



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES PARA USO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada por:

REINALDO JOSÉ DE AGUIAR GRANA

**BELÉM
2009**

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

G748s Grana, Reinaldo José de Aguiar
Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares
para uso no tratamento de águas contaminadas por metais
pesados / Reinaldo José de Aguiar Grana – 2009
xi, 85f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Programa de
Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de
Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.
Orientador: José Augusto Martins Corrêa.

1. Síntese inorgânica. 2. Adsorção. 3. Metais pesados. I.
Universidade Federal do Pará. II. Corrêa, José Augusto
Martins, *orient.* III. Título.

CDD 22. ed.: 541.39



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES PARA USO NO TRATAMENTO DE
ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS PESADOS**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

REINALDO JOSÉ DE AGUIAR GRANA

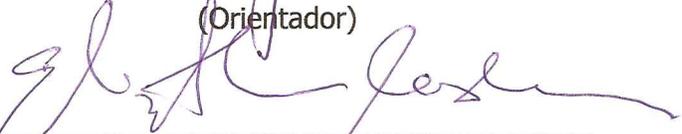
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **25/03/2009**

Comitê de Dissertação:



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



DR^a ELIZABETH MARIA S. RODRIGUES (UFPA)
(Membro)



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

Belém

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de dissertação a minha Esposa Livia de Lima Gama e aos meus filhos Ivo Luis Gama Grana e Ivan Luis Gama Grana que Deus me proporcionou e confiou a minha responsabilidade, aos meus pais biológicos Berthollet Neves Grana (in memória) e Maria Tereza de Aguiar Grana pelo carinho e amor dedicado durante esses anos de minha existência.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai criador pela minha existência e pela oportunidade que me proporcionou em realizar esse trabalho.

Ao meu orientador José Augusto Martins pela paciência, confiança e oportunidade dada para a execução da minha dissertação.

Ao meu amigo e compadre Denilson Luz da Silva pela grande força e colaboração na realização dessa dissertação.

Ao Professor Thomas Scheller pela obtenção dos resultados relativos aos parâmetros das celas unitárias.

Ao Professor Cláudio Lamarão pela obtenção das imagens através do MEV

Aos meus colegas de curso Patrícia Paranhos, Roberta Florêncio pela amizade e companheirismo que tivemos durante esses anos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

RESUMO

1

ABSTRACT

3

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	OBJETIVOS	7
1.1.1	Objetivo Geral	7
1.1.2	Objetivos Específicos	7
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	9
2.2	CO-PRECIPITAÇÃO	11
2.3	CO-PRECIPITAÇÃO ISOMÓRFICA	12
2.4	MINERAL HIDROTALCITA – HISTÓRICO	12
2.5	NATUREZA DOS CÁTIONS METÁLICOS	13
2.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE A CAMADA INTERLAMELAR	15
2.7	DESCRIÇÃO DOS DOMÍNIOS DE UM HDL	16
2.8	ESTADO DE HIDRATAÇÃO DOS HDLS	17
2.9	ESTABILIDADE TERMODINÂMICA	18
2.10	INFLUÊNCIA DO pH DE PRECIPITAÇÃO	18
2.11	CÁLCULO DO pH DE PRECIPITAÇÃO DO ÍON MAGNÉSIO	20
2.12	INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO	21
2.13	MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS PRECIPITADOS	22
2.14	ENVELHECIMENTO DOS PRECIPITADOS (DIGESTÃO)	23
2.15	SOLUBILIDADE E TAMANHO DAS PARTÍCULAS	24
2.16	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	24
2.16.1	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termo-gravimétrica (ATG)	24
2.16.2	Análise da Difração de Raios-X	27
2.16.3	Espectroscopia no Infravermelho	28
2.17	SISTEMA CRISTALINO E VARIAÇÕES DOS PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA	30
2.18	MORFOLOGIA E TEXTURA DOS HDL's	32
2.19	POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL	34
2.20	ADSORÇÃO	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES	37
3.2	SÍNTESE DOS HDL'S DO SISTEMA [Mg-Al-CI-CO ₃] CONTENDO CLORETO COMO ÂNION INTERCALADO	37
3.3	DESCRIÇÃO DO FLUXOGRAMA UTILIZADO NAS SÍNTESES	38
3.4	DIFRAÇÃO POR RAIOS-X	40

3.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	42
3.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/TG)	42
3.7	ANÁLISE DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO	43
3.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
3.9	METODOLOGIA UTILIZADA NA ADSORÇÃO DE CÁTIONS DIVALENTES ATRAVÉS DO USO DE HDL	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO TIPO [Mg-Al-Cl-CO ₃] ATRAVÉS DOS DIFRATOGRAMAS	45
4.2	PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA	56
4.3	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E DIÂMETRO DOS CRISTALITOS	59
4.4	ANÁLISE TÉRMICA E GRAVIMÉTRICA DO SISTEMA [Mg-Al-Cl-CO ₃]	62
4.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	68
4.6	ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE	74
4.7	RESULTADOS DA ADSORÇÃO	76
4.8	RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	78
5	CONCLUSÃO	81
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES
FIGURAS

Figura 1	Estrutura da hidrotalcita	13
Figura 2	Razão molar entre os cátions di e tri-valentes	14
Figura 3	Evolução do espaçamento basal com diferentes ânions inorgânicos e orgânicos intercalados	16
Figura 4	Representação esquemática de HDL do sistema [Mg-Al-A ⁿ] mostrando a ocupação do espaço interlamelar	17
Figura 5	Difratograma de HDL do sistema [Mg-Al-Cl]	27
Figura 6	Variação do parâmetro “a” de rede da cela unitária	31
Figura 7	Variação do parâmetro “c” de rede da cela unitária	31
Figura 8	Fluxograma do processo utilizado na síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares.	39
Figura 9	Difratogramas das amostras HDL1MgAl e HDL2MgAl.	46
Figura 10	Difratogramas das amostras HDL-5, HDL-6 e HDL-7.	47
Figura 11	Difratogramas das amostras HDL-10 e HDL-11.	49
Figura 12	Difratogramas das amostras HDL-12, HDL-13, HDL-14	50
Figura 13	Difratogramas das amostras HDL-15, HDL-16, HDL-17	52
Figura 14	Difratogramas das amostras HDL-18, HDL-19, HDL-20 e HDL-21	55
Figura 15	Termograma da amostra HDL-5.	62
Figura 16	Termograma da amostra HDL-6.	63
Figura 17	Termograma da amostra HDL-7.	63
Figura 18	Termograma da amostra HDL-10.	64
Figura 19	Termograma da amostra HDL-11.	65
Figura 20	Termograma da amostra HDL-20.	66
Figura 21	Termograma da amostra HDL-21.	66
Figura 22	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-5.	69

Figura 23	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-6.	69
Figura 24	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-7.	70
Figura 25	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-10.	71
Figura 26	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-11.	71
Figura 27	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-18.	72
Figura 28	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-19.	73
Figura 29	Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-21.	73
Figura 30	Isoterma de adsorção do Cu II em HDL, de acordo com o modelo de Freundlich.	77
Figura 31	Microscopia eletrônica de varredura para amostra HDL-11.	79
Figura 32	Microscopia eletrônica de varredura para amostra HDL-5	79
Figura 33	Microscopia eletrônica de varredura para amostra HDL-7.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Associação de cátions metálicos em hidróxidos duplos lamelares	10
Tabela 2	Raios iônicos de alguns cátions	11
Tabela 3	pH de precipitação de alguns elementos (na forma de hidróxidos) em soluções diluídas	19
Tabela 4	pH de precipitação de alguns M^{2+} e M^{3+} na forma de hidróxidos	20
Tabela 5	Posições vibracionais das ligações de água no infravermelho como função da composição de cátions bi e tri – valente dos HDLs e como função do ânion interlamelar	30
Tabela 6	Comparação de alguns parâmetros físicos e cristalográficos	32
Tabela 7	Parâmetros utilizados na adsorção do íon Cu^{2+}	44
Tabela 8	Parâmetros utilizados na adsorção do íon Pb^{2+}	44
Tabela 9	Dados do Difratoograma da amostra HDL-5	48
Tabela 10	Dados do Difratoograma da amostra HDL-6	48
Tabela 11	Dados do Difratoograma da amostra HDL-7	48
Tabela 12	Dados do Difratoograma da amostra HDL-10	49
Tabela 13	Dados do Difratoograma da amostra HDL-11	50
Tabela 14	Dados do Difratoograma da amostra HDL-12	51
Tabela 15	Dados do Difratoograma da amostra HDL-13	51
Tabela 16	Dados do Difratoograma da amostra HDL-14	51
Tabela 17	Dados do Difratoograma da amostra HDL-15	52
Tabela 18	Dados do Difratoograma da amostra HDL-16	52
Tabela 19	Dados do Difratoograma da amostra HDL-17	53
Tabela 20	Variação no tempo de gotejamento durante a síntese de HDLs	53
Tabela 21	Valores de concentração para soluções contendo os cátions	54
Tabela 22	Dados do Difratoograma da amostra HDL-18	55
Tabela 23	Dados do Difratoograma da amostra HDL-19	56
Tabela 24	Dados do Difratoograma da amostra HDL-20	56
Tabela 25	Dados do Difratoograma da amostra HDL-21	56

Tabela 26	Valores dos parâmetros da célula unitária (a=b e c), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados	57
Tabela 27	Valores dos parâmetros da célula unitária (a=b e c), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados	57
Tabela 28	Valores dos parâmetros da célula unitária (a=b e c), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados	58
Tabela 29	Valores dos parâmetros da célula unitária (a=b e c), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados	59
Tabela 30	Valores do diâmetro e espessura média do cristalito (A)	60
Tabela 31	Valores do diâmetro e espessura média do cristalito (B)	61
Tabela 32	Valores do diâmetro e espessura média do cristalito (C)	61
Tabela 33	Valores de ATD/TG dos compostos sintetizados	67
Tabela 34	Atribuição das bandas observadas no espectro de infravermelho para os compostos sintetizados	74
Tabela 35	Dados físicos obtidos pelos métodos BET e BJH das amostras sintetizadas	75
Tabela 36	Classificação pela IUPAC do tamanho da porosidade	75
Tabela 37	Resultados de adsorção do elemento cobre	76
Tabela 38	Resultados da adsorção do elemento chumbo.	77

RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos sintéticos obtidos através do método da co-precipitação com estrutura mineralógica semelhante ao mineral hidrotalcita. Os HDLs apresentam camadas octaédricas contendo combinações de um ou mais metais bivalentes e trivalente por meio de substituição isomórfica e um espaço interlamelar contendo moléculas de água e um ou mais ânions intercalados. Nesse trabalho foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável. HDLs contendo íons Mg^{2+} e Al^{3+} com o ânion cloreto intercalado. Foram utilizadas razões molares entre os metais bi e trivalentes de (2,0), (2,5) e (3,0). Após as sínteses, as amostras foram tratadas hidrotermicamente a $100^{\circ}C$ e a $80^{\circ}C$ para avaliar o efeito da temperatura sobre a estrutura e morfologia dos HDLs sintetizados. A caracterização dos novos compostos foi feita através da difração de raios-x que permitiu calcular os valores de espaçamentos basais entre 7,68 a 7,79, valores esses compatíveis com os existentes nas hidrotalcitas naturais. As análises termogravimétricas mostraram que os HDLs sintéticos apresentam duas etapas de decomposição, interpretadas como relativas as perdas de água do espaço interlamelar e de desidroxilação da camada principal. Todas os compostos sintéticos mostraram semelhanças no comportamento térmico. As análises por espectroscopia na faixa do infravermelho mostraram vibrações de absorção na faixa de região $3477-3500\text{ cm}^{-1}$ e 1369 cm^{-1} , interpretada aqui como sendo hidroxila e água intercalada respectivamente. As áreas superficiais das amostras sintetizadas foram obtidas através do método BET e variaram de 16,48 a $24,13\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Os diâmetros médios dos poros foram determinados pelo método BJH e permitiram caracterizar os HDLs sintéticos como mesoporosos segundo a classificação adotada pela IUPAC. Os parâmetros da cela unitária foram calculados através da equação de Debye-Scherrer, utilizando os espaçamentos basais das reflexões (006) e (110) obtidos dos difratogramas com valores para “*a*” variando de 3,04 a 3,05 Å e “*c*” variando de 22,96 a 23,33Å. A morfologia dos cristais e a distribuição de seus poros foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura, que mostram imagens de cristais com hábito semelhante aos argilominerais, formando pequenas placas pseudo-hexagonais com tamanho médio entre 0,5 a 1,0 μm , que se agrupam. Para avaliar a

aplicação desses compostos no tratamento de águas contaminadas por metais pesados, foram realizados testes e adsorção para os metais Cu e Pb e os resultados mostraram uma elevada taxa de adsorção, comprovando a eficiência do HDL para a remoção de íons metálicos solúveis em água.

Palavras- chave: Síntese Inorgânica, Adsorção, Metais pesados

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs) are synthetic compounds obtained by the coprecipitation method with mineralogical structure similar to the mineral hydroxalcalite. The LDHs presents octahedral layers containing combinations of one or more bivalent and trivalent metals by means of isomorphic substitution and a interlayer space containing water molecules and one or more anions intercalated. In this work the LDHs were synthesized by the coprecipitation method at variable pH. LDHs containing ions Mg^{2+} and Al^{3+} with the chloride anion intercalated. Molar ratios were used between di- and trivalent metals of (2,0), (2,5) and (3,0). After the syntheses, the samples were hydrothermally treated at 100°C and 80°C to evaluate the temperature effect on the structure and morphology of synthesized LDHs. The new compounds characterization was made by the X ray diffraction that allowed to calculate the values of basal spacing between 7,68 to 7,79, values compatible with the existent in the natural hydroxalcalites. The thermogravimetric analyses showed that synthetic LDHs presents two decomposition stages, interpreted as the losses of water of the interlayer space and removal of hydroxyl groups of the main layer. All the synthetic compounds showed similarity in the thermal behavior. The infrared spectroscopy analyses showed absorption vibrations at around $3477-3500\text{ cm}^{-1}$ and 1369 cm^{-1} , interpreted as being hydroxyl and intercalated water respectively. The superficial areas of the synthesized samples were obtained by BET method and they varied from 16,48 to 24,13 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. The main diameters of the pores were obtained by BJH method and they allowed to characterize the synthetic LDHs as mesopores according the classification adopted by IUPAC. The unitary cell parameters were calculated by the Debye-Scherrer equation, using the basal spacing of the reflections (006) and (110) obtained from diffractograms with values for "a" varying from 3,04 to 3,05 Å and "c" varying from 22,96 to 23,33Å. The crystals morphology crystals and the pore distribution were obtained by scanning electron micrographs, that show images of crystals similar to the clayminerals, forming small pseudo-hexagonal plates with main size between 0,5 to 1,0 mm, that to group. To evaluate the application of those compounds in the wastewater treatment contaminated by heavy metals, adsorption tests were made for the Cu and Pb metals and the results

showed a high adsorption rate, confirming the efficiency of HDL for the metallic ions removal in the water.

Key-Words: Inorganic Synthese, Adsorption, Heavy Metals

1 INTRODUÇÃO

Os efeitos adversos das atividades humanas sobre o ambiente representam grande preocupação. A contaminação ambiental por substâncias químicas é consequência da grande industrialização, da utilização crescente de veículos e dos usos intensivos dos recursos naturais pela agroindústria, indústria e mineração.

Em relação ao ciclo antropogênico global, deve ser lembrado que desde o início da industrialização, no século XIX, a quantidade de material no ciclo dos metais pesados que impacta água, solo, plantas, animais e pessoas aumentou consideravelmente. A indústria e o comércio, especialmente as operações de processamento de metais e as refinarias, representam fontes significativas de emissão de metais pesados. Fontes especiais de emissão incluem trabalho com cimento (tálio), fabricação de baterias (chumbo) e operações de galvanoplastia (De Fernicola et al., 2003).

O desenvolvimento econômico e a melhora nos padrões de vida da sociedade levam ao aumento na utilização de novos materiais. Assim, produtos químicos desempenham um importante papel em setores como: agricultura, indústria, doméstico, têxteis, de transporte e saúde. Eles têm contribuído significativamente para a melhora do padrão de vida em todo o mundo. Entretanto, sua utilização está associada à contínua liberação de substâncias de ocorrência natural e manufaturada – por exemplo, gases, metais pesados, compostos orgânicos voláteis e solúveis, sólidos suspensos, corantes, compostos nitrogenados e fosforados no ar, água e solo (Rocha et al., 2004).

Uma vez liberada, uma substância química pode entrar na atmosfera, na litosfera, na hidrosfera ou na biosfera por diferentes mecanismos. Pode sair da água por volatilização e um contaminante transportado pelo ar pode movimentar-se para a fase aquosa por dissolução. Outra situação pode ser um contaminante presente no solo que entra na água por um processo de dessorção. Os contaminantes da água também podem ser adsorvidos às partículas dos solos ou um contaminante do solo pode ser transportado para o ar circundante pelo processo de volatilização, dependendo da pressão do vapor da substância química e de sua afinidade com o solo (De Fernicola et al., 2003).

Minerais da família dos hidróxidos duplos lamelares são reportados por mineralogistas desde o início do século passado. As argilas aniônicas são minerais relativamente raros e estão associadas ao intemperismo de rochas metamórficas. Estes minerais também ocorrem em depósitos salinos, o que demonstra que as altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para a sua formação.

A síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início em 1930 com Feitknecht, que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com uma base. Após a segunda guerra mundial um número considerável de pesquisadores estudou aspectos estruturais, de síntese e propriedades destes compostos.

Alguns hidróxidos duplos lamelares são partes ou precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas, PLS (do inglês: "pillared layered structures"). As PLS apresentam mono-estruturas constituídas por ligações químicas de moléculas ou colóides em um "hospedeiro" lamelar. Estes materiais exibem uma notável gama de propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas. As PLS podem ser utilizadas como pó, em forma granulada, suportados em filmes, usados diretamente como filmes e ainda serem dispersos em uma matriz sólida ou líquida (Crepaldi & Valim, 1998).

O termo "argilas aniônicas" é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares vem recebendo considerável atenção, devido as suas propriedades e as suas aplicações como catalizadores, precursores de catalizadores, adsorventes e trocadores aniônicos (Crepaldi et al., 2000). Nos últimos anos várias pesquisas foram feitas na obtenção em laboratório (síntese) desses tipos de minerais e os resultados obtidos foram satisfatórios, o que irá num futuro próximo torná-lo disponível em escala industrial.

A capacidade de adsorção e de troca iônica dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) torna-o bastante promissor na remoção de poluentes iônicos existentes em águas residuárias de uso industrial ou doméstico.

Esse trabalho apresenta a síntese e caracterização de HDLs, que são usados na remoção de poluentes inorgânicos existentes em diversos tipos de efluentes e resíduos sólidos provenientes de usos industriais e domésticos. Esses poluentes em suas formas iônicas apresentam propriedades que os tornam nocivos as diversas formas de vida existentes na natureza.

A utilização de minerais sintéticos conhecidos como hidrotalcitas (argilas aniônicas) apresentam propriedades capazes de fixar (armazenar) diversos tipos de poluentes iônicos através dos mecanismos de adsorção e troca iônica em suas estruturas cristalinas. O seu baixo custo de obtenção e o seu potencial fixador o tornam promissor no tratamento de diversos tipos de resíduos e como alternativa para o processo de despoluição de água e solo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar fisicamente os Hidróxidos Duplos Lamelares do sistema $[Mg-Al-CO_3]$ para a utilização como adsorventes de íons poluentes (Cu, Pb).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Obter minerais sintéticos capazes de remover íons;
- Obter hidróxidos duplos lamelares com alta cristalinidade, pureza de fase e altos valores de área superficial específica;
- Otimizar o processo de síntese com a avaliação dos parâmetros experimentais determinantes na obtenção do HDL;

- Caracterização física e mineralógica dos HDLs através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia na faixa do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

O termo Hidróxido Duplo Lamelar é usado (utilizado) para designar hidróxidos lamelares sintéticos ou naturais com dois tipos de cátions metálicos nas principais camadas e contendo espécies aniônicas nos domínios interlamelar (DE ROY ET AL., 2001).

A preparação das fases sintéticas é baseada na precipitação controlada a partir de soluções aquosas contendo cátions metálicos. As estruturas cristalinas dos HDLs são baseadas na unidade octaédrica do $M(OH)_6$ semelhante as camadas da Brucita $M(OH)_2$. Essas unidades contêm ambos os cátions metálicos divalente e trivalente e as camadas principais apresentam portanto uma carga positiva, sendo a densidade de carga proporcional a razão do metal trivalente $X = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ (de Roy et al., 2001).

Os HDLs exibem uma alta densidade de carga sobre as principais camadas. Por exemplo, se $X = 1/3$, essa razão corresponde a uma carga de 50 \AA^2 em cada lado da camada, provocando uma carga de 25 \AA^2 nos domínios interlamelares (DE ROY ET AL., 2001).

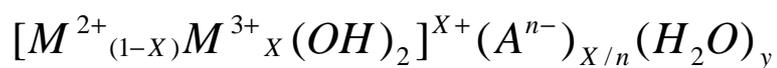
Os HDLs apresentam estrutura microporosa e grande área superficial, o que favorece o seu uso como catalisadores, adsorventes, trocadores de ânions, peneiras moleculares, entre outras.

Um exemplo típico de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) é o mineral hidrotalcita, cujas camadas duplamente positivas são compensadas pelos ânions carbonato ou nitrato. As combinações entre os íons metálicos podem ser escolhidas entre os metais bivalentes e trivalentes, capazes de sofrerem troca de íons e reações de solvatação, cujos raios iônicos são determinantes na cristalização. Essas possíveis combinações podem ser observadas de acordo com a tabela 1.

