cobre penta-hidratado, sulfato de zinco hexa-hidratado, alumínio e hidróxido de sódio. As sínteses foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando água deionizada e reagentes com grau analítico de pureza (Fluka e Merck).

Preparou-se uma solução utilizando-se 0,01 mol/L de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O com 0,01 mol/L de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O que foi denominada de solução 1. Posteriormente preparou-se uma solução alcalina utilizando-se 1,33 mol/L de NaOH com 0,41 mol/L de Al, esta solução foi chamada de solução 2.

Adicionou-se lentamente a solução 1 sobre a solução 2, de acordo com as condições pré-estabelecidas para cada experimento, em temperatura ambiente para cada síntese (Figura 3).



Figura 3: Gotejamento das soluções.  
Foto: Sheila Santos

Após a formação do precipitado e término do gotejamento, os compostos foram submetidos a um tratamento hidrotérmico para melhorar sua cristalinidade. As variáveis envolvidas no processo de síntese foram: Tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, tempo de gotejamento e grau de agitação, a razão  $x$  ( $M^{3+}/M^{3+} + M^{2+}$ ) foi de 0,25 e a razão molar  $R$  ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) foi de 1,92.

Após o tratamento hidrotérmico verificou-se uma mudança na coloração da solução obtida durante o gotejamento (de azul claro para cinza escuro) (Figura 4), esta então foi filtrada (Figura 5) e o precipitado obtido foi lavado, em seguida levado a estufa para secagem (Figura 6).

Posteriormente, foram caracterizados, por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia na faixa do infravermelho e microscopia eletrônica

de varredura (MEV), todas as análises foram feitas no Instituto de Geocências, na Universidade Federal do Pará. Na Tabela 2 são mostrados a identificação dos compostos sintetizados, as condições de síntese e o pH final da síntese. Os compostos foram agrupados em quatro experimentos.



Figura 4: Mudança na coloração da solução após o tratamento hidrotérmico (de azul claro para cinza escuro).

Foto: Sheila Santos



Figura 5: Filtração da solução obtida após o tratamento hidrotérmico.  
Foto: Sheila Santos

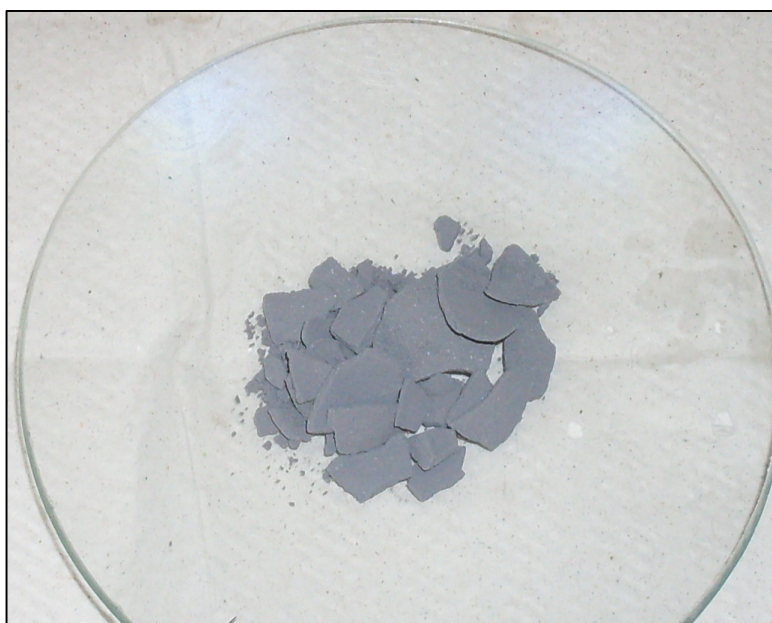


Figura 6: Precipitado obtido após a lavagem e secagem.  
Foto: Sheila Santos



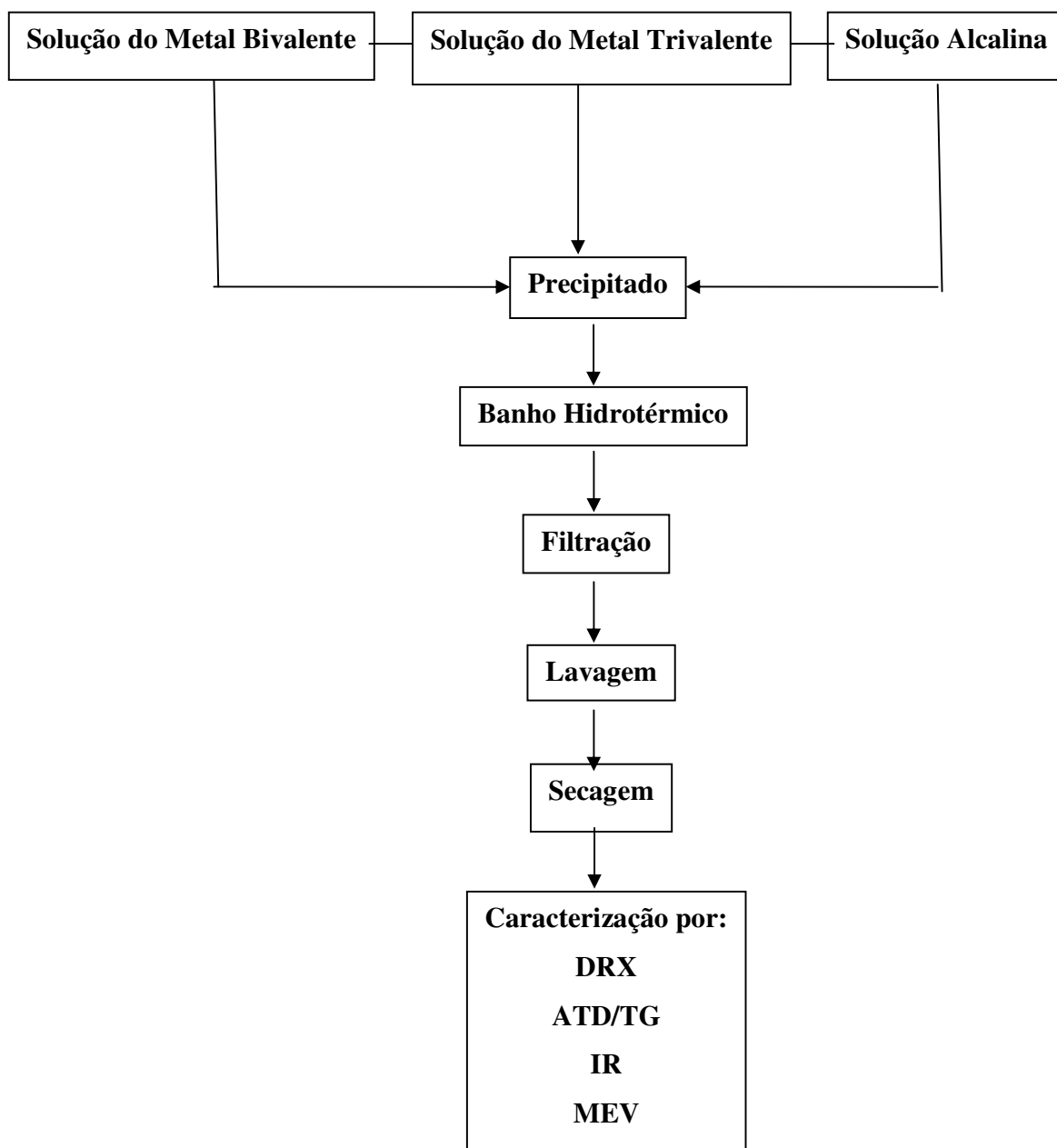
Tabela 2 – Condições de Síntese.

Experimentos	Compostos sintetizados	Tempo do B.H* (dias)	Temperatura do B.H*	Velocidade de Adição (mL/mim)	Grau de Agitação*	pH
1	HDLS 34	1	80° C	0,14	2*	13
	HDLS 35	2	80° C	0,14	2	12,5
	HDLS 36	3	80° C	0,14	2	12,5
2	HDLS 37	5	80° C	0,20	2	12
	HDLS 38	5	80° C	0,14	2	12
	HDLS 39	5	80° C	0,10	2	11
	HDLS 40	5	80° C	0,14	1*	12
3	HDLS 41	5	80° C	0,14	2*	13
	HDLS 42	5	80° C	0,14	3*	10
4	HDLS 43	5	T.A*	0,14	2	13
	HDLS 44	5	60°C	0,14	2	13
	HDLS 45	5	100°C	0,14	2	12

B.H\*: Banho Hidrotérmico

T.A\*: Temperatura Ambiente

Grau de Agitação\*: Moderado (1), Forte (2) e muito Forte (3)

**FLUXOGRAMA DA SÍNTESE**

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs DO SISTEMA [Cu,Zn-Al-CO<sub>3</sub>]

### 4.2.1. Difractometria de raios-X (DRX)

Esta técnica baseia-se na interação da radiação X (produzida pela excitação de algum metal, como cobre, ferro e cromo) com a matéria cristalina, a qual tem capacidade de difratar os raios X em direções cristalográficas preferenciais e que são típicas para cada espécie mineral. Dessa forma, a difratometria de raios-X é adequada para identificar as espécies minerais, presentes na amostra em porção maior que 5% em peso (FIGUEIREDO, 2000).

Na difração de Raios-X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de Raios-X monocromático. A radiação refletida é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg ( $2\Theta$ ). Nele, uma série de picos são registrados, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando sua identificação. (WEST, 1985).

William Bragg foi quem estabeleceu uma relação matemática entre o valor de  $d$  (distância interplanar) e o ângulo  $\Theta$  de incidência da radiação sobre a família de planos. Essa relação ficou conhecida como equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $d$  a distância entre os planos que formam a família e  $\Theta$  o ângulo de incidência da radiação sobre o plano, que será exatamente igual ao ângulo de reflexão no caso de um máximo de difração.

As análises por difratometria de raios-X foram realizadas no Laboratório de Difração e Fluorescência de raios X. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de raios-X de marca PANalytical, modelo X'PERT PRO (Figura 7), com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico de ânodo de Co ( $K\alpha_1$  1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv. Os registros foram obtidos no intervalo de 5 a 75°  $2\Theta$ . A aquisição de dados dos registros foram

realizadas com o software *X'Pert Data Collector*, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore*, também da PANalytical.

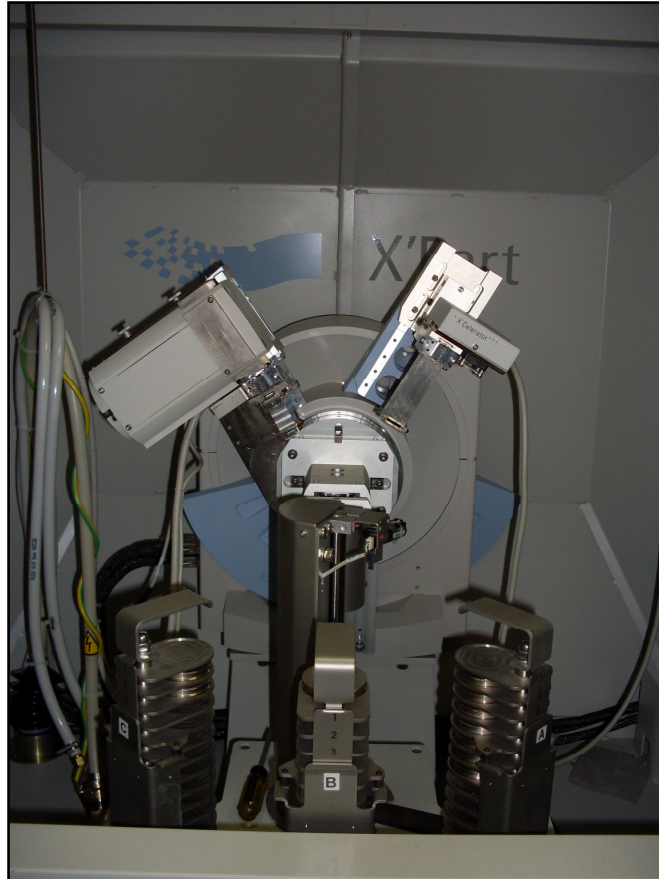


Figura 7: Difratorômetro de raios-X de marca PANalytical, modelo X'PERT PRO  
Fonte: Sheila Santos

A partir dos difratogramas obtidos na difratometria de raios-X, foi possível identificar os compostos como lamelar através da repetição dos picos basais (003, 006, 009, 012, 015, 018, 110 e 113). A intensidade e a largura dos picos indica que os compostos apresentam uma boa cristalinidade e organização quanto ao empilhamento das lamelas. Para indexação de cada um dos picos, foram feitas comparações com o padrão do banco de dados do programa da Philips (*X-pert High Score*), utilizando os padrões difratométricos do ICDD. Tendo os picos indexados utilizou-se a equação de Bragg para determinar os espaçamentos basais, que foram calculados pela média das distâncias encontradas para os picos basais identificáveis e de boa definição.

#### 4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica mostra como as variações de temperatura irão influenciar nas propriedades físico-químicas do HDL, como por exemplo: à temperaturas menores de 150 °C tem-se a perda de moléculas de água da camada interlamelar sem alterar a estrutura lamelar, entre 300 e 500 °C ocorre a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, ocorrendo a formação de óxidos-hidróxidos mistos. Entre 500 e 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo dos metais utilizados na formação do HDL, provocando um colapso da estrutura lamelar [SALINAS & ARCHILA,1998].

As análises conjugadas DTA e TG foram obtidas no termoanalisador *Stanton Redcroft* (Figura 8), equipado com um programador de temperatura e uma microbalança, com forno cilíndrico vertical e com conversor digital acoplado a um microcomputador. Foram utilizados cadinhos de porcelana e o peso das amostras variou entre 10 a 20 mg. A taxa de aquecimento de foi de 20º/min para os HDLs sintetizados, variando da temperatura ambiente (25°C) até 1.100°C.



Figura 8: Termoanalisador Stanton Redcroft.  
Fonte: Sheila Santos

#### 4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As medidas de espectroscopia no IR foram processadas, em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 1760 x FT-IR (Figura 9), acoplado a um microcomputador, com registros da faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As amostras foram preparadas misturando-se, 0,0015g das amostras analisadas com 0,2000g de brometo de potássio (KBr), utilizado como referência. Essas misturas foram trituradas e prensadas sob pressão de 1,8 Kbar, obtendo-se assim pastilhas translúcidas.