Tabela 1 – Associação de cátions metálicos em hidróxidos duplos lamelares (adaptado de Roy et al., 2001).

	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca
Al							
Cr							
Fe							
Co							
Ni							

Os HDLs podem ser representados genericamente através da seguinte fórmula geral:



2.2 CO-PRECIPITAÇÃO

A co-precipitação é o método mais freqüente utilizado para sintetizar hidróxidos duplos lamelares. Duas variações desse método podem ser utilizadas, dependendo das condições adotadas quanto ao controle de pH durante a etapa de precipitação. No primeiro caso o pH não é controlado e a síntese é conduzida em pH variável; no segundo caso, o pH é mantido constante durante a precipitação. Apesar de cada grupo de pesquisa ter suas preferências, nenhum estudo sistemático e comparativo destas duas variações do método está disponível na literatura (CREPALDI et al., 2000).

O mecanismo de co-precipitação é idealmente baseado na condensação de complexos hexa-aquosos em solução para formar camadas semelhantes as de brucita com uma distribuição de ambos cátions metálicos e com ânions interlamelares solvatados. Este método requer a presença de íons com raios iônicos próximos, dissolvidos em solução aquosa ou não. A tabela 2 mostra os principais cátions com os seus respectivos raios iônicos.

Tabela 2 – Raios iônicos de alguns cátions (CAVANI et al., 1991).

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	Mn	Cd	Ca
	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

*valores em Å

O método de co-precipitação 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. Este método foi originalmente desenvolvido por FEITKNECHT (1938), que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol/L) para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO₃]. Melhorias neste método foram introduzidas por outros

pesquisadores com destaque para REICHLE (1986), que utilizou soluções concentradas (0,1 a 3,5 mol/L), obtendo melhores resultados.

Além da concentração das soluções, para uma síntese por co-precipitação, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente realizada a temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35°C). Esta precipitação a temperatura relativamente baixa é necessária para prevenir a formação de outras fases, como por exemplo, a precipitação de hidróxidos simples. Assim, normalmente opta-se por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material.

2.3 CO-PRECIPITAÇÃO ISOMORFA

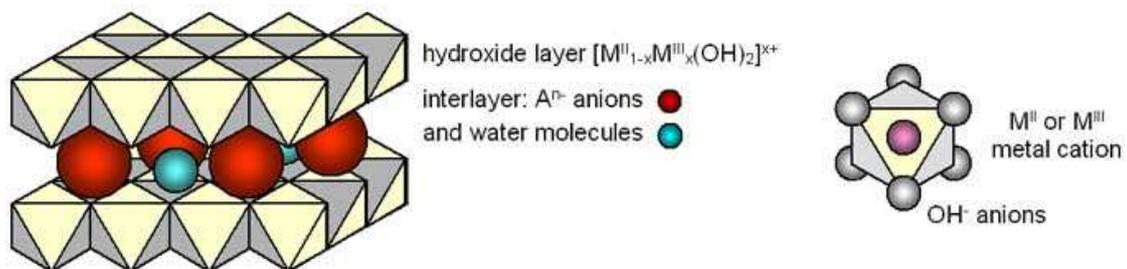
O estudo dos fenômenos da co-precipitação mostrou que o isomorfismo do precipitado e da impureza co-precipitada tem uma importância acentuada na co-precipitação. Recordemos que as substâncias capazes de cristalizar, formando uma rede cristalina comum, se chamam isomorfas e os cristais assim obtidos dizem-se cristais mistos. A essência do isomorfismo consiste em que íons com igual número de coordenação e raios semelhantes podem se substituir na rede cristalina, sem diminuir a sua estabilidade.

2.4 MINERAL HIDROTALCITA – HISTÓRICO

A Hidrotalcita foi descoberta na Suécia em torno de 1842 como um hidrocarbonato de magnésio e alumínio e ocorre na natureza em placas foliadas e contorcidas e ou massas fibrosas (COX & WISE, 1995).

O mineral hidrotalcita, ocorre naturalmente em pequenas quantidades, principalmente, na Noruega e nos Montes Urais. O total de depósitos conhecidos desse mineral atinge valores em torno de 2.000 a 3.000 toneladas. A hidrotalcita natural tem uma composição variável dependendo da localização e da fonte. A hidrotalcita natural é um composto hidratado de magnésio e alumínio e carbonato na composição, representado como: $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Depósitos de hidrotalcitas naturais são geralmente encontrados misturados com espinélio e outros minerais devido as condições de não equilíbrio durante a formação dos depósitos. Outros minerais tais como a penninita e muscovita são também encontrados em depósitos de hidrotalcitas naturais (COX & WISE, 1995).

As hidrotalcitas são compostas por uma mistura de camadas contendo os dois metais, com um espaço interlamelar ocupado parcialmente por ânions e moléculas de água que atuam para manter a neutralidade total de cargas. A figura 1 ilustra a estrutura de uma hidrotalcita.



Estrutura de compostos lamelares semelhantes a
 Figura 1 – Estrutura da hidrotalcita (REICHLE, 1986)

2.5 NATUREZA DOS CÁTIOS METÁLICOS

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, tem sido sintetizados e estudados. Diversos pesquisadores utilizaram várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados.

Para um composto ser um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Por exemplo, INDIRA et al. (1994) *apud* CREPALDI & VALIM (1998) sintetizaram um HDL contendo como cátion divalente uma mistura de Mg e Zn e como cátion trivalente o alumínio. MORPURGO et al. (1994) *apud* CREPALDI & VALIM (1998) sintetizaram vários HDLs formados pelos cátions divalentes de Cu, Zn e Co, combinados com alumínio trivalente.

Através da fórmula geral, pode-se prever diversas combinações de cátions que poderiam originar HDLs, mas a natureza impõe restrições. A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDLs (M^{II}/M^{III}) 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 camada octahédrica do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica (Crepaldi & Valim, 1998). De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca (CREPALDI & VALIM, 1998).

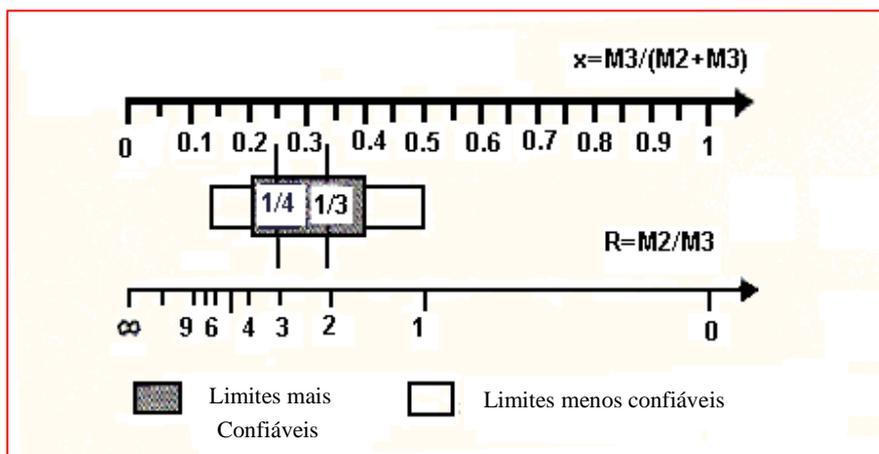


Figura 2: Razão molar entre os cátions di e tri-valentes (DE ROY et al., 2001)

2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A CAMADA INTERLAMELAR

O domínio interlamelar dos HDLs são preenchidos essencialmente por moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, podem ocupar esse domínio. As moléculas de água associadas com os ânions causam uma expansão na espessura (espaçamento) da região interlamelar. MYATA *apud* CREPALDI & VALIM (1998) classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar : $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$.

Essa capacidade de estabilização tem grande importância, principalmente nas preparações por co-precipitação. Examinando a referida série, percebe-se que a preparação de um HDL com um ânion de menor capacidade de estabilização que a hidroxila, em valores elevados de pH produzirá compostos que contêm também a hidroxila como ânion interlamelar. Portanto, na preparação de HDLs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar do ânion intersticial; quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará (CREPALDI & VALIM, 1998).

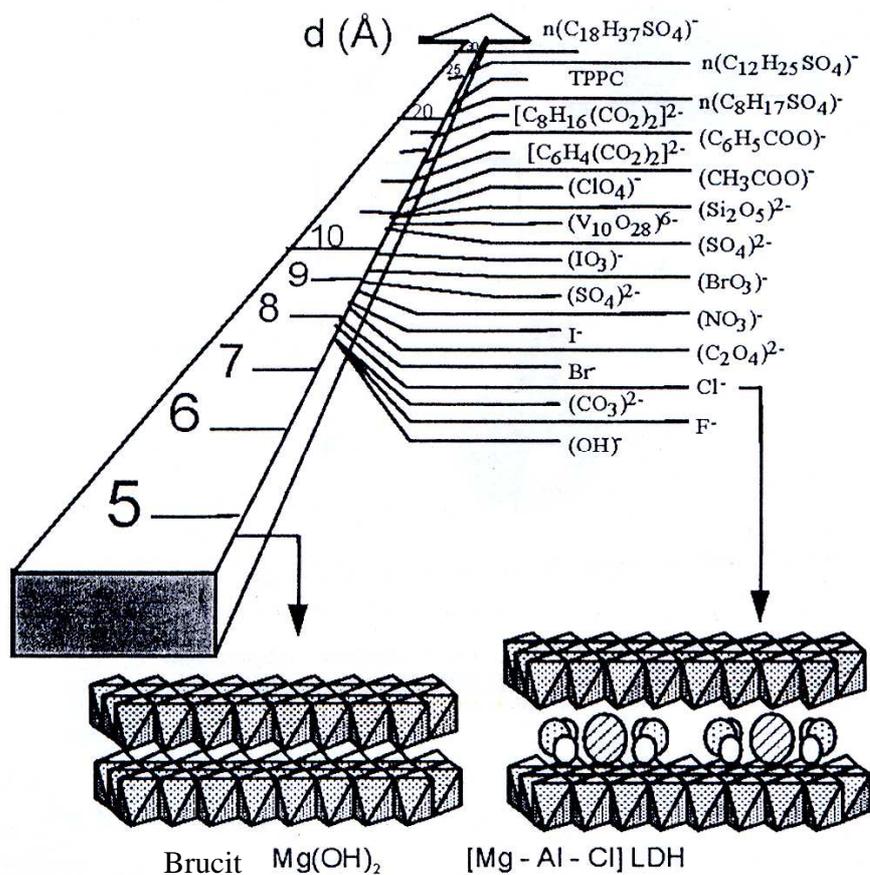


Figura 3: Evolução do espaçamento basal com diferentes ânions inorgânicos e orgânicos intercalados (DE ROY ET AL., 2001).

2.7 DESCRIÇÃO DOS DOMÍNIOS DE UM HDL

O espaçamento basal dos HDL's é determinado pela soma da espessura das camadas básicas e do tamanho do ânion do espaço interlamelar (MYATA, 1975).

O espaço interlamelar não ocupado por ânions intercalados, é ocupado por moléculas de água (Fig. 4).

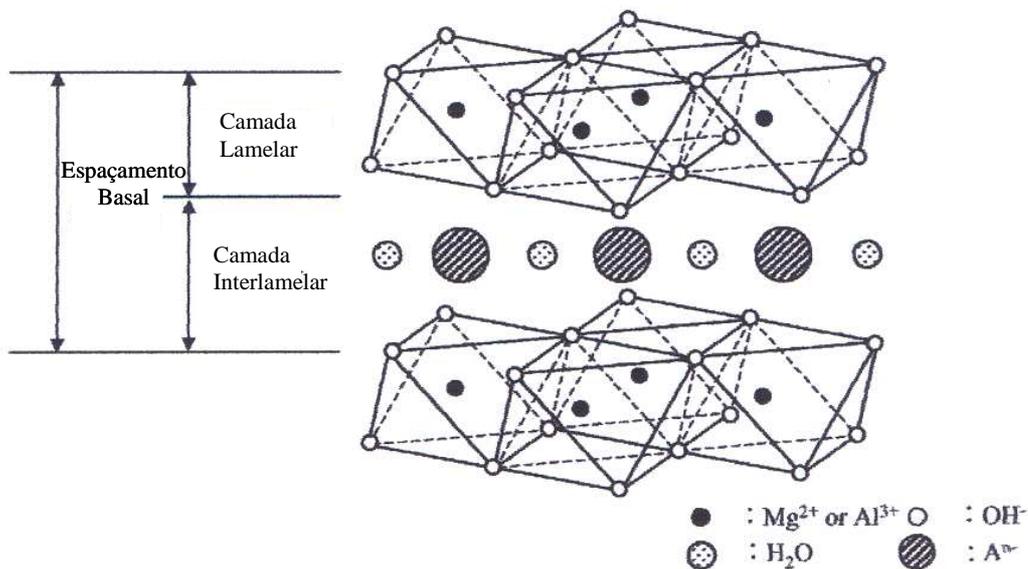


Figura 4: Representação esquemática de HDL do sistema $[Mg-Al-A^n]$ mostrando a ocupação do espaço interlamelar (KAMEDA et al., 2005).

O valor da distância interlamelar é a diferença entre o espaçamento basal e a espessura da camada lamelar.

As moléculas de água associadas com os ânions, causam uma expansão na espessura da camada interlamelar.

2.8 ESTADO DE HIDRATAÇÃO DOS HDLS

Para se entender o estado de hidratação de um HDL, primeiramente deve-se especificar onde existem moléculas de água no composto. As moléculas de água estão no espaço interlamelar juntamente com os ânions (água de hidratação) e também entre os cristalitos (água adsorvida do ambiente). No primeiro caso as moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL e no segundo sua quantidade depende da umidade relativa da atmosfera com o qual o HDL está em contato. Apesar de não existirem na literatura estudos específicos, pode-se esperar que a granulometria terá influência na quantidade de água absorvida e adsorvida (CREPALDI & VALIM, 1998).

2.9 ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

A estabilidade termodinâmica dos HDLs é muito maior do que a dos hidróxidos divalentes correspondentes abaixo de $\text{pH} \approx 10$ ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}$), 9 ($\text{M}^{2+} = \text{Co}$) e 8 ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}$); para $\text{M}^{2+} = \text{Mg}$, o HDL é mais estável pelo menos acima de $\text{pH} = 12$.

BRATERMAN et al. (1999) analisaram as estabilidades dos HDLs do tipo $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2] \text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ relativas aos hidróxidos metálicos/óxidos correspondentes. As estabilidades foram encontradas variando na ordem $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Co} \approx \text{Ni} < \text{Zn}$ para M^{2+} e $\text{Al} < \text{Fe}$ para M^{3+} . Com base no pH das curvas de titulação, para a reação de NaOH com uma mistura de soluções de sais de cloreto, foi sugerido que os óxidos e hidróxidos são geralmente formados primeiro em pH inferior e subsequentemente reagem com os íons aquoso M^{2+} em alto pH para formar o HDL (EVANS, 2006).

2.10 INFLUÊNCIA DO pH DE PRECIPITAÇÃO

Um dos fatores que mais influem na precipitação total é a concentração em íons H^+ , isto é, o valor do pH da solução em estudo.

Neste caso os íons que provocam a precipitação são os íons OH^- . A sua concentração está ligada à concentração dos íons H^+ pela reação

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \quad (1)$$

De acordo com esta equação, vemos que, aumentando a concentração em íons H^+ , ou seja, diminuindo o pH, diminui-se a concentração em íons OH^- . Mas a precipitação do hidróxido depende da concentração de íons OH^- ; dela também depende a sua precipitação integral. É evidente que, quanto maior for o valor do produto de solubilidade do hidróxido, maior será a concentração dos íons OH^- , para se possa obter uma precipitação completa. Em outras palavras, a precipitação deverá ocorrer num meio de elevado pH.

A partir da equação (1) é fácil calcular-se o valor do pH necessário para uma precipitação completa do hidróxido em estudo (tabela 3).

Tabela 3 - pH de precipitação (sob a forma de hidróxidos) de alguns elementos em soluções diluídas.

Elemento	pH
Al ³⁺	4,1
Mg ²⁺	10,5
Zn ²⁺	7,0
Cr ³⁺	5,3
Ni ²⁺	6,7
Co ²⁺	6,8
Fe ³⁺	2,0

O pH de precipitação depende do tipo de ânion presente na solução. A elevada carga do ânion, Há uma grande tendência a coprecipitar, sulfato é carregado para baixo por uma larga extensão do que cloreto, e cloreto, usualmente por uma larga extensão do que perclorato ou nitrato.

Os valores aproximados de pH nos quais inicia a precipitação de hidróxidos de metais a temperatura ambiente é de aproximadamente 0,02 mol/L soluções sob a adição de NaOH. A tabela 4 a seguir mostra valores de pH de precipitação para alguns cátions metálicos.

Tabela 4: pH de precipitação de alguns M^{2+} e M^{3+} na forma de hidróxidos em soluções aquosas diluídas

Cátion	pH ($[10^{-2}]$ mol/L)	pH ($[10^{-4}]$ mol/L)
Al^{3+}	3,9	8,0
Cr^{3+}	5,0	9,5
Cu^{2+}	5,0	6,5
Zn^{2+}	6,5	8,0
Ni^{2+}	7,0	8,5
Fe^{2+}	7,5	9,0
Co^{2+}	7,5	9,0
Mn^{2+}	8,5	10

2.11 CÁLCULO DO pH DE PRECIPITAÇÃO DO ÍON MAGNÉSIO

A precipitação integral do íon magnésio Mg^{2+} , sob a forma de hidróxido, obtém-se para um pH = 11,3. Se o pH for maior 11,3, a precipitação será ainda mais completa, isto é, a concentração em íons Mg^{2+} tornar-se-á inferior a 10^{-6} ions-g/l. Por outro lado, se o pH for inferior a 11,3 a precipitação será incompleta, ou até nem se produzirá.

Embora estes cálculos não sejam rigorosos, pois não se levou em consideração os coeficientes de atividades dos íons, nem os valores do K_{ps} dos hidróxidos são determinados (muitas vezes) com precisão suficiente, eles mostram a importância que tem o valor do pH de uma solução na precipitação dos hidróxidos e permitem-nos, além disso, tirar várias conclusões práticas importantes.

$$[Mg^{2+}] [OH^-]^2 = K_{ps} (Mg(OH)_2) = 5 \times 10^{-2} \quad (2)$$

Portanto, temos que :

$$[OH^-] = \sqrt{K_{ps} (Mg(OH)_2) / [Mg^{2+}]} \quad (3)$$

Como a precisão de uma pesagem na balança analítica é da ordem de 10^{-4} g e como o valor médio da molécula-grama dos precipitados que se formam é 100 g, pode-se admitir que a precipitação de uma substância é total, quando a sua concentração molar na solução for no fim da precipitação, igual a $10^{-4}/100 = 10^{-6}$ molar. Portanto, a concentração iônica do Mg^{2+} deve ser igual a este valor, no fim da precipitação. Então, da equação (2) temos que (Alexéev, 1972):

$$[OH^-]^2 = 5 \times 10^{-12} / 10^{-6} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ íon.g/l} \quad (4)$$

$$pOH = -\log(2 \times 10^{-3}) = -(0,3-3) = 2,7 \quad (5)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,7 = 11,3 \quad (6)$$

Altos valores de pH geralmente facilitam grandemente a incorporação de Mg dentro dos HDL's devido ao incremento da solubilidade de $Mg(OH)_2$ comparado ao $Al(OH)_3$.

No caso do sistema [Mg-Al], a precipitação do HDL ocorre em pH médio (7,7-8,5), enquanto que a precipitação de $Mg(OH)_2$ ocorre em pH = 9,5, e o $Al(OH)_3$ precipita em pH muito inferior (4,0-4,5).

2.12 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

O tamanho e o hábito dos cristais, além de dependerem do precipitado em particular, dependem também das condições de formação do precipitado e do envelhecimento ou recristalização do mesmo.

O efeito das condições de precipitação sobre o tamanho das partículas foi estudado primeiramente por VON WEIMARN, que expressou o efeito das concentrações dos reagentes através da equação (BACCAN et al., 1979):

Grau de dispersão = $K (Q-S)/S$, onde:

S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio

Q = concentração dos íons em solução no instante anterior ao da precipitação

K = constante

(Q-S) = grau de supersaturação

A relação (Q-S) é chamada de supersaturação relativa. A constante K depende da natureza do precipitado e de outros fatores como temperatura e viscosidade da solução.

Segundo a equação de VON WEIMARN, quanto maior a concentração dos reagentes, maior o grau de dispersão e menor o tamanho das partículas, isto está de acordo com o fato de que para obterem-se partículas maiores é necessário adicionar-se soluções diluídas dos reagentes. Por esta razão é comum em análise gravimétrica recomendar-se o uso de solução reagente diluída, e que a mesma seja adicionada lentamente e com agitação. A finalidade desse procedimento é manter um baixo grau de supersaturação durante a precipitação.

Apesar da importância e da utilidade da equação de VON WEIMARN deve-se considerar que a mesma só tem significado qualitativo, e não explica o fato de haver um aumento do tamanho das partículas para baixas concentrações dos reagentes.

2.13 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS PRECIPITADOS

O tamanho dos cristais formados no decorrer de uma precipitação depende principalmente de dois importantes fatores: 1) a taxa de nucleação, 2) a taxa de crescimento do cristal.