Figura 9: Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 1760 x FT-IR  
Fonte: Sheila Santos

#### 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica baseia-se na interação da matéria com elétrons excitados e destina-se principalmente à produção de imagens com aumento de até 500 mil vezes. Os elétrons são produzidos em uma fonte, que pode ser um filamento de tungstênio aquecido, e focalizados na amostra por meio de um sistema de lentes magnéticas. A amostra pode ser uma lamina, seção polida ou até mesmo uma superfície rugosa, que devem ser metalizadas antes da análise (FIGUEIREDO, 2000).

As micrografias foram obtidas no laboratório de microscopia eletrônica de varredura, em um MEV modelo LEO-1430 (Figura 10). As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons de 90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante de 10 KV e distancia de trabalho de 12-15mm. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro e platina.



Figura 10: MEV modelo LEO-1430  
Fonte: Sheila Santos

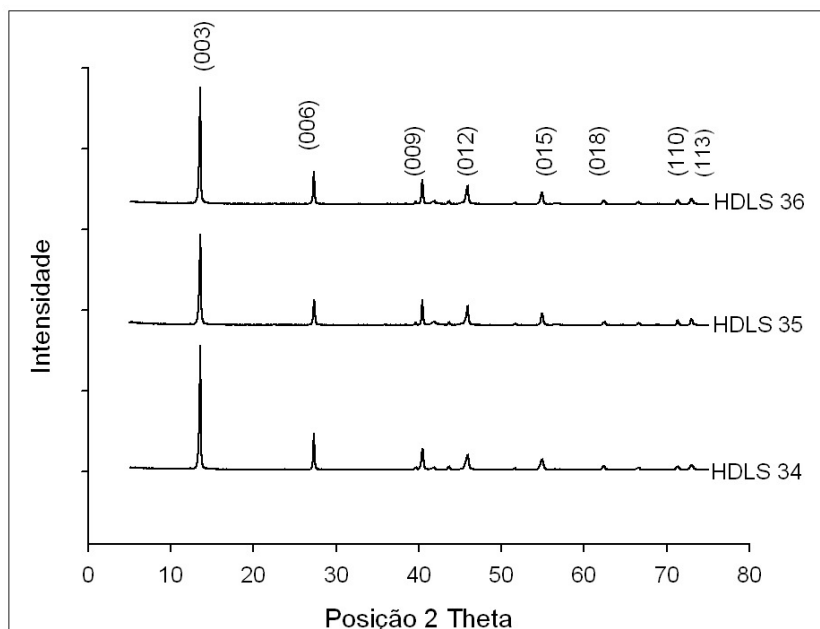
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sínteses dos compostos foram agrupadas em quatro experimentos tendo sua variável pré-estabelecida, com o objetivo de verificar as propriedades estruturais, morfológicas e o comportamento térmico dos HDLS sintetizados. Foram sintetizados três compostos em cada experimento.

### 5.1- EXPERIMENTO 1: HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36.

Neste experimento a variável pré-estabelecida na síntese das amostras (HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36) foi o tempo do banho hidrotérmico de 1, 2 e 3 dias respectivamente, sob a temperatura de 80°C. As amostras foram sintetizadas em temperatura ambiente, tendo um tempo de gotejamento de 6 horas, sob forte agitação. O pH final para os HDLS foi de 13, 12,5 e 12,5 respectivamente.

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras do experimento 1.



**Figura 11:** Difratogramas dos compostos HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36.



Observou-se um aumento na intensidade do pico 003 e na cristalinidade dos compostos sintetizados à medida que foi aumentado o tempo do tratamento hidrotérmico.

Nesta fase todos os compostos apresentaram difratogramas característicos de minerais do grupo da hidrotalcita, com os valores do ângulo  $2\Theta$  dos principais picos e os respectivos valores de  $d$  apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores do ângulo  $2\Theta$ , distâncias interplanares  $d$  (Å) para os compostos HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36 e valores de referência.

	Picos	(003)	(006)	(009)	(012)	(015)	(018)	(110)	(113)
Valores de Referência	$2\Theta$	13,60	27,45	39,62	40,45	45,94	54,97	71,22	72,92
	$d(\text{Å})$	7,60	3,80	2,63	2,57	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 34	$2\Theta$	13,58	27,33	39,63	40,46	45,94	54,94	71,24	72,91
	$d(\text{Å})$	7,56	3,78	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 35	$2\Theta$	13,59	27,35	39,61	40,43	45,87	54,90	71,30	72,96
	$d(\text{Å})$	7,56	3,78	2,64	2,59	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 36	$2\Theta$	13,58	27,32	39,61	40,43	45,92	54,89	71,26	72,94
	$d(\text{Å})$	7,57	3,78	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50

Os valores obtidos estão de acordo com os valores encontrados nos manuais mineralógicos (ANEXO 1). Os planos de difração em (003), (006) e (009) indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica, pois o valor obtido para o parâmetro  $c$  é três vezes o espaçamento basal, através destes planos foi possível calcular o espaçamento basal médio  $d = 7,58 \text{ Å}$  para as respectivas amostras. Através da intensidade e largura dos picos é possível observar que os compostos apresentam uma boa cristalinidade e organização quanto ao empilhamento das lamelas.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de rede **a** e **c**, e o tamanho dos cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer.

Tabela 4: Valores dos parâmetros a e c e o tamanho dos cristalitos.

<i>Experimento</i>	<i>Amostra</i>	<i>Banho Hidrotérmico (dias)</i>	<i>Valor de a (Å)</i>	<i>Valor de c (Å)</i>	<i>Tamanho do cristalito (Å) (006)</i>
<i>1</i>	HDLS 34	1	3,112	24,420	1818
	HDLS 35	2	3,112	24,420	1312
	HDLS 36	3	3,103	24,370	1818

Os resultados de espectroscopia infravermelha para o experimento 1 são apresentados na Figura 12. Todos os compostos apresentaram uma banda larga e intensa em aproximadamente  $3.446 \text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O – H, referentes ao grupo das hidroxilas na camada de hidróxidos do tipo brucita.<sup>1</sup> A presença de um ombro em  $\sim 3.000 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercamada, uma banda de vibração da água aparece em  $\sim 1.634 \text{ cm}^{-1}$  e a intensidade destas duas bandas depende do tipo de ânion e da quantidade de água interlamelar. As principais bandas de absorção de ânions foram identificadas entre  $\sim 1.364 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1.636 \text{ cm}^{-1}$ .

O ânion carbonato em um ambiente simétrico é caracterizado por simetria planar D<sub>3h</sub>, com três bandas de absorções ativas no infravermelho, como no caso do ânion carbonato livre. A presença de um ombro em torno de  $1.360 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à redução da simetria do carbonato e a desordem natural no espaço interlamelar. Segundo Miyata e colaboradores o ânion carbonato apresenta dois tipos de coordenação no espaço interlamelar: complexo monodentado ou bidentado, este fato explicaria a redução da simetria do mesmo.

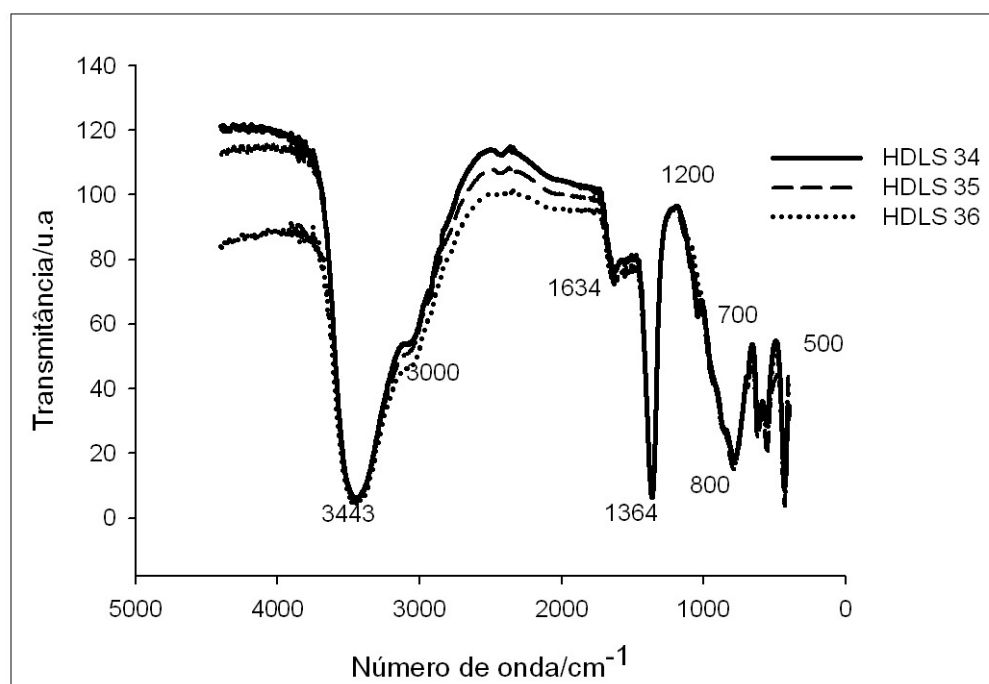


Figura 12: Espectros de infravermelho dos compostos sintetizados no experimento 1.

Na análise termogravimétrica (ATD e TG), foram obtidos resultados semelhantes para as amostras sintetizadas, os quais são mostrados na Figuras 13 e 14. Foram identificados três estágios endotérmicos para todas as amostras sintetizadas, onde as respectivas temperaturas e perdas de massa estão de acordo com a tabela 5. O primeiro estágio inicia-se à temperatura ambiente até aproximadamente 154°C, envolvendo a eliminação de água presente nas amostras, que corresponde à perda de água interlamelar e de moléculas de água que possivelmente se encontram adsorvidos na superfície do material. O segundo estágio inicia-se em ~154°C até ~ 205°C, está relacionado à decomposição de parte das hidroxilas. O terceiro e último estágio inicia-se em ~ 205°C até 465°C, deve-se a decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato intercalado.

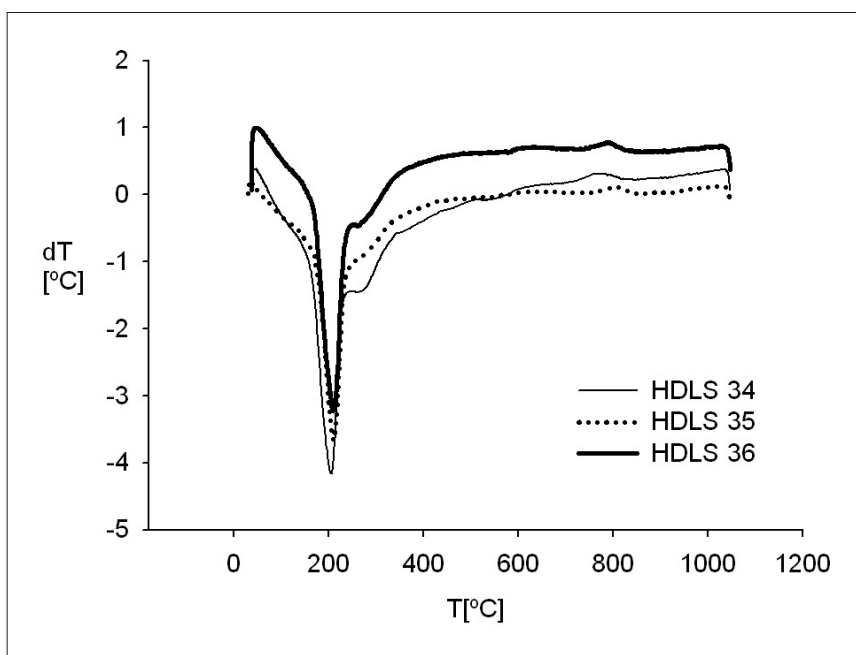


Figura 13: Termogramas (ATD) das amostras HDLS 34, 35 e 36.

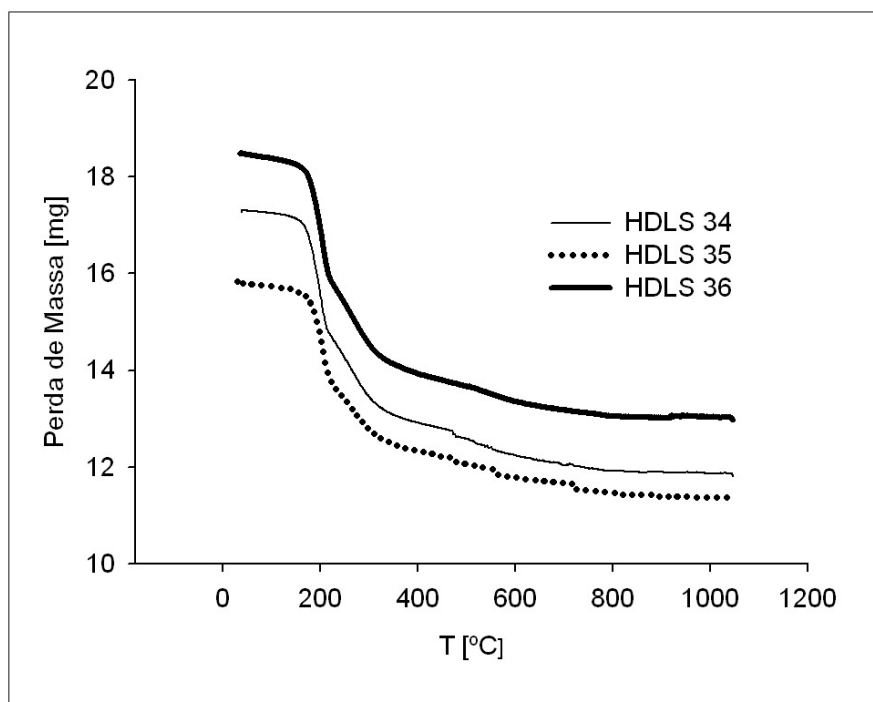


Figura 14: Termogramas (TG) das amostras HDLS 34, 35 e 36.

Tabela 5: Perda de massa das amostras do experimento 1.

<i>Temperaturas (°C)</i>	<i>Perdas de Massa das Amostras (mg)</i>		
	HDLS 34	HDLS 35	HDLS 36
T.A. à 154°C	17,12	15,62	18,23
154°C à 205°C	15,18	14,25	16,55
205°C à 465°C	12,75	12,19	13,75

Estes estágios dependem quantitativamente e qualitativamente de vários fatores, como: razão M(II)/M(III), tipos de ânions de compensação, dos tratamentos térmicos na síntese, e da atmosfera de análise no caso de elementos oxidáveis [Araújo, 2003].

As micrografias de MEV (microscopia eletrônica de varredura) dos HDLs sintetizados são mostradas nas Figuras 15, 16 e 17. Em geral os compostos apresentam dimensões nanométricas, formando aglomerados muito similares às micrografias encontradas na literatura. Pôde-se observar a formação dos HDLs visualizando-se cristais bem formados, apresentando faces hexagonais bem definidas característica destes compostos.

Verificou-se que a amostra HDLS 36, a qual foi submetida a três dias de banho hidrotérmico, apresentou cristais mais bem formados e com espessura superior às demais amostras presentes neste experimento. Este fato provavelmente está relacionado ao tempo de banho hidrotérmico ao qual a amostra foi submetida.

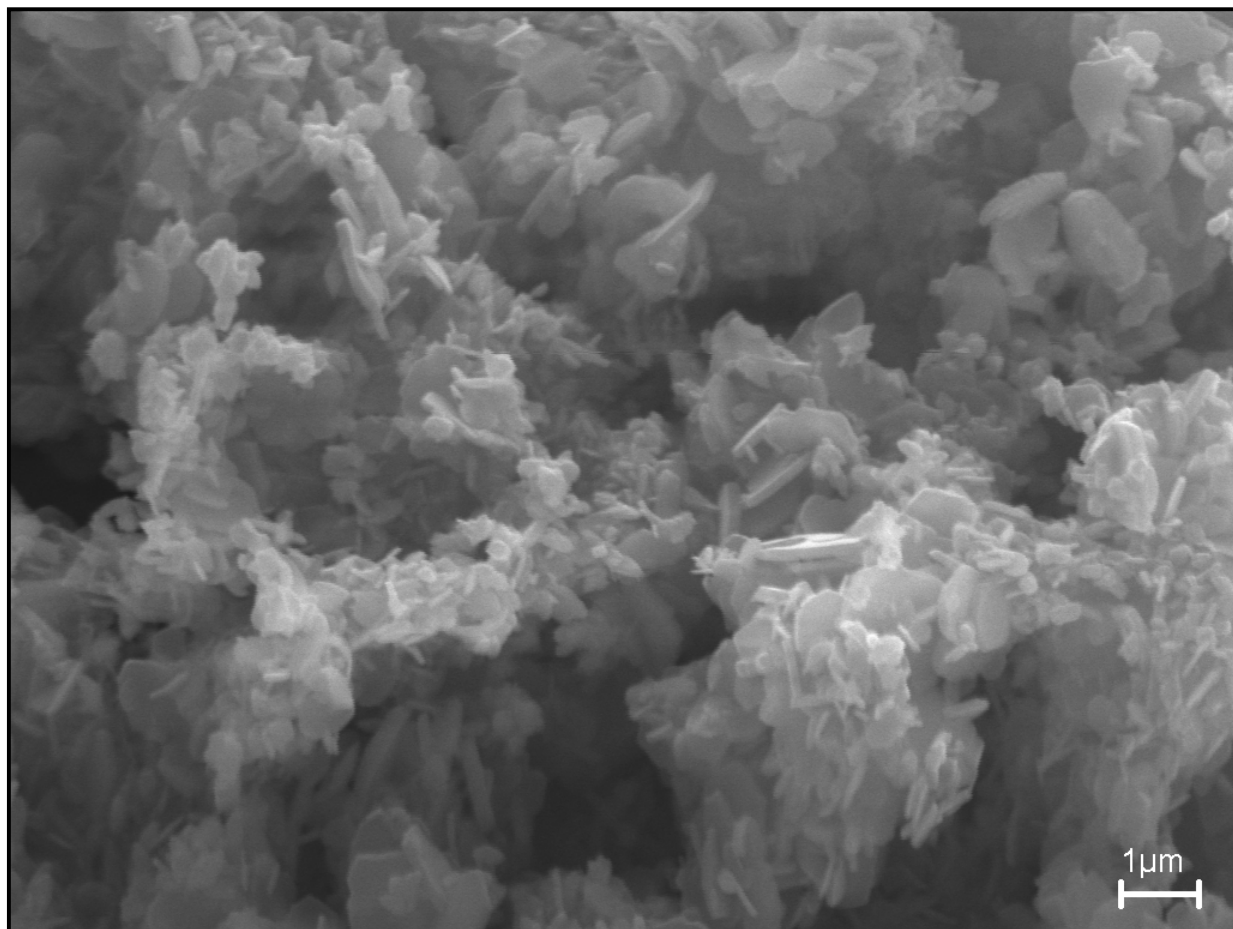


Figura 15: Micrografia da amostra HDLS 34. Em geral os cristais possuem tamanho inferior aos cristais da amostra HDLS 36, com hábito de folhas pseudo-hexagonais.

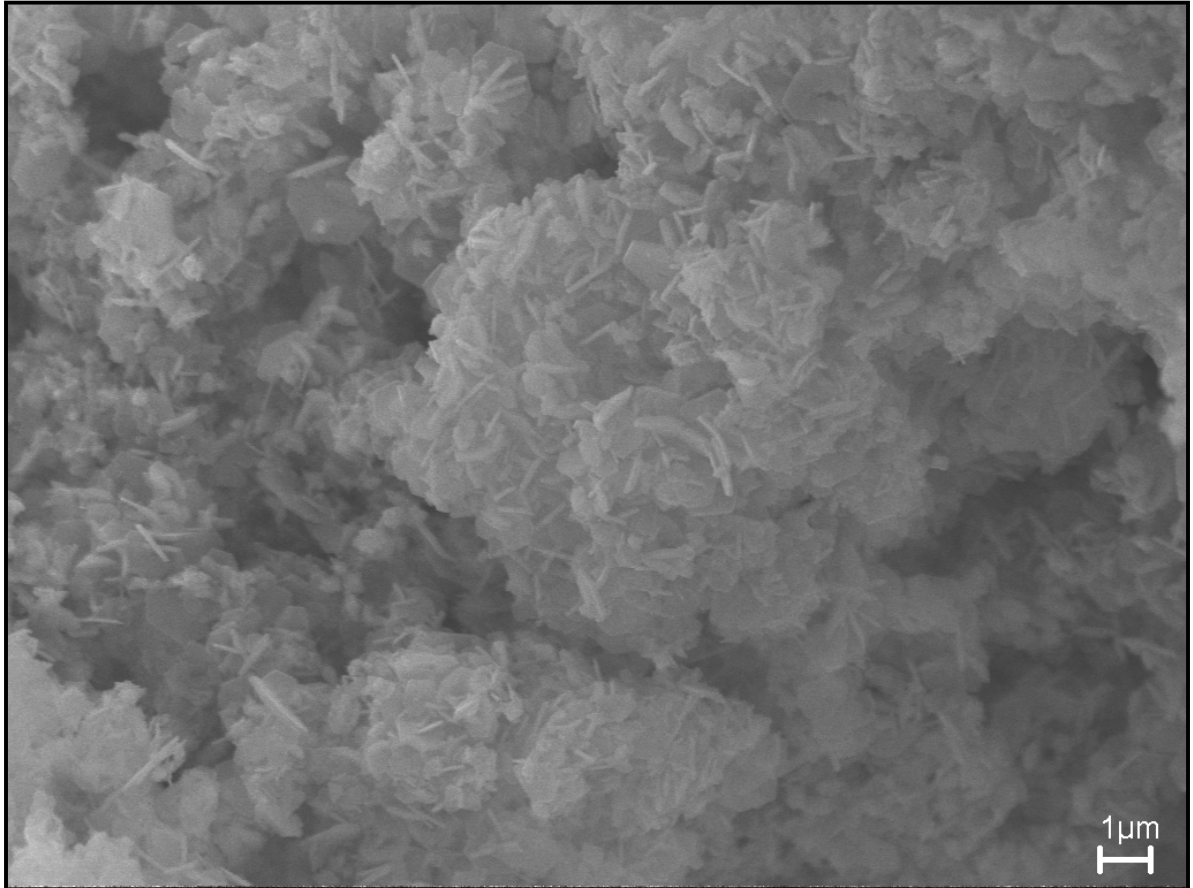


Figura 16: Micrografia da amostra HDLS 35. Notar que os cristais são menos espessos que os cristais da amostra HDLS 36.

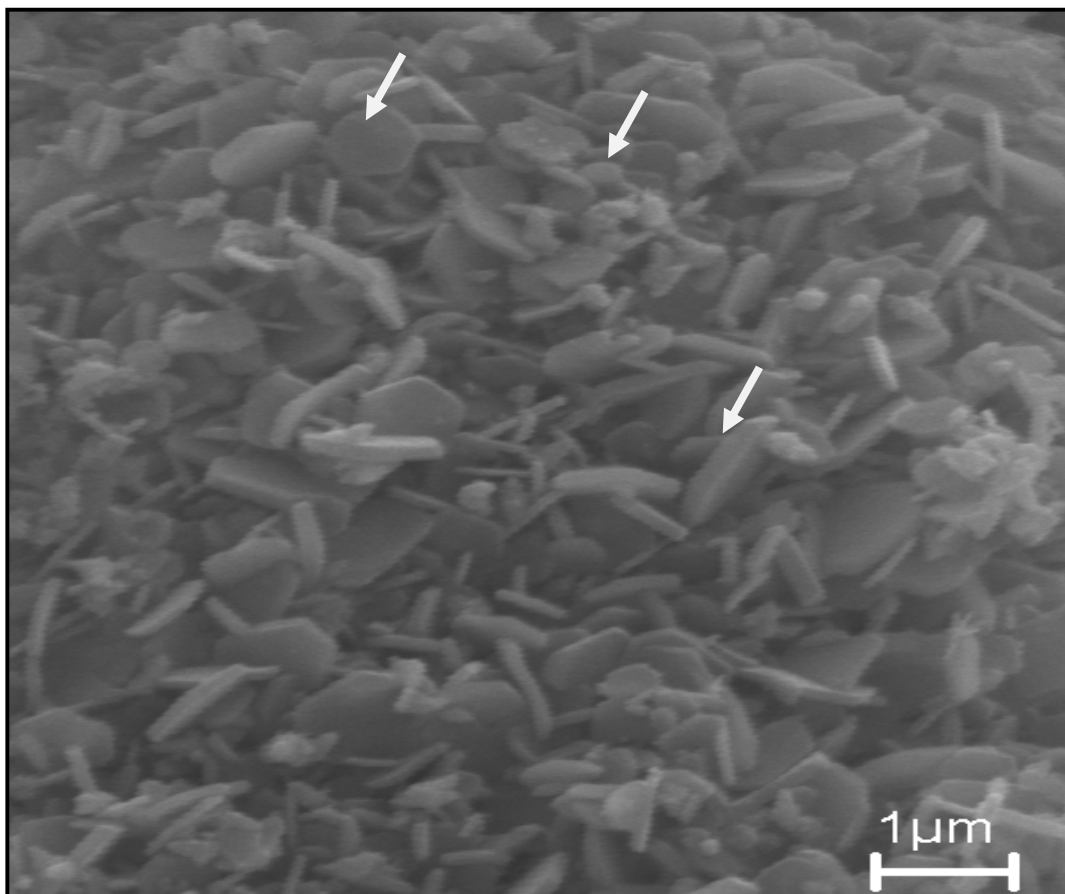


Figura 17: Micrografia da amostra HDLS 36. Notar as faces bem definidas dos cristais com hábito de folhas hexagonais e suas espessuras (setas).



## 5. 2. EXPERIMENTO 2: HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39.

Neste experimento a variável pré-estabelecida na síntese das amostras (HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39) foi a velocidade de adição de uma substância sobre a outra de 0,20 mL/mim, 0,14 mL/mim e 0,10 mL/mim respectivamente. As demais condições de síntese foram as mesmas do experimento 1, com exceção do tempo do tratamento hidrotérmico que foi de cinco dias e o pH final para os HDLs que foi de 12, 12 e 11 respectivamente.

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras do experimento 2.

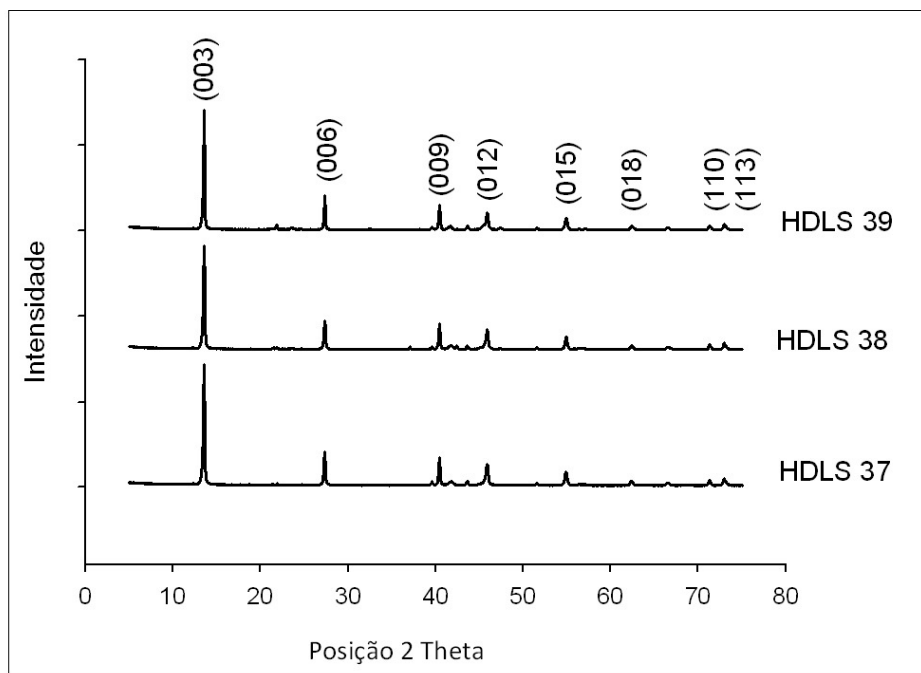


Figura 18: Difratogramas de raios-X das amostras HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39.

Da mesma forma que o experimento 1, os compostos sintetizados apresentaram difratogramas característicos do mineral hidrotalcita, onde os valores do ângulo  $2\theta$  dos principais picos e os respectivos valores de  $d$  são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores do ângulo  $2\Theta$ , distâncias interplanares  $d$  para os compostos HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39 e valores de referência.