A taxa de nucleação pode ser definida pelo número de núcleos formados na unidade de tempo. Se a taxa de nucleação for elevada, um grande número de cristais será formado, porém nenhum deles crescerá muito, isto é, será formado um precipitado de partículas reduzidas. A taxa de nucleação depende do grau de supersaturação da solução.

Quanto maior o grau de supersaturação, maior será a probabilidade de formação de novos núcleos, portanto, maior a taxa de nucleação.

A taxa de crescimento do cristal é outro fator que influencia o tamanho dos cristais formados no decorrer da precipitação. Se a velocidade for alta, os cristais formados serão grandes. A taxa de crescimento do cristal depende também do grau de supersaturação. É aconselhável, entretanto, criar condições para que a supersaturação seja moderada, permitindo apenas a formação de um número relativamente reduzido de núcleos, os quais possam, por sua vez, crescer para formar grandes cristais (VOGEL, 1981)

2.14 ENVELHECIMENTO DOS PRECIPITADOS (DIGESTÃO)

É comum nos procedimentos gravimétricos deixar o precipitado repousar, na presença da “água mãe”, durante um determinado tempo, antes de ser filtrado. Nesse tempo ocorre um envelhecimento do precipitado. Este envelhecimento foi definido como o conjunto de transformações irreversíveis que ocorrem num precipitado depois que ele se formou e é também chamado de digestão do precipitado (BACCAN et al., 1979).

No curso da digestão, os processos de precipitação e floculação tendem a alcançar a condição de equilíbrio.

KOLTHOFF denominou envelhecimento o conjunto das modificações estruturais irreversíveis que os precipitados podem sofrer por efeito da digestão (ALEXÉEV, 1972).

As modificações estruturais irreversíveis compreendem o aperfeiçoamento dos cristais individuais, a cimentação das partículas em agregados, a maturação de Ostwald, a transformação de uma forma metaestável em outra estável e a transformação química.

Em geral os processos mencionados são acelerados quando a digestão é conduzida a quente.

2.15 SOLUBILIDADE E TAMANHO DAS PARTÍCULAS

A solubilidade de uma pequena partícula de uma dada substância é maior do que a solubilidade de uma grande partícula. Em geral, a solubilidade aumenta apreciavelmente quando o tamanho das partículas é menor do que 1 a 2 μm ; o efeito torna-se negligenciável quando o tamanho da partícula é superior a 10 μm .

Os cristais muito pequenos são mais solúveis do que os cristais maciços em virtude da maior energia livre (OHLWEILER, 1974).

2.16 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

2.16.1 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termo-gravimétrica (ATG)

O método de análise térmica diferencial (até 1050°C) tem tido larga aplicação no estudo de argilominerais. Esse método consiste no aquecimento, em velocidade constante de um argilomineral, juntamente com uma substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e o argilomineral em estudo, em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endo ou exotérmicas, estas aparecem com deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma.

O argilomineral apresenta uma deflexão endotérmica tanto mais intensa quanto mais água em estado líquido houver.

A água líquida, isto é, a água que está como uma fase líquida preenchendo capilares no argilomineral, apresenta um pico endotérmico, agudo que será tanto mais intenso quanto mais água houver, com o máximo ocorrendo a 110°C. A água adsorvida na superfície externa dos argilominerais geralmente produz um pico endotérmico com máximo a cerca de 160°C. Já água coordenada aos cátions, essa irá produzir um pico

endotérmico com máximo a 200°C, que corresponde a desidratação para formação do cátion anidro.

O comportamento térmico dos Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) é geralmente caracterizado por duas transições:

- 1) A primeira endotérmica, em baixa temperatura corresponde a perda de água interlamelar sem colapso da estrutura, essa etapa é reversível.
- 2) A segunda, endotérmica, em alta temperatura é devido a perda de grupos hidroxilas da camada octahédrica, tanto quanto dos ânions intercalados.

Estas duas transições dependem quantitativamente e qualitativamente de alguns fatores, tais como:

- 1 – Razão molar dos cátions (x ou R)
- 2 – Tipo de ânions
- 3 – Tratamento a baixa temperatura (Hidratação, secagem)
- 4 – Tratamento em atmosfera quente

De acordo com a literatura (CAVANI ET AL., 1991) o pico do ATD em baixas temperaturas (170-180°C) é atribuído a perda de água, do espaço interlamelar. O segundo pico, tem seu máximo a aproximadamente 380°C e está provavelmente relacionado com a desidroxilação nas camadas octahédricas.

Os hidróxidos que ocorrem nos argilominerais como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ geralmente apresentam bandas endotérmicas muito intensas de desidroxilação, geralmente entre 300°C e 550°C, de forma semelhante aos hidróxidos duplos lamelares. Os máximos dos picos de desidroxilação desses hidróxidos na forma de cristais grandes descritos na literatura são os seguintes: Gibbsita, Baierita - 350°C; Brucita - 450°C. Quando os cristais têm diâmetros da ordem de micra, como ocorre em argilas ou por precipitação em laboratório, o pico pode baixar de 50°C a 60°C.

De acordo com Souza Santos (1989), a análise termogravimétrica consiste no aquecimento da argila (amostra) em velocidade constante em ligação com uma balança, o que permite o registro das variações de massa em função da temperatura. É um instrumento de pesquisa útil, trabalhando em paralelo com a análise térmica diferencial.

De acordo com a literatura os HDLs contendo o alumínio como cátion trivalente apresentam uma primeira etapa de transição cuja temperatura média apresenta valores entre 97 a 297°C e a segunda etapa entre 347 a 477°C, entretanto ambas, a primeira e segunda etapa de transição, podem ocorrer em dois estágios. Para alguns tipos de HDLs com composição $[Mg-Al-CO_3]$, para determinados valores de x , dois picos são observados em baixas temperaturas sendo esses valores máximos no intervalo entre (210 a 260°C). Isso tem sido correlacionado com a presença de dois diferentes tipos de água no espaço interlamelar; correspondente a ocorrência de duas perdas de massa.

Picos em altas temperaturas pode também ocorrer em dois estágios: Na primeira etapa os grupos hidroxilas ligados ao alumínio são perdidos, na segunda etapa devido $Mg(OH)_2$ (quando presente) e decomposição de carbonatos.

Miyata (1983) observou em HDLs do tipo $[Mg-Al-Cl]$ com razão molar igual a 2, a presença de dois picos com temperatura máxima no intervalo (430 a 480°C), atribuindo-os a eliminação, ou seja, a perda de OH^- e Cl^- respectivamente.

Em geral os padrões de análise térmica diferencial (ATD) podem ser identificados por intermédio de duas etapas principais de perda de massa através de conhecido mecanismo de decomposição. A primeira perda de massa ocorre em torno de 200°C e reflete a perda física de água adsorvida (superficial) e da água existente no espaço interlamelar. A perda de água superficial inicial com um breve aquecimento é completada em torno de 90°C e a remoção da água interlamelar é finalizada em torno de 190°C. O estudo da análise termogravimétrica (ATG) de HDLs contendo a combinação de cátions Mg-Al tem mostrado que acima de 200°C a água é perdida em várias etapas com a principal perda ocorrendo em torno de 195°C. A etapa de decomposição que inicia em torno de 200°C, é devido a decomposição (desidroxilação) das camadas de hidróxidos e da remoção dos ânions contidos no espaço interlamelar.

A etapa de desidroxilação é relatada na literatura e ocorre entre 200 a 500°C para materiais preparados com combinação de cátions Mg-Al.

2.16.2 Análise da Difração de Raios-X

Raios X são radiações eletromagnéticas que, como tais, podem ser polarizadas, difratadas, refratadas e refletidas. Os raios X são produzidos a partir do bombardeio do ânodo por elétrons do cátodo, acelerados por alta voltagem.

As radiações mais usadas na difração dos raios X são as $K\alpha$ (alfa), com comprimento de onda compreendido entre 0,56 e 2,9 Å.

As dificuldades em analisar os padrões de raios-x das hidrotalcitas surge do fato de que esses materiais são frequentemente muito pobremente cristalizados; originando difratogramas cujas linhas de difração são largas e assimétricas. A desordem também pode estar presente na seqüência das camadas, reduzindo a simetria e originando consideráveis diferenças nas intensidades relativas(CAVANI ET AL., 1991)

O padrão de raios-x mostra algumas características gerais que são típicas de todas as hidrotalcitas: a) a presença de linhas intensas e pontiagudas em baixos valores de 2θ , b) e linhas assimétricas e menos intensas em altos valores angulares (Fig. 5).

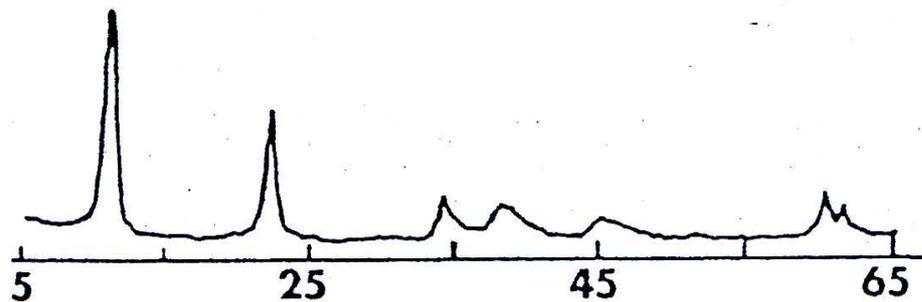


Figura 5 - Difratograma de HDL do sistema [Mg-Al-Cl] (Cavani et al., 1991)

A primeira fase na identificação dos minerais é a medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas. Diagramas ou tabelas, com resolução direta da equação de Bragg, permitem transformar $^{\circ}2\Theta$ (ou Θ) em valores de d (FORMOSO, 1984).

O tamanho da partícula é outro fator fundamental, influenciando nitidamente na intensidade dos picos e arcos. Uma granulometria muito grossa reduz a intensidade dos picos pelo efeito da extinção e uma granulometria excessivamente fina também diminui a intensidade em consequência de uma menor cristalinidade. A granulometria ideal é compreendida entre 5 e 20 μm . Quando menor que 5 μm , a intensidade começa a diminuir, atingindo 50% do valor máximo (5-20 μm) com granulometria de 0,5 μm (FORMOSO, 1984).

O diâmetro médio ótimo dos microcristais para a difração de raios X é da ordem de 1 μm ; na faixa de diâmetros entre 0,1 μm e 1 μm há uma diminuição da intensidade e um alargamento dos picos de reflexão até se tornarem bandas, como das substâncias amorfas. Quando a ordem de grandeza está entre 1 a 10 μm , é preferível usar difração de elétrons para a identificação e a verificação da cristalinidade de uma substância. O alongamento dos picos ou bandas de reflexão de raios X pode ser usado para medida do diâmetro médio dos microscópicos na faixa de 1 a 1000 μm (SOUSA SANTOS, 1989).

2.16.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier são úteis na maioria das pesquisas sobre materiais lamelares. Esta técnica fornece as energias das interações moleculares (GUIMARÃES, 2002). É uma ferramenta essencial para se estudar a estrutura de compostos inorgânicos tais como os HDLs e suas modificações.