	Picos	(003)	(006)	(009)	(012)	(015)	(018)	(110)	(113)
<b>Valores de Referência</b>	$2\Theta$	13,60	27,45	39,62	40,45	45,94	54,97	71,22	72,92
	$d(\text{Å})$	7,60	3,80	2,63	2,57	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 37	$2\Theta$	13,58	27,33	39,60	40,45	45,91	54,83	71,25	72,93
	$d(\text{Å})$	7,57	3,78	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 38	$2\Theta$	13,60	27,33	39,60	40,43	45,89	54,93	71,26	72,94
	$d(\text{Å})$	7,55	3,78	2,64	2,59	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 39	$2\Theta$	13,58	27,34	39,62	40,42	45,89	54,89	71,27	72,94
	$d(\text{Å})$	7,56	3,78	2,64	2,59	2,29	1,94	1,53	1,50

Os compostos apresentaram espaçamento basal médio  $d = 7,56 \text{ Å}$  para as referidas amostras. Na Tabela 7, são apresentados os valores dos parâmetros  $a$  e  $c$ , calculados para as amostras e o tamanho dos cristalitos. Em geral não houve uma variação significativa nos parâmetros  $a$  e  $c$ , entretanto nos tamanhos dos cristalitos se pôde observar uma grande diferença entre as amostras, principalmente no composto HDLS 39, o qual obteve um valor muito superior em relação às demais amostras.

Tabela 7: Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  e o tamanho dos cristalitos.

<i>Experimento</i>	<i>Velocidade de Adição</i>	<i>Amostra</i>	<i>Valor de a (Å)</i>	<i>Valor de c (Å)</i>	<i>Tamanho do cristalito (Å) (006)</i>
2	0,20 mL/mim	HDLS 37	3,099	23,543	870
	0,14 mL/mim	HDLS38	3,121	24,429	1062
	0,10 mL/mim	HDLS39	3,121	24,428	1858

Este fato está provavelmente relacionado a menor velocidade de adição ao qual a amostra foi submetida, pois esta é uma das variáveis que está relacionada à obtenção de compostos com alta cristalinidade. Apesar de não haver estudos específicos sobre este fator, observa-se que são obtidos melhores resultados quando se faz este gotejamento lentamente sob forte agitação. Um exemplo deste fato foi feito por Roy e colaboradores, os quais prepararam um HDL por coprecipitação, onde a adição foi realizada a uma velocidade de  $1\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$  (tempo total de 48 horas), obtendo um HDL de cristalinidade razoável, sem a necessidade de qualquer tratamento posterior (REICHLE, 1986).

Os resultados obtidos no experimento 2 para as análises de espectroscopia na faixa do infravermelho em geral foram muito similares aqueles obtidos no experimento 1. Na Figura 19 são mostrados os espectros obtidos para os compostos HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39.

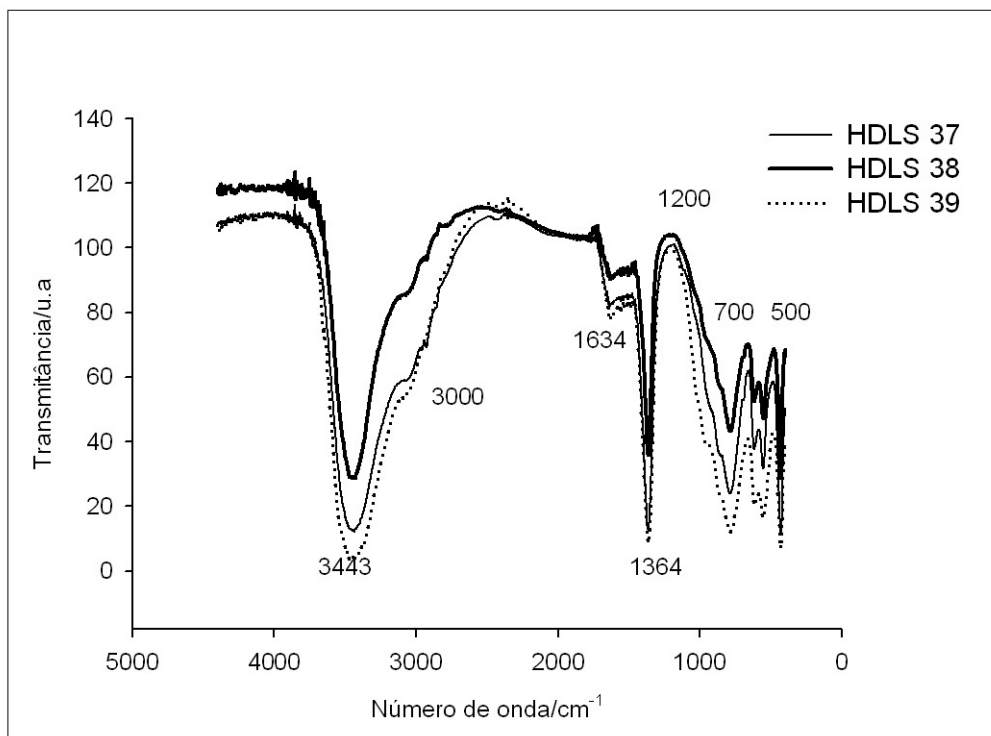


Figura 19: Espectro de infravermelho das amostras HDLS 37, HDLS 38 e HDLS 39.

Os espectros do experimento 2 são caracterizados por uma banda larga e intensa em torno de  $3447\text{cm}^{-1}$ , é atribuída às vibrações de estiramento da ligação H–O dos grupos OH na camada de hidróxidos do tipo brucita. Observa-se também, uma banda de menor intensidade em  $3089\text{cm}^{-1}$  que é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercamada, uma banda de vibração da água aparece em  $\sim 1.631\text{ cm}^{-1}$  e a intensidade destas duas bandas depende do tipo de ânion e da quantidade de água interlamelar.

Além dessas, pode-se identificar uma banda intensa em torno de  $1366\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída à redução da simetria do carbonato e a desordem natural do espaço interlamelar.

As análise termogravimétricas das amostras HDLS 36, HDLS 37 e HDLS 38 são apresentadas nas Figuras 20 e 21.

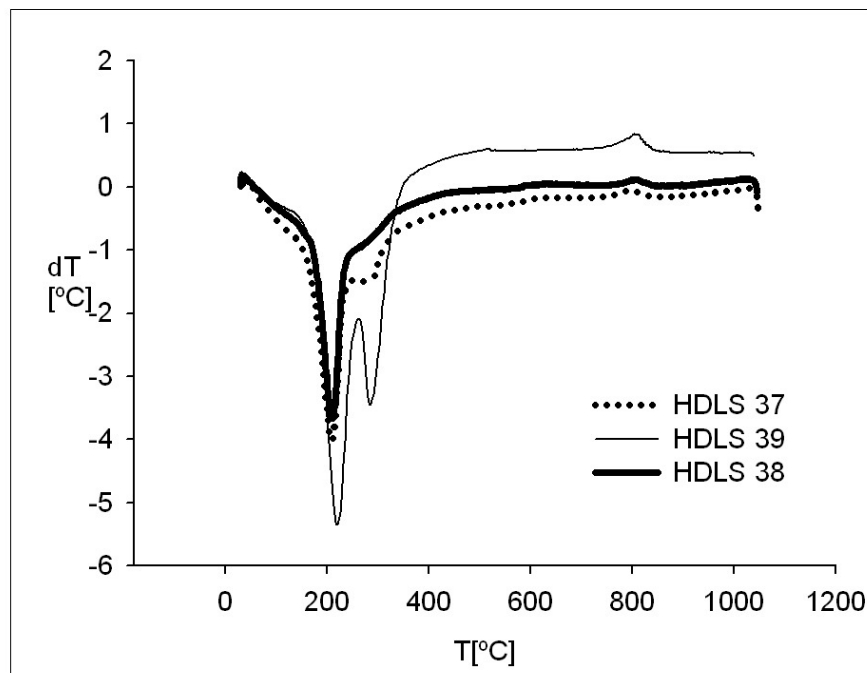


Figura 20: Termogramas (ATD) das amostras HDLS 37, 38 e 39

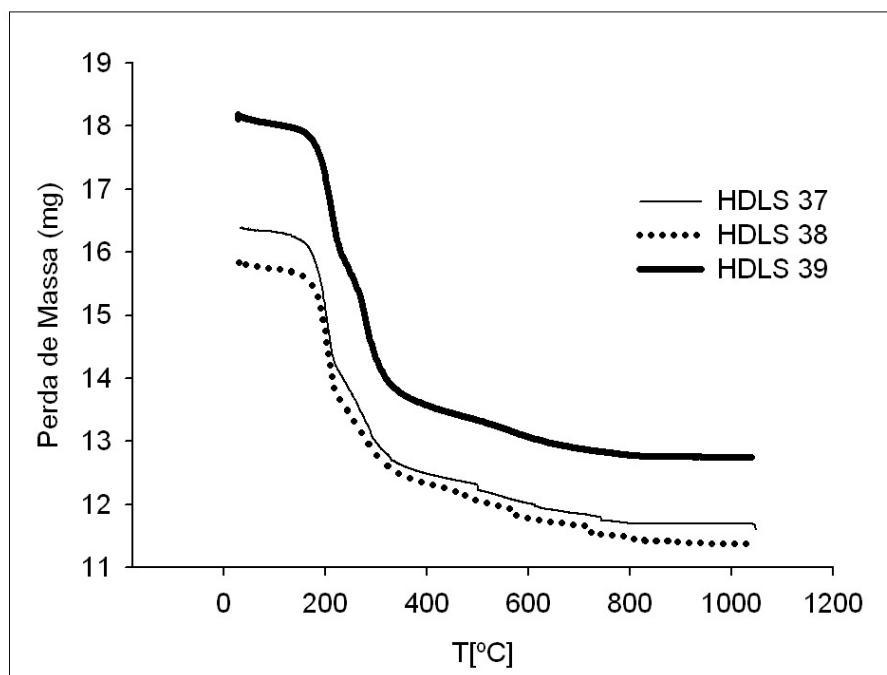


Figura 21: Termogramas (TG) das amostras HDLS 37, 38 e 39.

Foram identificados três estágios endotérmicos na análise termodiferencial para todas as amostras sintetizadas, onde os termogramas são bastante semelhantes, e as perdas de massa são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica.

<i>Temperaturas (°C)</i>	<i>Perdas de Massa das Amostras (mg)</i>		
	HDLS 37	HDLS 38	HDLS 39
T.A. à 154°C	16,16	15,31	17,45
154°C à 205°C	14,84	14,03	16,84
205°C à 465°C	12,37	12,10	13,40

Da mesma forma que no experimento 1, as micrografias do experimento 2, apresentadas nas Figuras 22, 23 e 24, mostram que os compostos sintetizados apresentam dimensões nanométricas.

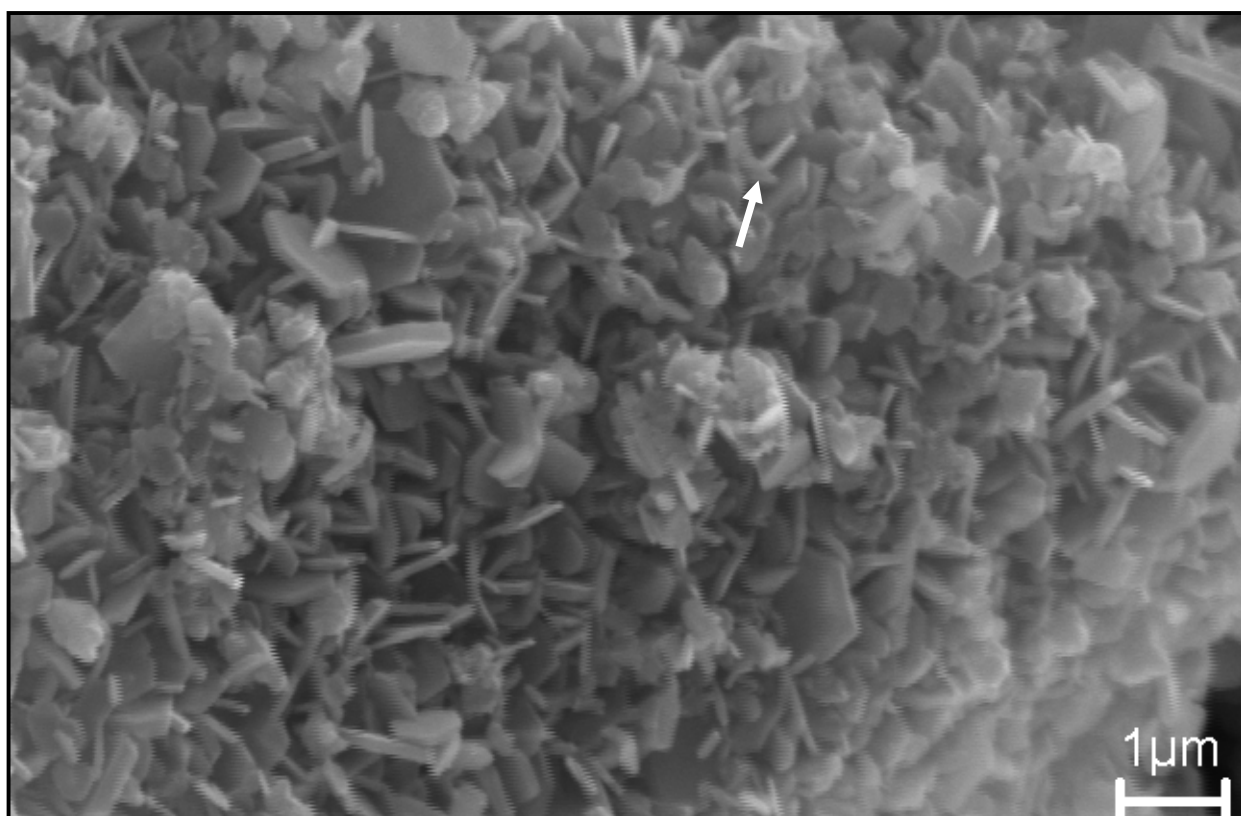


Figura 22: Micrografia da amostra HDLS 37. Notar a presença de cristais com faces definidas.