As análises por infravermelho não são uma ferramenta para diagnosticar HDLs, porém pode ser utilizada para identificar a presença de ânions na região intercamada. Além disso, fornecem informações a respeito do tipo de ligações formadas pelos ânions e sobre suas orientações.

A presença de água e de outros componentes intercalados também pode ser determinada. Água em HDLs pode estar presente em várias formas (FROST & KLOPROGGE 2001):

- água entre o espaço interlamelar e as camadas de hidróxido, onde podem ou não formar ligações do tipo ponte com os ânions trocáveis;
- água adsorvida fora da superfície;
- água livre entre as partículas

O modo de deformação da água pode ser reconhecido no espectro de infravermelho entre $1.500 - 1.700 \text{ cm}^{-1}$ acompanhado por vibrações de estiramento com hidroxilas na região entre $3.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$.

Normalmente minerais contendo água adsorvida fisicamente apresentam fortes bandas no infravermelho em torno de 3.450 cm^{-1} e 1.630 cm^{-1} . Quando a água está ligada na superfície de um mineral a força de ligação do hidrogênio irá determinar onde o OH-Deformação e a vibração de estiramento será observada. Para a água adsorvida sobre os argilominerais o modo de estiramento das hidroxilas será ligações de hidrogênio fracas ocorrendo na região entre 3.580 e 3.500 cm^{-1} , na qual fortes ligações de hidrogênio são observadas abaixo de 3.420 cm^{-1} . Quando a água está coordenada com cátions, como por exemplo argilominerais catiônicos, a vibração de estiramento ocorre em torno 3.220 cm^{-1} .

A tabela 5 mostra uma revisão dos efeitos da composição das camadas de hidróxidos dos HDLs e dos ânions interlamelares.

Tabela 5 - Posições vibracionais das ligações de água no infravermelho como função da composição de cátions bi e trivalente dos HDLs e como função do ânion interlamelar (Kloprogge & Frost, 2001).

Cátion M^{2+}	Cátion M^{3+}	Ânion interlamelar	Posição da banda (cm^{-1})
Mg	Al	$(\text{CO}_3)^{2-}$	1,640
Mg	Al	$(\text{CO}_3)^{2-}$	1,655
Mg	Al	OH^-	1,628
Mg	Al	OH^-	1,625
Mg	Al	$(\text{CO}_3)^{2-}$	1,591
Mg	Al	Cl^-	—
Mg	Al	$(\text{CO}_3)^{2-}$	1,647

2.17 SISTEMA CRISTALINO E VARIAÇÕES DOS PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA

Encontram-se na literatura HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na seqüência do empilhamento das lamelas:

- Um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal pertencendo ao grupo espacial R3m; e
- Um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial P6mmc.

Por analogia utiliza-se a notação 3R e 2H, respectivamente para esses dois tipos.

Os valores de “a” para HDLs $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x$ ($\approx 0,302 - 0,307$ nm) são muito menores do que os valores para a brucita e decresce com x.

Tem sido observado que no caso de HDLs do sistema $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ ou $[\text{Mg-Al-NO}_3]$, que o valor de “a” permanece essencialmente constante ($\approx 0,304$ nm) para valores de $x \geq 0,33$. Em alguns casos a presença de impurezas tais como Gibbsita tem sido observada por DRX, sugerindo que existe a fase HDL $x \approx 0,33$ com excesso de Al^{3+} incorporado como impureza. Tem sido argumentado, entretanto, que um valor de (\approx

0,304 nm) representa uma possível aproximação fechada de cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e fases puras de HDL com $x > 0,33$ também tendo a $\approx 0,304$ nm.

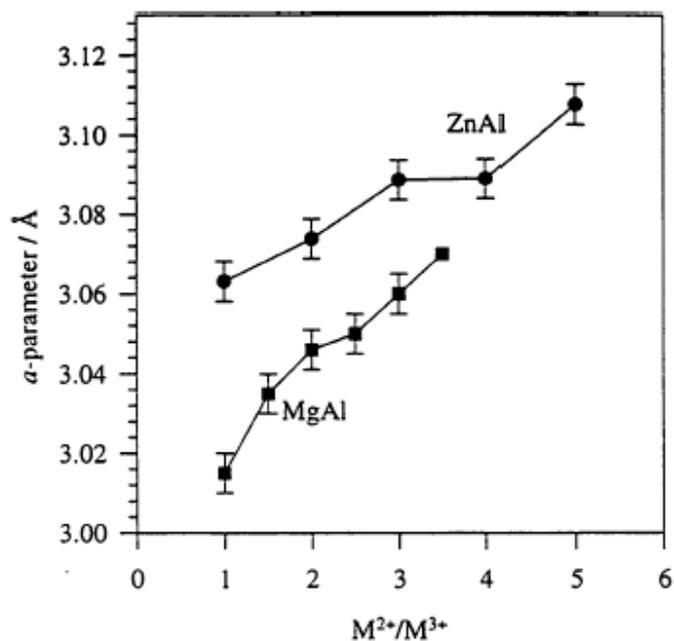


Figura 6 – Variação do Parâmetro “a” de rede da célula unitária (EVANS, 2006)

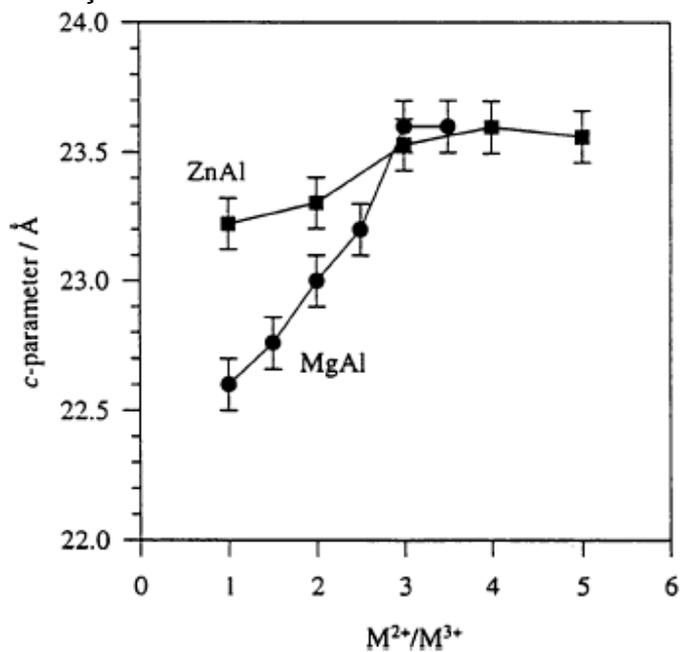


Figura 7 – Variação do Parâmetro “c” de rede da célula unitária (EVANS,2006)

Os parâmetros estruturais “a” e “c” são estimados usando as reflexões 110 e 003, respectivamente.

Assumindo um sequenciamento das camadas do tipo 3R, o parâmetro “a” é calculado por $a = 2d_{110}$, o aumento do parâmetro “a” ocorre com o incremento do conteúdo de magnésio nas camadas octahédricas. (CAVANI et al., 1991)

A tabela 6 mostra os valores dos parâmetros da célula unitária e o valor do espaçamento basal para alguns minerais lamelares e também da hidrotalcita para efeito de comparação.

Tabela 6 - Comparação de alguns parâmetros físicos e Cristalográficos (CAVANI et al., 1991).

	Pyroaurita	Sjogrenita	Hidrotalcita
Grupo Espacial	3R	2H	3R
Valor de “a” (Å)	3,11	3,11	3,05
Valor de “c” (Å)	23,41=3C”	15,61=2C”	22,81=3C”
Valor de “d” (Å)	7,803	7,805	7,603

2.18 Morfologia e Textura dos HDL's

Tamanho, forma e cristalinidade

Morfologia e textura são descritas pelo tamanho da partícula, cristalinidade, porosidade e área superficial específica, dependem de fatores tais como tratamentos preparativos e pós-preparativos e também dos íons incorporados dentro da camada.

O fator primário envolvido no tamanho e cristalinidade das partículas de HDL formado está relacionado com o método adotado. A cristalinidade é função direta da organização dentro das camadas dos hidróxidos metálicos. Portanto o tempo de reação, temperatura, concentração dos reagentes, tratamento pós-preparativos e reação do solvente contribuem para as propriedades das partículas. (BRATERMAN et al., 2004)

Um outro fator que influencia na cristalinidade dos materiais formados é o nível de saturação de íon na solução. Em soluções mais concentradas, o HDL é formado com baixa cristalinidade.

A forma das partículas dos HDL é obviamente dependente do método de preparação. No método de co-precipitação padrão ambas as etapas de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente durante a síntese. Partículas são obtidas com um elevado grau de cristalinidade permitindo padrões de raios-x bem definidos, porém com ampla média de tamanhos. O controle do tamanho das partículas é mais efetivo por tratamento hidrotermal ou precipitação homogênea usando a hidrólise da uréia. Partículas de hidrotalcita bem definidas semelhantes placas com forma hexagonal regular e tamanhos entre 2 e 20 μm foram obtidas (OGAWA E KAIHO. 2002).

Yun e Pinnavaia (1995) compararam o efeito das condições de precipitação sobre a porosidade e a morfologia das partículas. Partículas de granulometria fina com superfícies ásperas, relativamente elevadas áreas superficiais e tamanhos de mesoporos em média entre 5 e 30 nm em tamanho foram obtidos por co-precipitação em pH variável.

A morfologia é também afetada pela composição química. A substituição parcial de Fe^{2+} ou Cu^{2+} por Mg^{2+} em hidrotalcitas sintéticas permite uma troca distinta nas propriedades texturais (CARJA ET AL, 2001). Os íons Cu^{2+} substituídos em HDL deslocam com relatividade uniforme a estrutura dos poros com alargamento dos mesoporos e decrescendo a área superficial específica comparado com os íons de Mg^{2+} não substituídos em compostos. Os íons de Fe^{2+} substituídos em HDL desenvolvem microporosidade, partículas não uniformes, decréscimos no tamanho dos poros e incremento na área superficial específica (FORANO et al., 2006).

2.19 POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL

A porosidade e a área superficial dos HDLs, propriedades que estão intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores.

Os valores de área superficial específica, encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão numa faixa de 50 a 80 m²/g. Raramente se encontram valores superiores a 80 m²/g. Entretanto, REICHLE (1986) sintetizou HDLs do sistema [Mg-Al-CO₃] com tratamento hidrotérmico em várias temperaturas (entre 65°C e 300°C), obtendo uma área superficial específica de 200 m²/g para a amostra que foi tratada hidrotermicamente na menor temperatura. Nas demais temperaturas foram obtidos HDLs com área superficial inferior, sendo que a 200°C a área superficial específica foi de apenas 12 m²/g.

Como se pode notar, o tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos HDLs. Outros fatores que têm influência na área superficial são o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na co-precipitação e no método sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas e assim têm influência sobre a área superficial do produto (CREPALDI & VALIM, 1998).