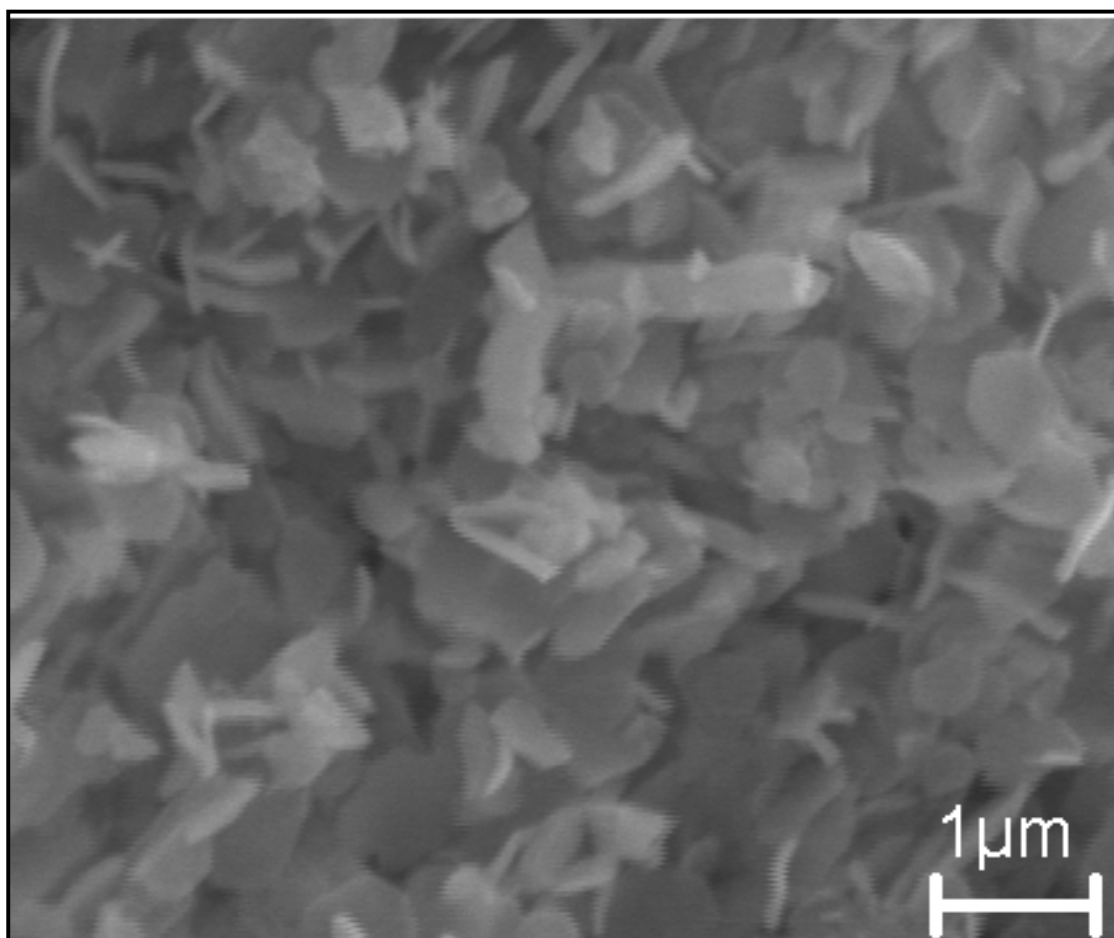


Figura 23: Micrografia da amostra HDLS 38. Cristais em geral com tamanhos micrométricos e espessura inferior aos cristais obtidos na amostra HDLS 39.

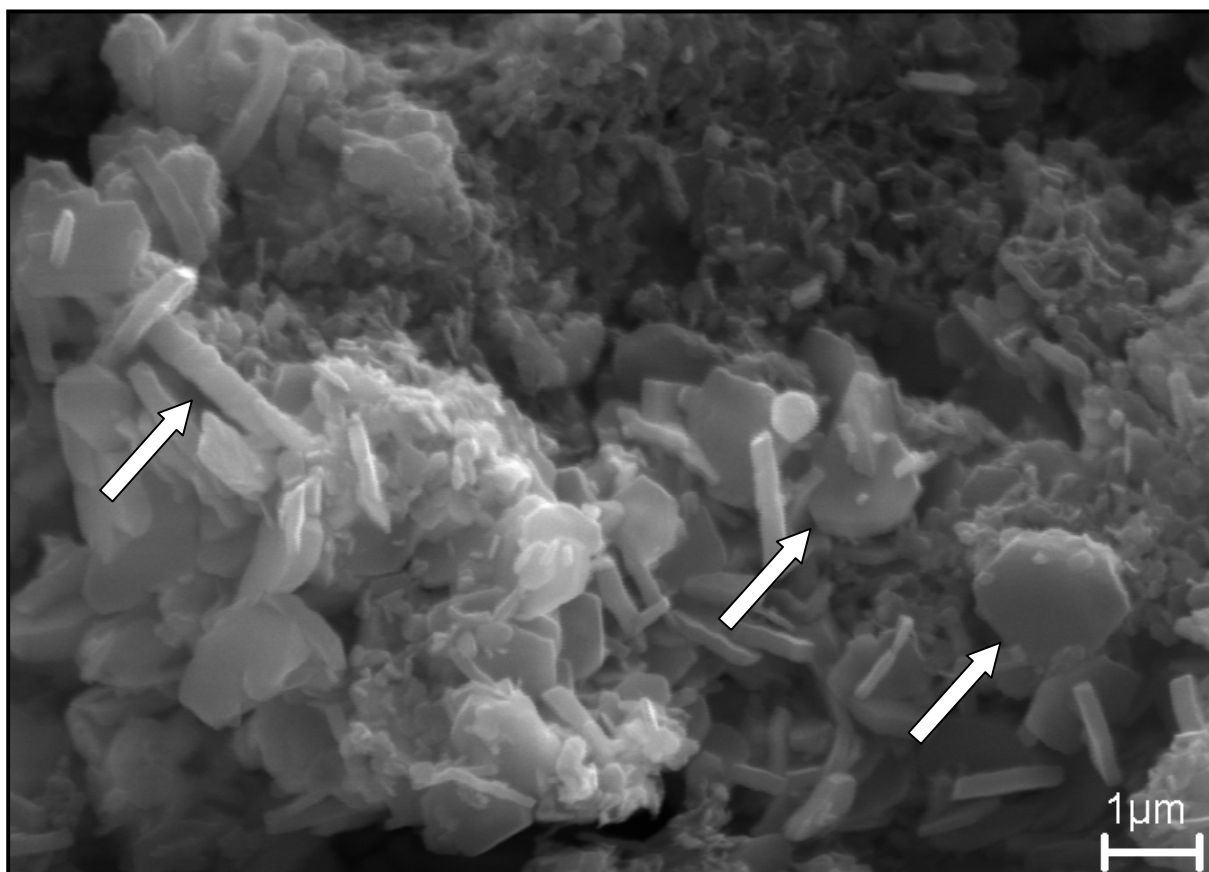


Figura 24: Micrografia da amostra HDLS 39. Notar a espessura dos cristais e suas faces bem definidas, com hábito de folhas hexagonais características de hidróxidos duplos lamelares (setas).

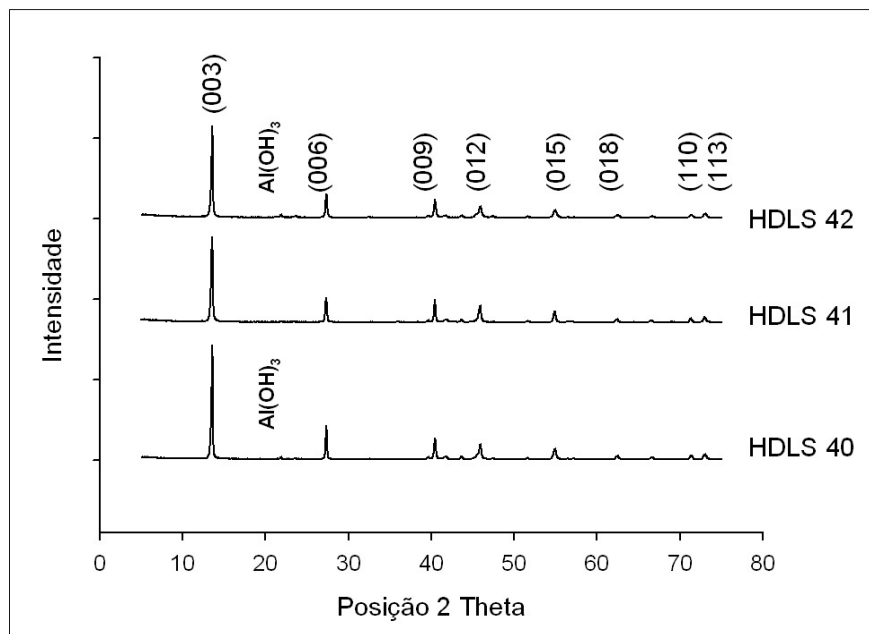
Todos compostos apresentaram-se bem formados e com alta cristalinidade. Porém o composto HDLS 39 apresentou um melhor resultado, onde se pode verificar a formação de cristais com hábito de folhas hexagonais e com faces bem definidas, como mostra a Figura acima.



### 5. 3. EXPERIMENTO 3: HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42.

Neste experimento a variável pré-estabelecida na síntese das amostras (HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42) foi o grau de agitação, onde se utilizou números para indicá-lo nas respectivas amostras (moderado= 1, forte= 2 e muito forte= 3). As demais condições de síntese foram as mesmas do experimento 2 sendo que o pH final para os HDLs foi de 13, 12 e 10 respectivamente.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras do experimento 3.



**Figura 25: Difratogramas de raios-X das amostras HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42, com diferentes graus de agitação.**

Neste experimento os compostos também apresentaram picos característicos de hidróxidos duplos lamelares com os valores do ângulo  $2\theta$  dos principais picos e os respectivos valores de  $d$  apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores do ângulo  $2\Theta$ , distâncias interplanares  $d$  para os compostos HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42 e valores de referência.

	Picos	(003)	(006)	(009)	(012)	(015)	(018)	(110)	(113)
Valores de Referência	$2\Theta$	13,60	27,45	39,62	40,45	45,94	54,97	71,22	72,92
	$d(\text{Å})$	7,60	3,80	2,63	2,57	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 40	$2\Theta$	13,59	27,35	39,62	40,45	45,89	54,90	71,26	73,01
	$d(\text{Å})$	7,56	3,78	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 41	$2\Theta$	13,58	27,33	39,61	40,43	45,91	54,89	71,25	72,95
	$d(\text{Å})$	7,56	3,78	2,64	2,59	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 42	$2\Theta$	13,59	27,35	39,61	40,48	45,93	54,92	71,32	72,96
	$d(\text{Å})$	7,56	3,78	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50

Os compostos apresentaram espaçamento basal médio  $d = 7,56 \text{ Å}$  para as referidas amostras. Na Tabela 10, são apresentados os valores dos parâmetros  $a$  e  $c$ , calculados pelo método dos mínimos quadrados para as amostras e o tamanho dos cristalitos. As análises de DRX do experimento 3 indicam que os compostos sintetizados apresentam simetria romboédrica.

Tabela 10: Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  e o tamanho dos cristalitos.

<i>Experimento</i>	<i>Grau de Agitação</i>	<i>Amostra</i>	<i>Valor de a (Å)</i>	<i>Valor de c (Å)</i>	<i>Tamanho do cristalito (Å) (006)</i>
3	Moderado (1)	HDLS 40	3,12	24,42	737
	Forte (2)	HDLS 41	3,09	24,34	1062
	Muito Forte (3)	HDLS 42	3,12	24,42	870

Observou-se que a amostra HDLS 41 apresentou o tamanho dos cristallitos superior às demais amostras o que provavelmente está relacionado ao grau de agitação forte ao qual a mesma foi submetida, nesta amostra verificou-se também a ausência de fases paralelas como por exemplo, o hidróxido de alumínio –  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ , o qual pôde ser observado nas amostras HDLS 40 e HDLS 42.

No experimento 3 foram observados espectros de infravermelho similares àqueles obtidos nos experimentos 1 e 2, os quais são mostrados na Figura 26. Todos os compostos apresentaram uma banda larga e intensa em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  que é característica das vibrações de estiramento da ligação H–O dos grupos OH, uma outra banda de menor intensidade em torno de  $3100\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercâmara, as bandas características de vibração da água e da redução da simetria do carbonato aparecem em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

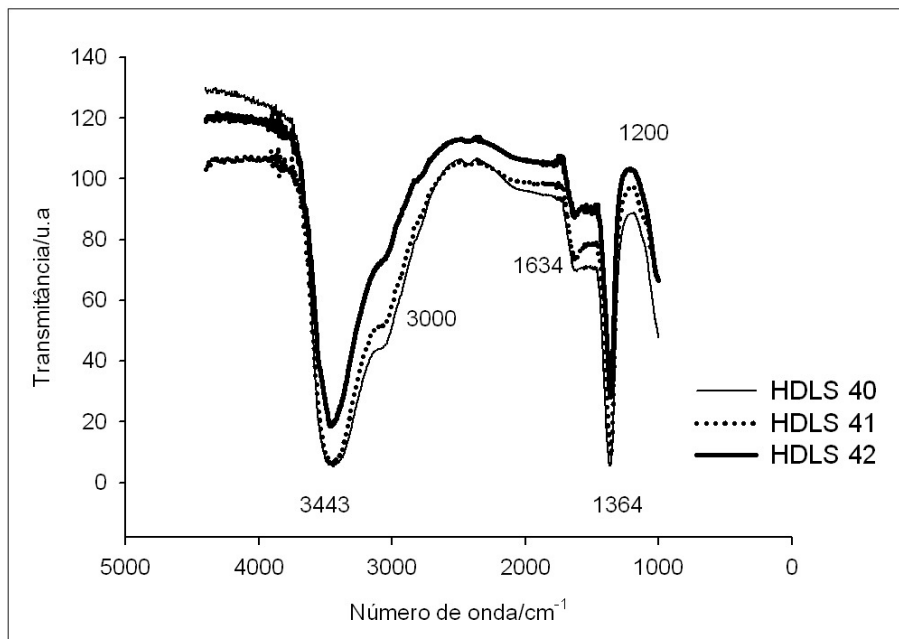


Figura 26: Espectro de infravermelho das amostras HDLS 40, HDLS 41 e HDLS 42.

Os termogramas da análise térmica feitos para as amostras deste experimento, mostrados nas Figuras 27 e 28 são bastante semelhantes, e as perdas de massa são apresentadas na Tabela 11.

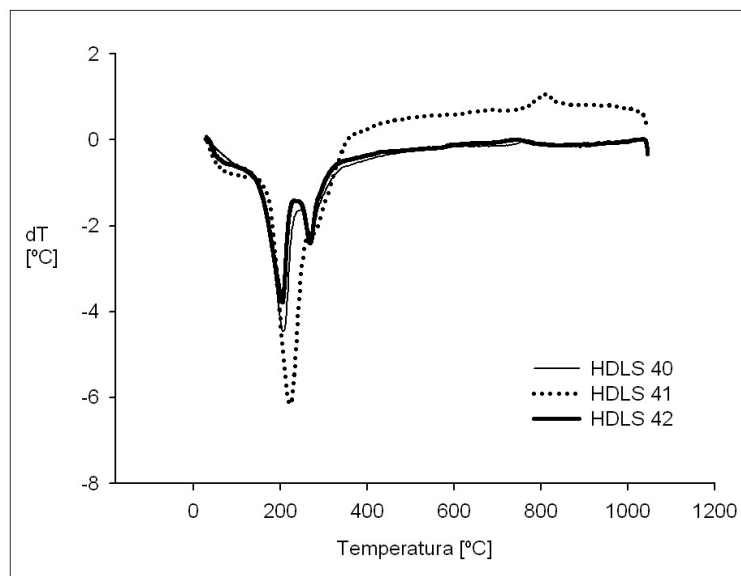


Figura 27: Termogramas (ATD) das amostras HDLS 40, 41 e 42.

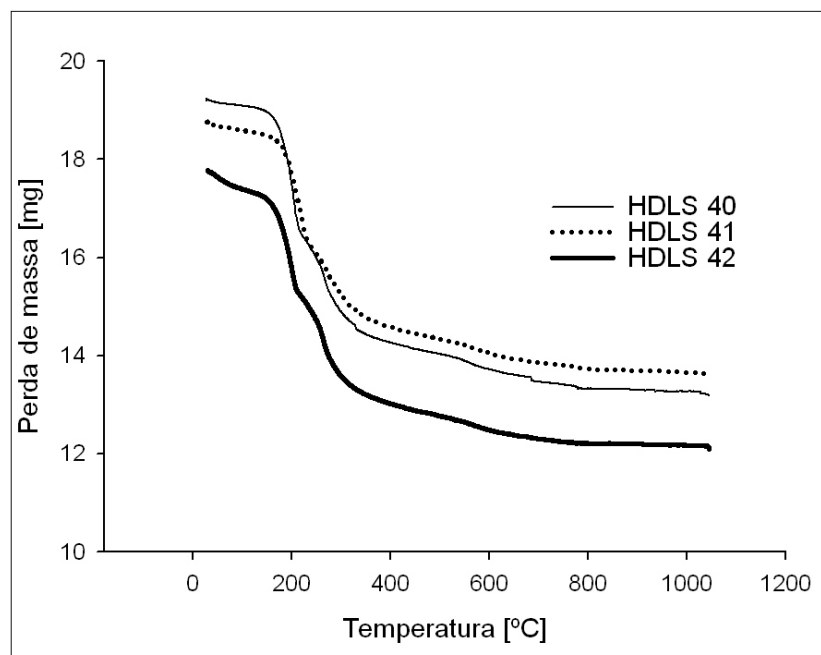


Figura 28: Termogramas (TG) das amostras HDLS 40, 41 e 42.

Tabela 11: Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica.

Temperaturas (°C)	Perdas de Massa das Amostras (mg)		
	HDLS 40	HDLS 41	HDLS 42
T.A. à 154°C	18,05	18,41	17,31
154°C à 205°C	16,84	17,43	15,74
205°C à 465°C	14,10	14,34	12,85

As Figuras 29, 30 e 31 mostram as micrografias das amostras, com cristais espessos (setas), de tamanho nanométrico e com faces bem definidas.

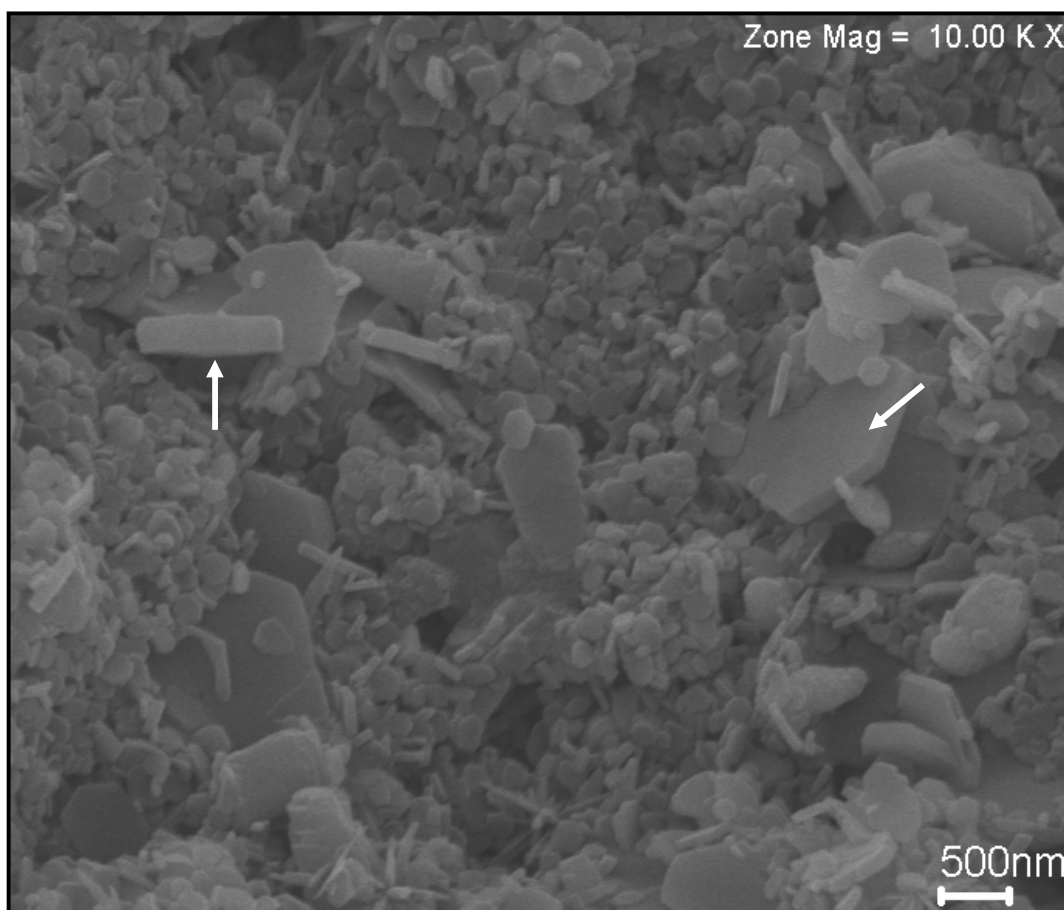


Figura 29: Micrografia da amostra HDLS 40. Notar a presença de cristais espessos (setas).

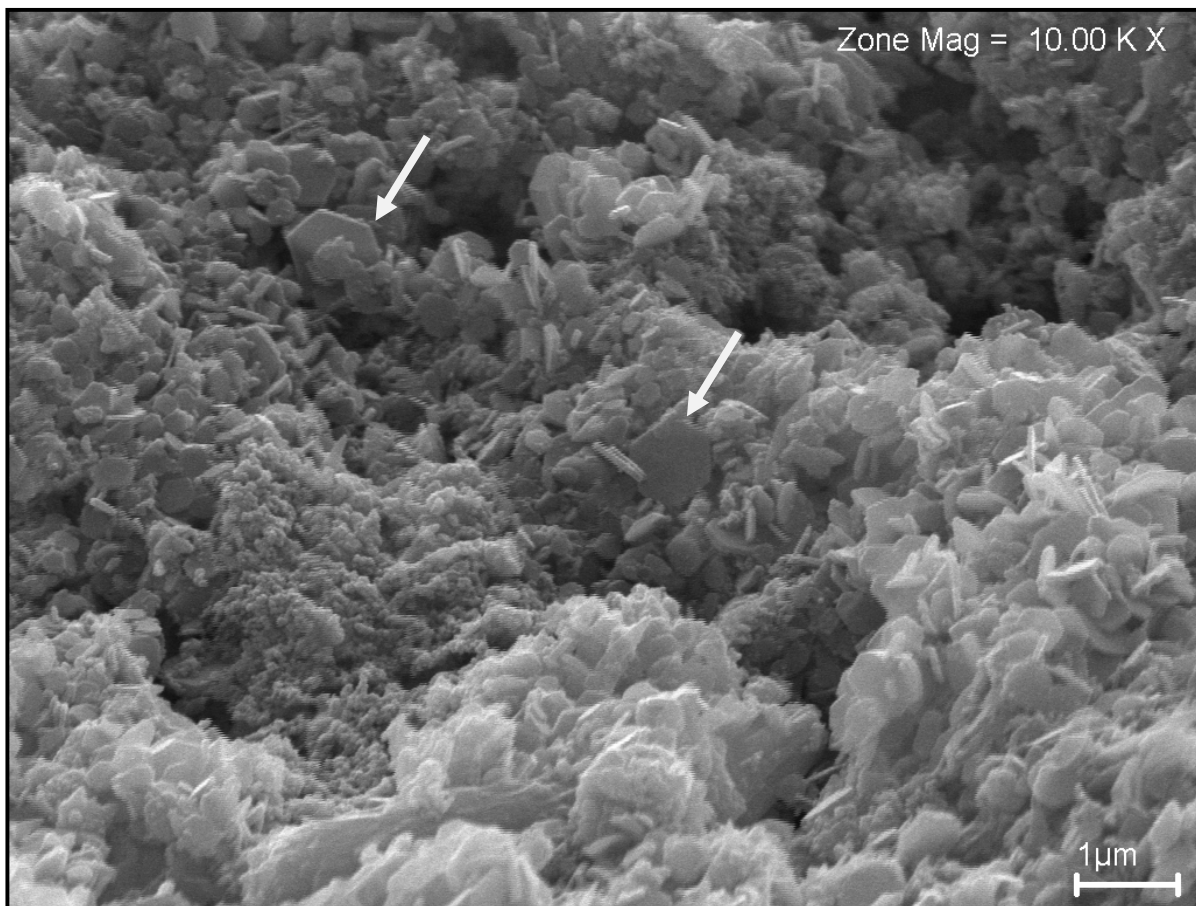


Figura 30: Micrografia da amostra HDLS 41. Cristais com forma hexagonal (seta).

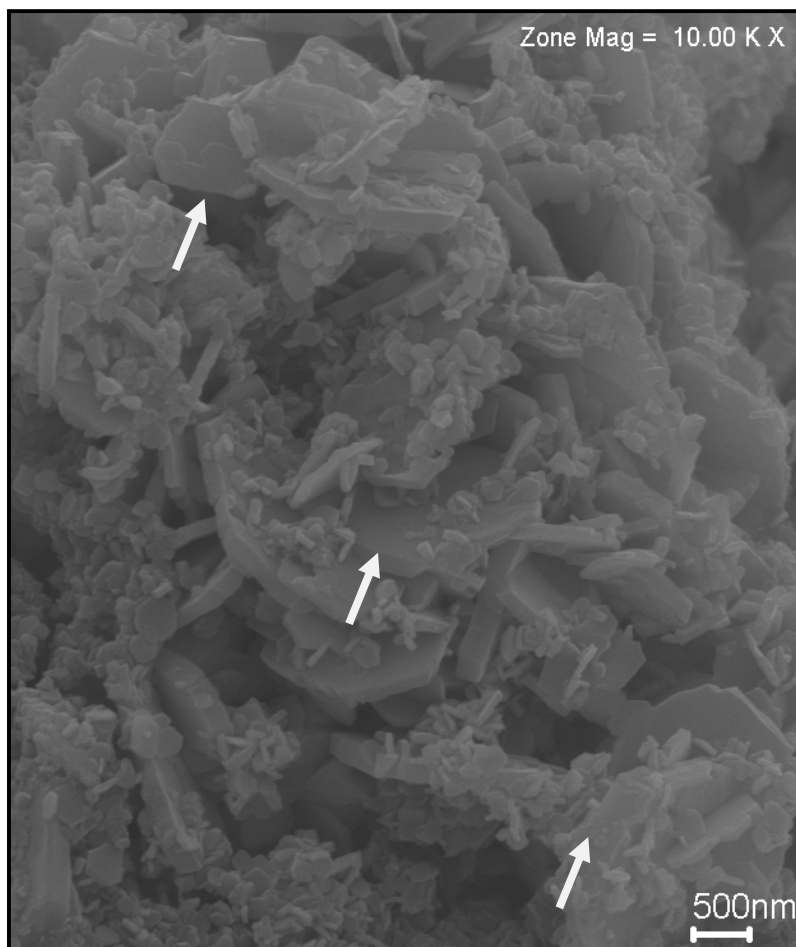


Figura 31: Micrografia da amostra HDLS 42. Cristais com faces bem formadas (setas).

#### EXPERIMENTO 4: HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45.

Neste experimento a variável pré-estabelecida na síntese das amostras (HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45) foi a temperatura do banho hidrotérmico, as quais foram submetidas à temperatura ambiente, a 60°C e 100°C, respectivamente. As demais condições de síntese foram as mesmas em relação aos experimentos 2 e 3, sendo que o pH final para os HDLs foi de 13, 13 e 12 respectivamente.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras do experimento 4.

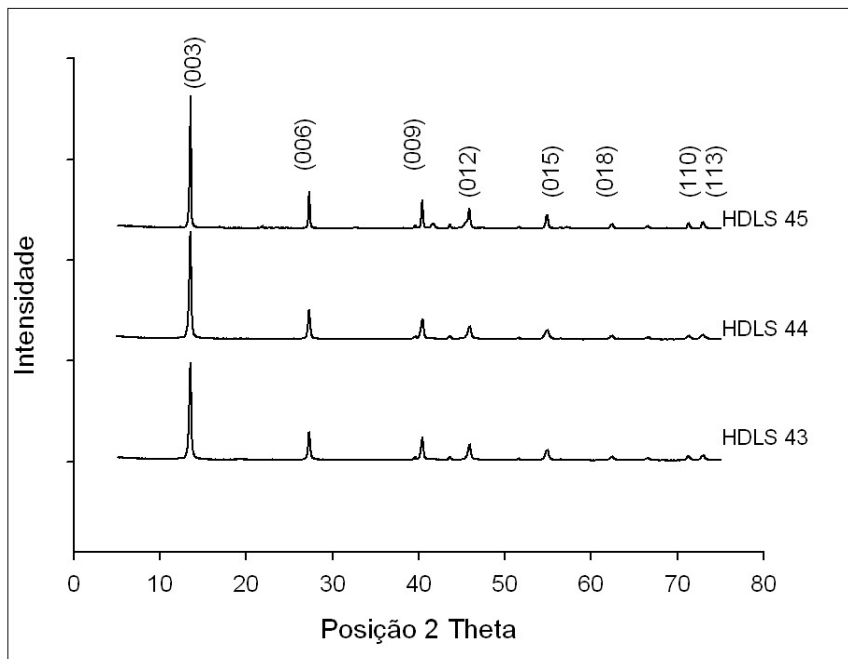


Figura 32: Difratogramas de raios-X das amostras HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45.