De acordo com a classificação de poros da IUPAC, os poros são divididos em: a) < 2 nm são microporos; b) 2 – 50 nm são mesoporos e c) > 50 nm macroporos. A grande maioria das substâncias utilizadas em sorção são incluídas no grupo microporos. A quantidade estimada da distribuição do tamanho do poro (PSD), particularmente para os microporos, é um problema crucial na caracterização do sorvente.

Existem numerosos métodos, entretanto, pode-se citar principalmente três: 1) equação de Kelvin (e o método BJH); 2) aproximação Horváth-Kawazoe e; 3) a equação de aproximação integral.

A equação de Kelvin é usada para interpretar isotermas do tipo IV, que é a isoterma geral para absorção de materiais mesoporosos (YANG, 2003).

O uso da Equação de Kelvin foi uma aproximação popular para estimar a distribuição do tamanho de poro. O método proposto por Barrett, Joyner, e Halenda (1951), conhecido como o método BJH, continua a ser usado até hoje. No método BJH, a desorção do ramo da isoterma é utilizada, onde o ramo de desorção de uma curva de histerese da isoterma para sorventes mesoporosos (YANG, 2003).

2.20 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (Gomide, 1988).

A adsorção difere dos processos mais usuais de absorção, pelo grau de homogeneidade que existe no equilíbrio na fase para a qual as moléculas são transferidas. Na absorção, as moléculas estão uniformemente misturadas até a escala molecular. Na adsorção as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura sólida (COULSON; RICHARDSON, 1979).

Quando as moléculas de um fluido entram em contato com a superfície externa de um sólido, onde uma parte das ligações encontra-se livre, incidem nesses pontos ativos de valências parciais uma força de atração mais ou menos intensa entre o sólido e as moléculas do fluido, podendo provocar sua concentração na superfície do sólido (GOMIDE, 1988).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física, que envolve o fenômeno de condensação ou atração por forças de van der Waals, e adsorção química, na qual formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato.

Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, apenas os sólidos que contenham grandes porções de superfície interna é que têm probabilidade de serem úteis como adsorventes. Mesmo quando um sólido está finamente dividido, a sua

superfície externa é pequena comparada com as áreas totais que se encontram nos adsorventes comerciais (COULSON; RICHARDSON, 1979).

De acordo com Gomide (1988), para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém, a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área do poro). Os principais adsorventes de importância industrial são: alumina ativada, argila ativada, bauxita, carvão ativado, adsorventes poliméricos, sílica-gel, terra de Fuller e zeólitas.

A distribuição do sorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluída, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente. A informação daí retirada é importante na estimação da quantidade total de adsorvente necessária para um certo processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsortivo (Ruthven, 1984).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES

Os reagentes utilizados foram Cloreto de Magnésio Hexa-hidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) da marca Synth, hidróxido de sódio da MERCK e alumínio metálico em fita com elevado grau de pureza da MERCK. As soluções foram preparadas utilizando água deionizada.

3.2 SÍNTESE DOS HDLs DO SISTEMA $[Mg-Al-Cl-CO_3]$ CONTENDO CLORETO COMO ÂNION INTERCALADO

As amostras foram sintetizadas pelo método da co-precipitação a pH variável e as concentrações das soluções alcalinas variaram de 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 mol/L. A concentração da solução salina contendo o cloreto de magnésio também foi variada entre 0,15 até 0,9 mol/L. A concentração de alumínio dissolvido na solução alcalina variou entre 0,05 até 0,3 mol/L. O tempo gasto nas sínteses (tempo de gotejamento) foi de 1h até 6h, sendo o tempo de 6h, utilizado como padrão para as demais amostras. As razões molares teóricas utilizadas variaram de 2,0 a 3,0.

Inicialmente foi adicionado lentamente 50 ml de uma solução salina de cloreto de magnésio a 50 ml de uma solução alcalina contendo o alumínio dissolvido a temperatura ambiente, sob agitação constante em sistema aberto. Após o término do gotejamento as soluções contendo o precipitado foram colocadas em frascos de 125 ml de polipropileno, e, colocados em estufa com temperaturas variando entre 80 a 100 °C por um período de 72h (3 dias).

Após o tratamento hidrotérmico as amostras foram resfriadas até atingirem a temperatura ambiente e em seguida foram filtradas. Após a filtração mediu-se o pH das soluções e o precipitado foi lavado com água deionizada várias vezes até que o pH atingisse a neutralidade. Em seguida o precipitado foi deixado no papel de filtro para secagem a temperatura ambiente.

3.3 DESCRIÇÃO DO FLUXOGRAMA UTILIZADO NAS SÍNTESES

A figura 9 mostra a estratégia que foi adotada nesse trabalho para a obtenção dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) a partir de solução contendo alumínio metálico e uma solução aquosa de cloreto de magnésio, através do método de co-precipitação a pH variável. Os hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados de acordo com as seguintes etapas:

1^a – Etapa - Determinação das massas do alumínio metálico e do sal de cloreto de magnésio que foram utilizados para a obtenção dos HDLs.

2^a – Etapa - Dissolução do alumínio metálico em solução fortemente alcalina e também do sal de cloreto de magnésio ambos em água deionizada com as respectivas concentrações pré-determinadas, de acordo com a estequiometria da hidrotalcita.

3^a – Etapa - Preparação da solução alcalina a ser utilizada na síntese com concentração variando entre 0,5 a 1,5 mol/L de NaOH.

4^a – Etapa - A solução salina foi gotejada lentamente na solução alcalina com agitação rápida até o aparecimento do precipitado.

5^a – Etapa - A solução contendo o precipitado foi colocada em frasco de polipropileno de 125 ml a temperatura variável entre 80 e 100°C por um período que variou entre 2 a 7 dias.

6^a – Etapa - A solução contendo o precipitado (co-precipitado) foi resfriada à temperatura ambiente e em seguida foi filtrada para a separação das fases.

7^a – Etapa - A fase sólida (co-precipitado) foi secada à temperatura ambiente durante um período que variou entre 24 e 48 horas.

8^a – Etapa - O co-precipitado após a secagem foi caracterizado fisicamente pelos métodos: DRX, IV, MEV e ATD.

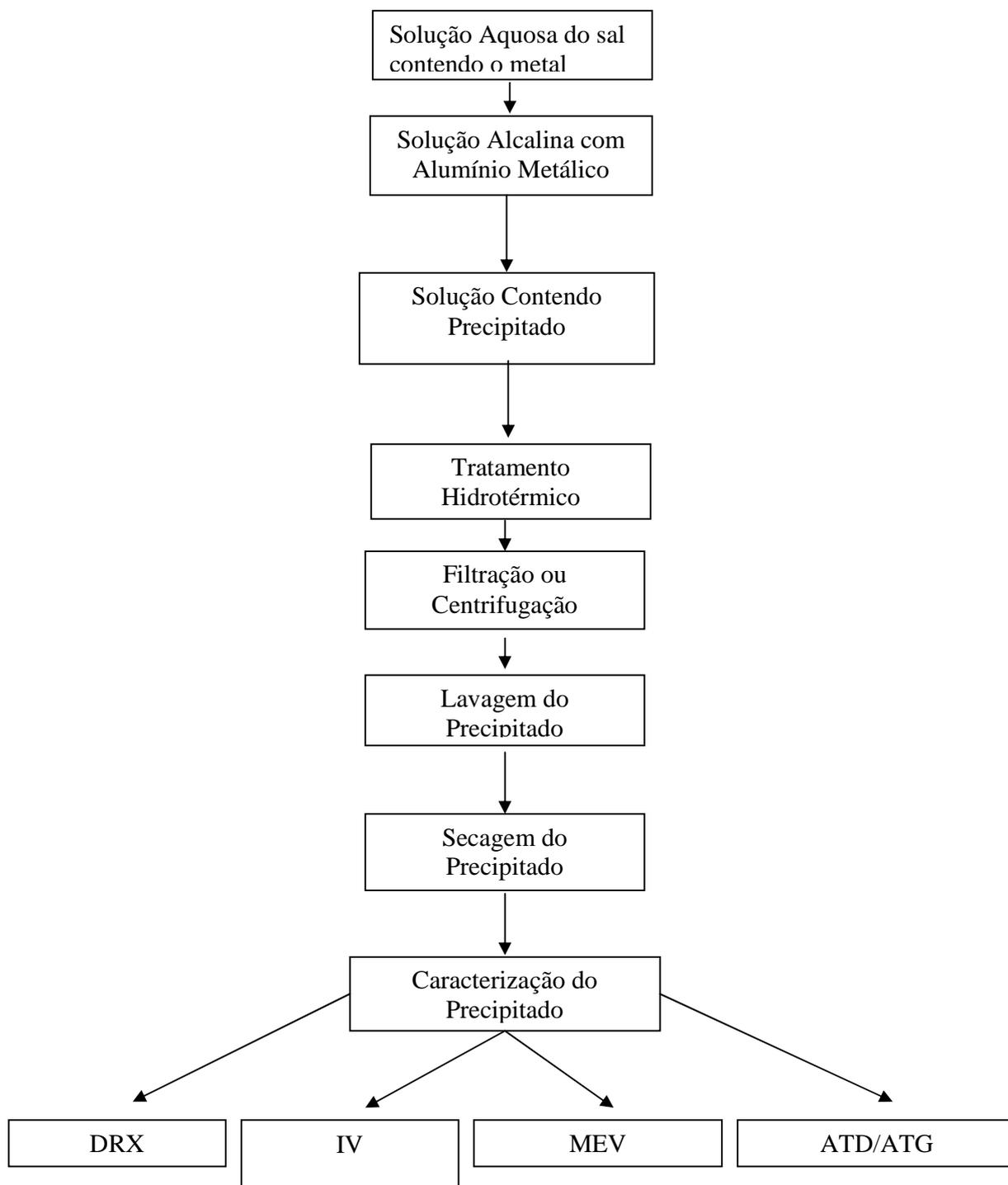


Figura 8. Fluxograma do processo utilizado na síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares.

Para avaliar as melhores condições de síntese dos HDLs tipo hidrotalcita, alguns parâmetros foram variados. Abaixo segue em resumo, os parâmetros experimentais utilizados na síntese:

- Concentração da Solução Alcalina: 0,5 a 1,5 mol/L
- Temperatura do Tratamento Hidrotérmico: 80 e 100 °C
- pH da Solução contendo o Precipitado: 6 a 13
- Velocidade de Gotejamento da Solução alcalina (de 1 a 6 horas)
- Tempo do Tratamento Hidrotérmico: 3 dias (72 h)
- Razão Molar teórica dos Cátions (x ou R): $0,2 \leq x \leq 0,33$.

3.4 DIFRAÇÃO POR RAIOS - X

As análises por difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências. As amostras foram submetidas a análises por DRX pelo método do pó, que é uma técnica onde o material a ser analisado encontra-se na forma de pó (partículas finas orientadas ao acaso), para identificar e caracterizar as fases cristalinas através de seus padrões difratométricos.