Neste experimento os compostos também apresentaram picos característicos de hidróxidos duplos lamelares com os valores do ângulo  $2\theta$  dos principais picos e os respectivos valores de  $d$  apresentados na Tabela 12. Observou-se também a presença de picos característicos de óxido de zinco e hidróxido de alumínio no composto HDLS 45.



Tabela 12: Valores do ângulo  $2\Theta$ , distâncias interplanares  $d$  para os compostos HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45 e valores de referência.

	Picos	(003)	(006)	(009)	(012)	(015)	(018)	(110)	(113)
Valores de Referência	$2\Theta$	13,60	27,45	39,62	40,45	45,94	54,97	71,22	72,92
	$d(\text{Å})$	7,60	3,80	2,63	2,57	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 43	$2\Theta$	13,55	27,27	39,62	40,46	45,92	54,89	71,18	72,87
	$d(\text{Å})$	7,58	3,79	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 44	$2\Theta$	13,53	27,29	39,56	40,47	45,98	54,89	71,22	72,93
	$d(\text{Å})$	7,59	3,79	2,64	2,58	2,29	1,94	1,53	1,50
HDLS 45	$2\Theta$	13,56	27,32	39,59	40,41	45,84	54,89	71,25	72,93
	$d(\text{Å})$	7,58	3,78	2,64	2,59	2,29	1,94	1,53	1,50

Os compostos apresentaram espaçamento basal médio  $d = 7,58 \text{ Å}$  para as referidas amostras. Na Tabela 13, são apresentados os valores dos parâmetros  $a$  e  $c$ , calculados também pelo método dos mínimos quadrados para as amostras e o tamanho dos cristalitos. As análises de DRXP do experimento 4, assim como nos demais experimentos, indicam que os compostos sintetizados apresentam simetria romboédrica.

Tabela 13: Valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  e o tamanho dos cristalitos.

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura do Banho Hidrotérmico</i>	<i>Amostra</i>	<i>Valor de a (Å)</i>	<i>Valor de c (Å)</i>	<i>Tamanho do cristalito (006)</i>
4	T.A*	HDLS 43	3,15	24,38	736
	60°C	HDLS 44	3,15	24,38	568
	100°C	HDLS 45	2,71	20,00	381

O comportamento térmico dos HDLS sintetizados no experimento 4 é mostrado nas Figuras 33 e 34.

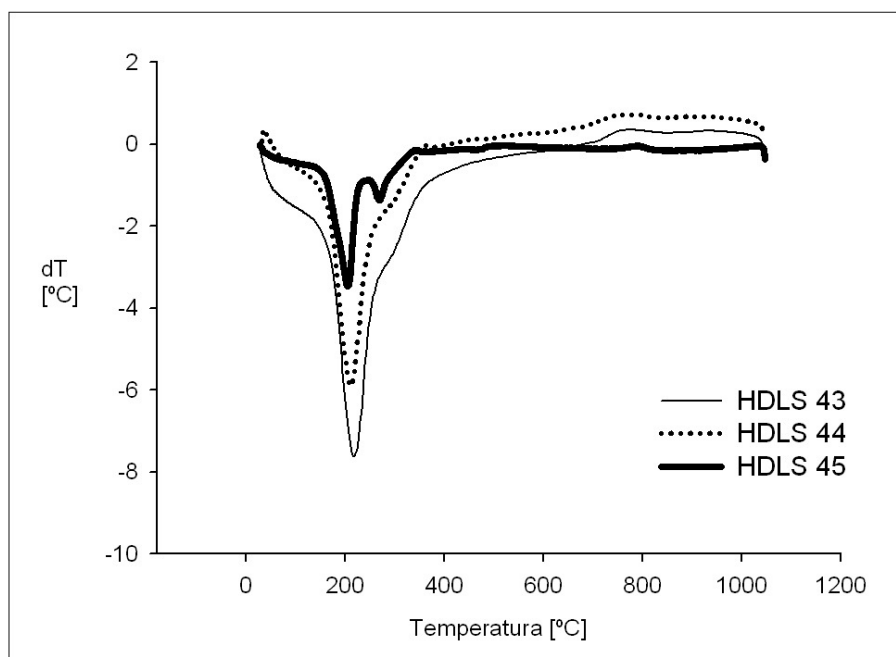


Figura 33: Termogramas (ATD) das amostras HDLS 43, 44 e 45.

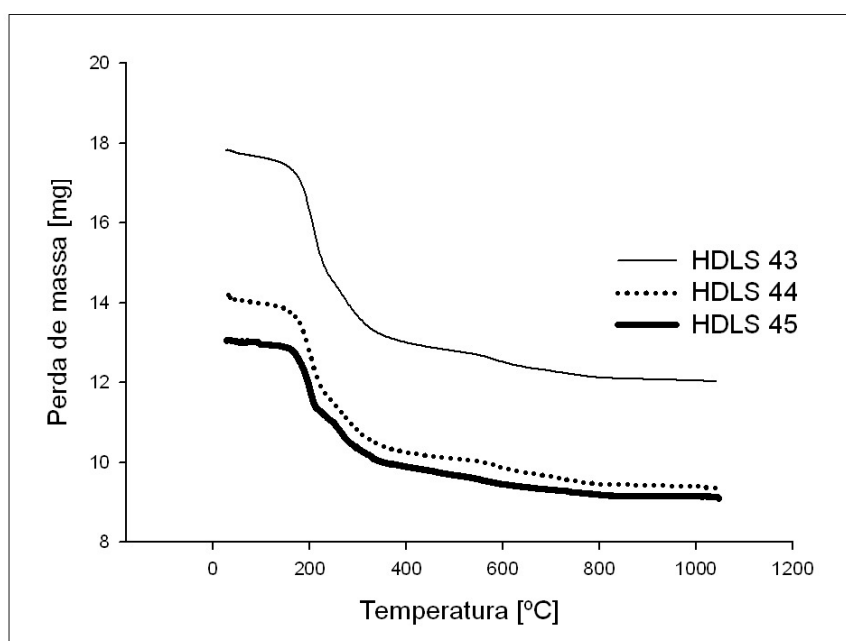


Figura 34: Termogramas (TG) das amostras HDLS 43, 44 e 45.

A tabela 14 mostra os intervalos de temperatura e respectivas perdas de massa que ocorrem nas amostras sintetizadas.

Tabela 14: Valores obtidos das análises termodiferencial e termogravimétrica.

<i>Temperaturas (°C)</i>	<i>Perdas de Massa das Amostras (mg)</i>		
	HDLS 43	HDLS 44	HDLS 45
T.A. à 154°C	17,42	13,82	12,86
154°C à 205°C	16,09	12,22	11,65
205°C à 465°C	12,83	10,12	9,73

Assim como nos demais experimentos, observou-se três fases de decomposição endotérmica, a primeira referente à perda de água interlamelar e de moléculas de água adsorvidos na superfície do material, a segunda referente a à decomposição de parte das hidroxilas e a terceira e última fase referente a decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato intercalado.

Percebe-se que para o HDLS 45 houve uma perda menor em relação aos demais HDLS sintetizados, isto deve ser atribuído aos óxidos formados no processo de decomposição deste material, como por exemplo, os óxidos de zinco e alumínio.

Os espectros na região do infravermelho das amostras do experimento 4 são apresentados na Figura 35. Todos os compostos apresentaram uma banda larga e intensa em aproximadamente  $3450\text{ cm}^{-1}$  que é característica das vibrações de estiramento da ligação H–O dos grupos OH, uma outra banda de menor intensidade em torno de  $3150\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercamada, as bandas características de vibração da água e da redução da simetria do carbonato aparecem em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, percebe-se a diminuição na intensidade das bandas referentes a hidroxilas e carbonato indicando a perda de  $\text{CO}_2$  e água da amostra HDLS 45 que foi submetida a um banho de hidrotérmico de  $100^\circ\text{C}$ , o que já era esperado.

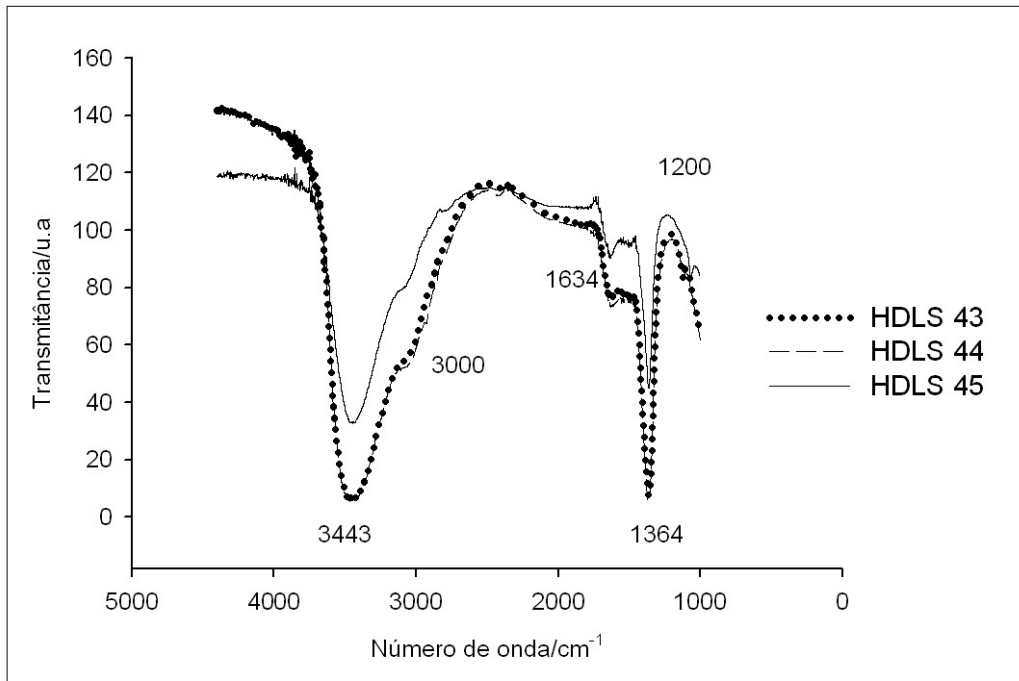


Figura 35: Espectro de infravermelho das amostras HDLS 43, HDLS 44 e HDLS 45.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura observou-se a formação de cristais com dimensões nanométricas de 1 a 2 $\mu\text{m}$ . Foi possível identificar cristais com faces bem definidas, com forma hexagonal, principalmente os cristais formados nas amostras HDLS 43 e HDLS 44, as quais foram submetidas a temperatura ambiente e a 60°C respectivamente, durante o banho hidrotérmico. Já a amostra HDLS 45, submetida a 100°C observou-se também a formação de cristais com forma hexagonal e cristais com faces não muito definidas o que provavelmente é atribuído a presença de óxido de zinco e hidróxido de alumínio presentes na amostra. As micrografias podem ser observadas nas Figuras 36, 37 e 38.

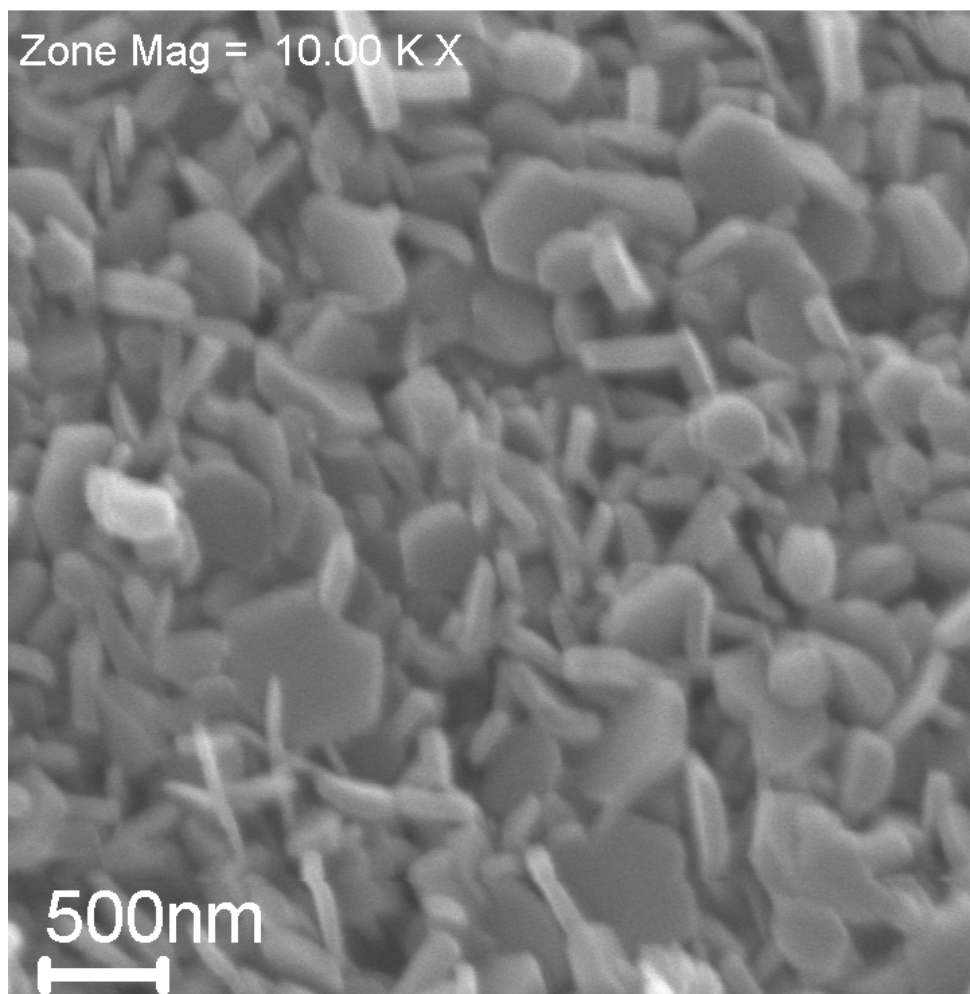


Figura 36: Micrografia da Amostra HDLS 44.

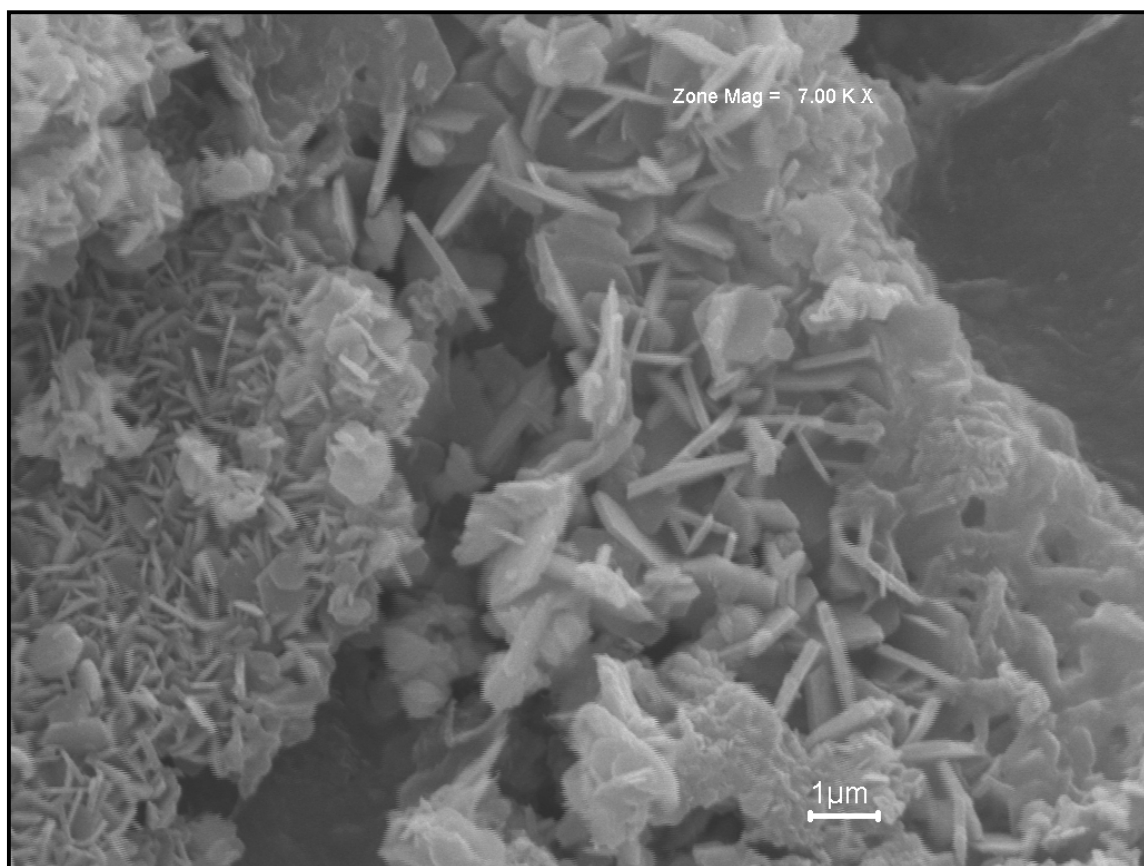


Figura 37: Micrografia da Amostra HDLS 44.

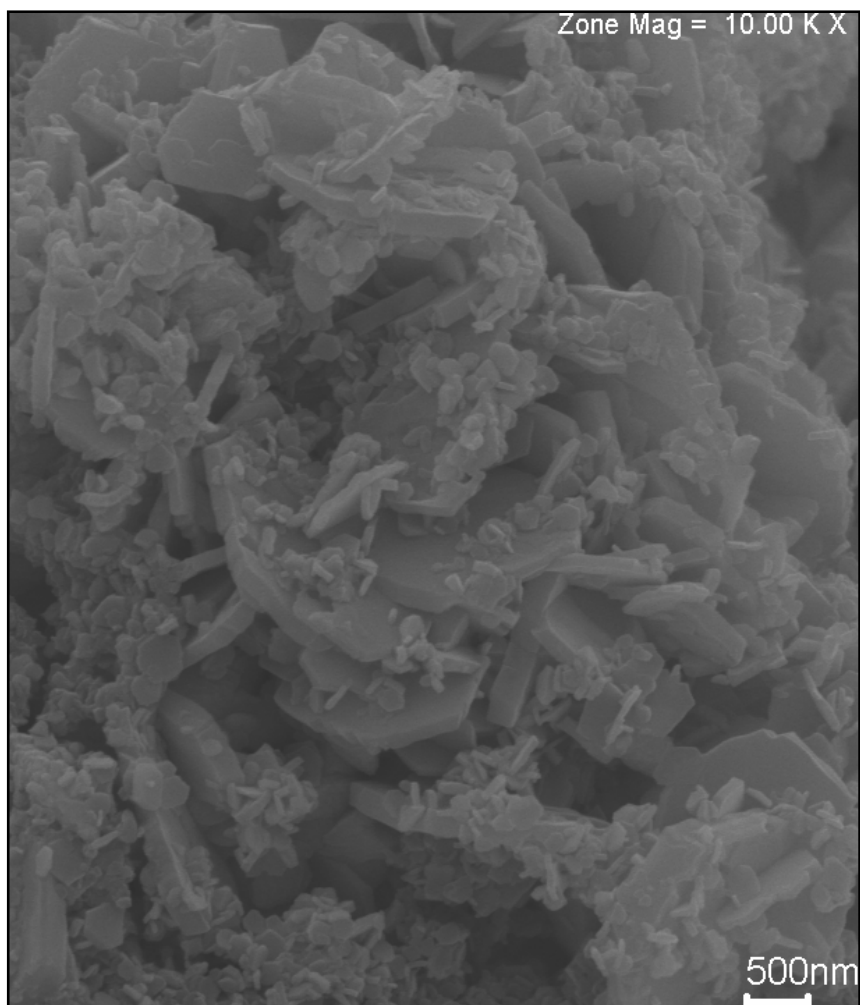


Figura 38: Micrografia da amostra HDLS 45.

## 6. CONCLUSÕES

A partir da revisão bibliográfica e das caracterizações dos compostos sintetizados nos experimentos 1, 2, 3 e 4 foi possível chegar as seguintes conclusões:

Nas condições utilizadas neste trabalho foi possível realizar a síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al e CO<sub>3</sub> a partir de reagentes analíticos de grau de pureza analítica.

Os hidróxidos duplos lamelares sintetizados pelo método da coprecipitação a pH variável (decrecente) apresentaram boa cristalinidade e os valores de espaçamento basal obtidos são similares aos valores encontrados na literatura.

Os parâmetros a e c das amostras apresentaram valores semelhantes, onde todas as amostras apresentaram simetria romboédrica.

Através da espectroscopia na região do infravermelho foi possível caracterizar o ânion carbonato incorporado na estrutura dos HDLs através de suas bandas características.

Pelas análises da difratometria de raios-X foi possível identificar os compostos como lamelares através dos picos característicos do mineral hidrotalcita observados nas amostras sintetizadas os quais estão de acordo com os manuais de mineralogia.

No primeiro experimento onde os compostos HDLS 34, HDLS 35 e HDLS 36 foram submetidos respectivamente ao banho hidrotérmico de 1, 2 e 3 dias, observou-se que o composto HDLS 36 apresentou cristais mais espessos e com faces mais definidas em relação às demais amostras, o que já era esperado, pois o aumento do tempo do tratamento hidrotérmico favorece a cristalinidade dos compostos. A amostra HDLS 39 foi a que apresentou a maior perda de massa durante a análise térmica sendo a mesma de 48,53 mg.

No segundo experimento a variável pré-estabelecida foi o tempo de gotejamento, ou seja, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, onde observou-se que a amostra submetida a uma velocidade de 0,10mL/mim (HDLS 39) foi a que apresentou valores maiores do tamanho dos cristalitos, o que provavelmente está relacionado a velocidade de adição. Entretanto esta amostra e a amostra HDLS 38 apresentaram em



seus difratogramas picos característicos aos óxidos de alumínio e de zinco. A amostra HDLS 37 foi a única deste experimento que não apresentou picos característicos de óxidos, seus cristais apresentaram-se bem definidos e com forma hexagonal.

No terceiro experimento variou-se o grau de agitação durante a síntese, foi observado que o aumento da agitação provocou uma diminuição no valor do pH das amostras.

Neste experimento observou-se a formação de hidróxido de alumínio,  $[Al_2(OH)_3]$ , nas amostras (HDLS 40 e HDLS 42) submetidas ao grau de agitação lento e muito forte (1 e 3). Já a amostra HDLS 41 não apresentou a formação desta fase paralela e o tamanho de seus cristalitos foi superior aos cristalitos das demais amostras, com isso pôde-se perceber que o grau de agitação forte (2) é o mais favorável na síntese dos hidróxidos duplos lamelares do sistema atribuído a este trabalho. As amostras apresentaram resultados semelhantes na análise térmica.

As micrografias deste experimento apresentaram cristais com faces bem definidas, com forma hexagonal e pseudo hexagonal em menor quantidade.

No último experimento onde as amostras foram submetidas a diferentes temperaturas durante o tratamento hidrotérmico, pôde-se perceber que a amostra HDLS 45 submetida a 100°C foi a única que apresentou fases paralelas (óxido de zinco e hidróxido de alumínio), seus cristalitos apresentaram tamanho inferior em relação aos cristalitos das demais amostras.

Na análise térmica a amostra que apresentou a menor perda de massa foi a amostra HDLS 45, o que provavelmente está relacionado à temperatura de 100°C que a amostra foi submetida.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO M.C., **Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol**, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003 Tese (Mestrado).
- CARDOSO, L.P., **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>**. Ribeirão Preto-SP. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Brasil, Tese (Mestrado) 2002.
- CARDOSO, L.P., **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas**. Ribeirão Preto – SP. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Brasil, Tese (Doutorado) 2006.
- CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. **Catalysis. Today**, v. 11 nº 2, p. 177 – 301 dezembro 1991.
- CONCEIÇÃO, L., PERGHER, S. B. C., **Compósitos Magnéticos Baseados em Hidrotalcitas para a Remoção de Contaminantes Aniônicos em Água**. Rio Grande do Sul - RS. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões-RS, Brasil, 2007.
- CORRÊA, J.A.M., **Hidrotalcite-like Minerals CuZn<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>(OH)<sub>17</sub>[CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O: Synthesis and Characterization**. Belém – PA. Departamento de Geoquímica e Petrologia. Universidade Federal do Pará. 2004
- CREPALDI, E.L., VALIM, J.B., **Química Nova**, vol 21 nº 3, p 300, maio 1998.
- FIGUEIREDO, B. R., **Minérios e Ambiente**. Campinas – SP. Ed. Unicamp, 2000. p 25 - 26.

HICKEY, L.; KLOPROGGER, J. T.; FROST, R.L., **The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites.** Journal of Materials Science, 2000.

INDIRA, L.; DIXIT, M.; KAMATH, P. V.; J. **Power Sources.** 1994, 52, 93.

JING HE; MINWEI; BO LI; YU KANG; DAVID G EVANS; XUE DUAN., **Preparation of Layered Double Hydroxides.** p 108 – Setembro 2006.

MARANGONI, R; **Imobilização de nanoartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores.** Curitiba – PR. Universidade Federal do Paraná, 2005.

MEIRA, D, M. **Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de  $VO_x/Mg_yAlO_x$  na Reação de Decomposição do Isopropanol.** In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005. Cruzeiro – SP.

MIYATA, S., **Clays Clay Miner.** 1983, 31, 305.

NAVARRETE, M, E, C., SPRUNG, R., **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al/Cr.** Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

REICHLE, W. T.; **Solid States Ionics,** v. 22, p. 135 1986a.

REIS, MÁRCIO. J., **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares.** Ribeirão Preto (SP). Universidade de São Paulo, Tese (mestrado) 2004.

RIBEIRO, CRISTIANE. **Intercalação de Ânion Enalaprilato em Hidróxido Duplo Lamelar recoberto com Xiloglucana: Estudos de Liberação In Vitro.** Curitiba – PR. Universidade Federal do Paraná, Tese (Mestrado) 2008.

RODRIGUES, JAQUELINE, C; KLAFKE, NATÁLIA; GALLAS, MÁRCIA R; COSTA, TÂNIA, M. H; E MORO, CELSO. C., **Síntese de Compostos tipo hidrotalcita com diferentes ânions interlamelares**. Sociedade Brasileira de Química, 2006.

ROY, A. DE; FORANO, C; EL MALKI, K.; BESSE, J. P., **Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry; Occelli, M. L. and Robson, H. E.; Synthesis of Microporous Materials**, 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, vol. 2, cap. 7, pp. 108-169.

SALINAS, E,L; ARCHILA, F,P. **Hidrotalcitas: Precursores de Materiales Adsorbentes de SO<sub>x</sub>**. Instituto Mexicano del Petróleo. México.

SILVERIO, F. **Adsorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. Ribeirão Preto-SP. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Brasil, Tese (Mestrado) 2004.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. Ribeirão Preto (SP). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Tese (Doutorado) 2006.

VELU, S; V. RAMKUMAR; A, NARAYANAN AND C. S. SWAMY., **Effect of Interlayer Anions On The Physicochemical Properties Of Zinc–Aluminium Hydrotalcite-Like Compounds**. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras , India, 1997.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1984. 734p.

## ANEXO

**ANEXO: VALORES DO ÂNGULO 2 $\theta$  E DISTÂNCIAS INTERPLANARES D PARA A HIDROTALCITA.**

Hydrotalcite

Allmann R, Jepsen H P

Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte 1969 544-551

Die struktur des hydrotalkits

Locality: Vezna, Western Moravia

CELL PARAMETERS: 3.0540      3.0540      22.8100      90.000      120.000

SPACE GROUP: R-3m

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

2- THETA	INTENSITY	D- SPACING	H	K	L
11.64	100.00	7.6033	0	0	3
23.40	34.54	3.8017	0	0	6
34.13	2.52	2.6272	1	0	1
34.82	30.60	2.5765	0	1	2
35.42	1.89	2.5344	0	0	9
39.38	25.32	2.2881	0	1	5
46.85	30.73	1.9391	0	1	8
53.01	7.34	1.7273	1	0	10
56.38	4.76	1.6319	0	1	11
60.64	9.67	1.5270	1	1	0
61.99	9.24	1.4971	1	1	3
63.64	4.12	1.4621	1	0	13
65.92	3.00	1.4170	1	1	6
67.52	1.49	1.3872	0	1	14
71.87	1.18	1.3136	2	0	2
74.74	2.66	1.2701	2	0	5
75.80	3.41	1.2549	1	0	16
79.97	2.37	1.1997	2	0	8
87.48	1.12	1.1150	2	0	11

X-POW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs

For reference, see Downs et. Al (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.