As análises mineralógicas foram realizadas em um difratômetro da marca Philips, modelo PW 3710 BASED, equipado com tubo de ânodo de cobre (λ Cu $K\alpha_1 = 1,5406$ Å), sem monocromador, com fenda automática e gerador de tensão e correntes ajustadas para 45 kv e 35 mA, respectivamente. Os registros foram realizados no intervalo de 5 à 65 °2 θ , com step de 0,02 seg, com duração de 25 min de análise para cada amostra.

Os resultados obtidos foram tratados no Software APD (Philips) e no software XPERT SCORE, que serve como banco de dados das reflexões basais dos minerais, possibilitando fazer os ajustes necessários para aprimorar e facilitar a interpretação do resultado.

As amostras foram pulverizadas em gral de ágata e suas lâminas foram preparadas em porta-amostra de alumínio, segundo o preenchimento “front-loading”, que consiste em colocar uma fina camada de amostra sobre a lâmina (antes, espalhasse um pouco de silicone na lâmina, para que a amostra fique aderida), em uma área delimitada pelo porta-amostra de alumínio e em seguida, levada à exposição do raio-x no aparelho.

Para análise dos parâmetros estruturais foi utilizado o método de Rietveld (1967, 1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra.

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristais. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta para análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e mineralogia.

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são descritos por Carvalho (1996) como apresentado abaixo:

- Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.
- Linha de base (background): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos.
- Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.

- Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller h, k, l , e, portanto, aos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).
- Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
- Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.
- Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra.

3.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises por espectroscopia na Região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia IR do Instituto de Geociências. Pesou-se cerca de 0,0015 g da amostra a ser analisada e homogeneizou-se com 0,2 g de Brometo de potássio (KBr). Em seguida levou-se a mistura a uma prensa sob pressão de 1,8 Kbar, obtendo-se uma pastilha que foi analisada no espectroscópio da marca Perkin-Elmer, modelo 1760 XFT-IR, acoplado a um microcomputador com software Spectrum v200, onde os registros foram obtidos na faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} , com medições a cada 4 cm^{-1} .

3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Termogravimetria do Instituto de Geociências. As análises ATD/TG foram realizadas no analisador térmico simultâneo STA 1500, da Stanton Redcroft Ltda, que tem forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. Cerca de 15 mg de HDL foi colocado em um cadinho de alumina. A taxa de aquecimento utilizada foi

de 20°/min com a temperatura variando de 25 a 1100°C. Para algumas amostras, foi utilizada a taxa de 5°C/min, com a temperatura variando de 25 a 600°C.

3.7 ANÁLISE DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

As análises de BET, foram realizadas no Laboratório de Pesquisa da Faculdade de Química, de forma a avaliar a área superficial dos HDLs, bem como o seu volume de poros a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77°K (-196°C). Foi utilizado um analisador da marca QUANTACHROME modelo NOVA-1200. A análise baseou-se nas isotermas de BET (Brunauer-Emmet-Teller) e BJH (Berrett-Joyner-Halenda).

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430, sendo as amostras metalizadas com ouro. As condições de análises para as imagens de elétrons retro-espalhados e análises de EDS foram correntes do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 12 mm.

3.9 METODOLOGIA UTILIZADA NA ADSORÇÃO DE CÁTIONS DIVALENTES ATRAVÉS DO USO DE HDL

Foi preparada uma solução padrão dos metais Pb e Cu de concentração igual a 1.000 mg/L. A partir da solução padrão retirou-se uma alíquota de 10 ml e realizou-se uma diluição para 100 ml com acréscimo de água deionizada. Foram retiradas alíquotas da solução diluída para preparação de amostras contendo os respectivos cátions metálicos com concentração inicial variando entre de 1 a 10 mg.L⁻¹ para o metal cobre e

de 2 a 20 mg.L⁻¹ para o metal chumbo. A massa de adsorvente (HDL-5) utilizado foi de 0,5 g para o cátion chumbo e 0,5 g para o metal cobre.

A tabela abaixo mostra os valores utilizados nos ensaios de adsorção dos cátions Pb²⁺ e Cu²⁺

Tabela 7: Parâmetros utilizados na adsorção do íon Cu²⁺

Amostra de Cu²⁺	Conc. Inicial (C₀) em mg/L
1	1
2	3
3	4
4	6
5	8
6	9
7	10

Tabela 8: Parâmetros utilizados na adsorção do íon Pb²⁺

Amostra de Pb²⁺	Conc. Inicial (C₀) em mg/L
1	2
2	5
3	8
4	10
5	15
6	18
7	20

Soluções contendo os cátions e o HDL foram colocadas em frascos de polipropileno de 100 ml e agitados por 12h em um agitador horizontal para que o contato entre a solução e o HDL fosse realizado. Após o tempo de contato para atingir o equilíbrio, o material em suspensão foi então centrifugado em uma centrífuga da marca Sigma modelo 6-15, utilizando uma rotação de 1.000 RPM. Posteriormente os HDLs foram filtradas e a solução restante foi analisada para o Pb e Cu, por espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO HDL DO TIPO [Mg-Al-Cl-CO₃] ATRAVÉS DOS DIFRATOGRAMAS

As amostras de HDL, analisadas por difração de raios-x, mostraram variação na cristalinidade (grau de ordem ou desordem) devido a variação nas concentrações das soluções de cátions bi e tri-valentes e o tempo de gotejamento da solução alcalina sobre a solução salina. As intensidades e as larguras dos picos mostraram diferenças em função da modificação em algumas variáveis utilizadas durante o processo de síntese.

Os padrões de raios-x mostraram um espaçamento basal característico $d_{003} = 7,9 \text{ \AA}$ que segundo DE ROY (2001) corresponderia ao HDL com o ânion cloreto ou carbonato intercalado no espaço interlamelar.

Os espaçamentos basais (d) dos HDLs sintetizados variaram de 7,68 a 7,79 \AA , estando, portanto, compatível com os valores apresentados pelas hidrotalcitas naturais que variam de (7,6 a 7,8 \AA) (MÖHMEL et al., 2002).

Foi observado que as amostras cujo o pH final foi baixo apresentaram HDLs com baixa cristalinidade e possibilitou a formação de óxidos e hidróxidos simples de alumínio. Nesses casos a faixa de pH estava fora do valor ideal para a co-precipitação de ambos os cátions utilizados na síntese.

Os difratogramas das amostras HDL – 01 e 02 apresentaram diferenças significativas em decorrência da baixa concentração da solução alcalina utilizada na síntese do HDL-02, pois o pH final da solução contendo o precipitado foi de 7,4 e o difratograma mostrou um material mal cristalizado (baixa ordenação) com picos espaçados e de baixa intensidade e com a formação de fases paralelas contendo óxidos e hidróxidos simples formando um material com alto grau de desordem. A concentração alcalina utilizada na síntese do HDL-01 foi o triplo da utilizada para a síntese da amostra HDL-02 (Fig. 9).

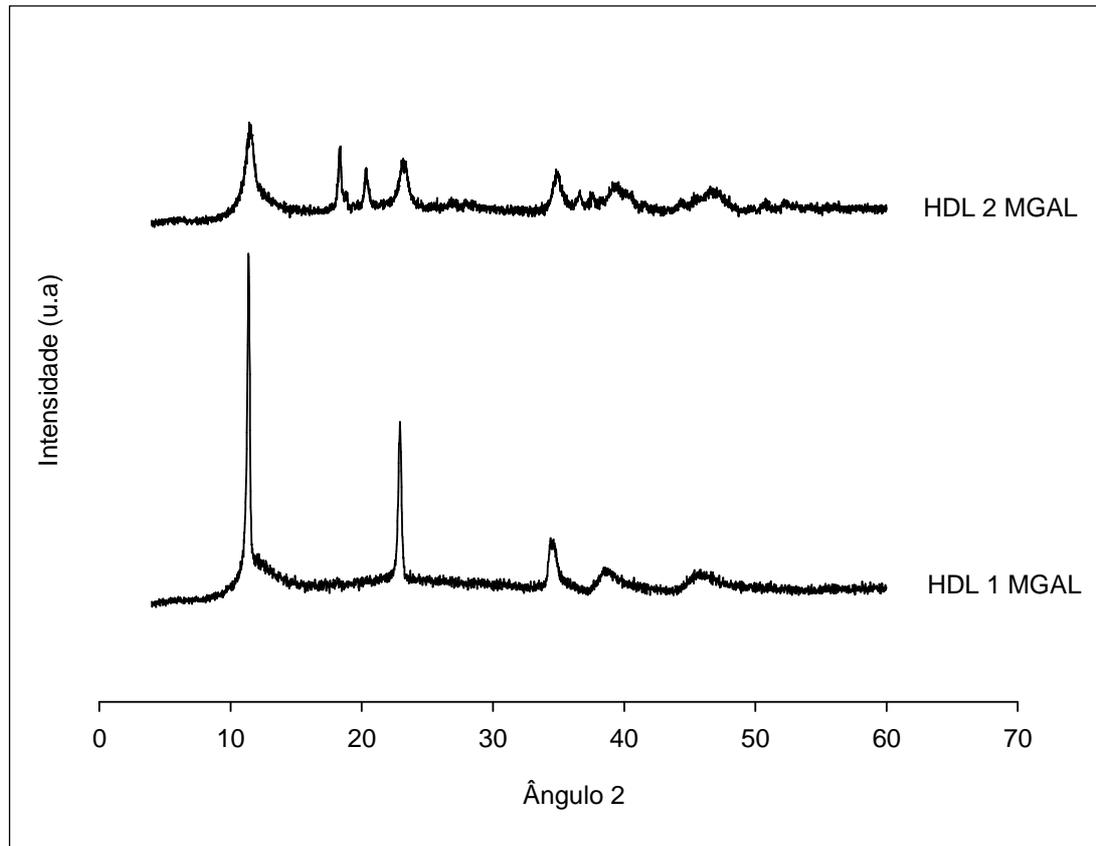


Figura 9 – Difratogramas das amostras HDL1MgAl e HDL2MgAl.

Notar a diferença marcante em termos de “background” do difratograma e a presença de óxidos de alumínio na amostra HDL-2.

Os óxidos de alumínio aparecem no difratograma da amostra HDL-2 em valores de 2θ igual a 19 e 21, correspondente a formação de fase paralela identificada como óxido de alumínio simples.

Os difratogramas das amostras HDL-5, 6 e 7 revelaram com intensidades variáveis e pequenos valores de espaçamentos, sendo a amostra 6 aquela que apresentou uma maior intensidade. A intensidade e os espaçamentos obtidos confirmaram a formação de HDLs com bom grau de ordenação e com picos basais característicos de materiais lamelares.

Na série de sínteses HDL-5, 6 e 7 foi mantida constante as variáveis razão molar e temperatura de tratamento hidrotérmico e a concentração alcalina foi variada.

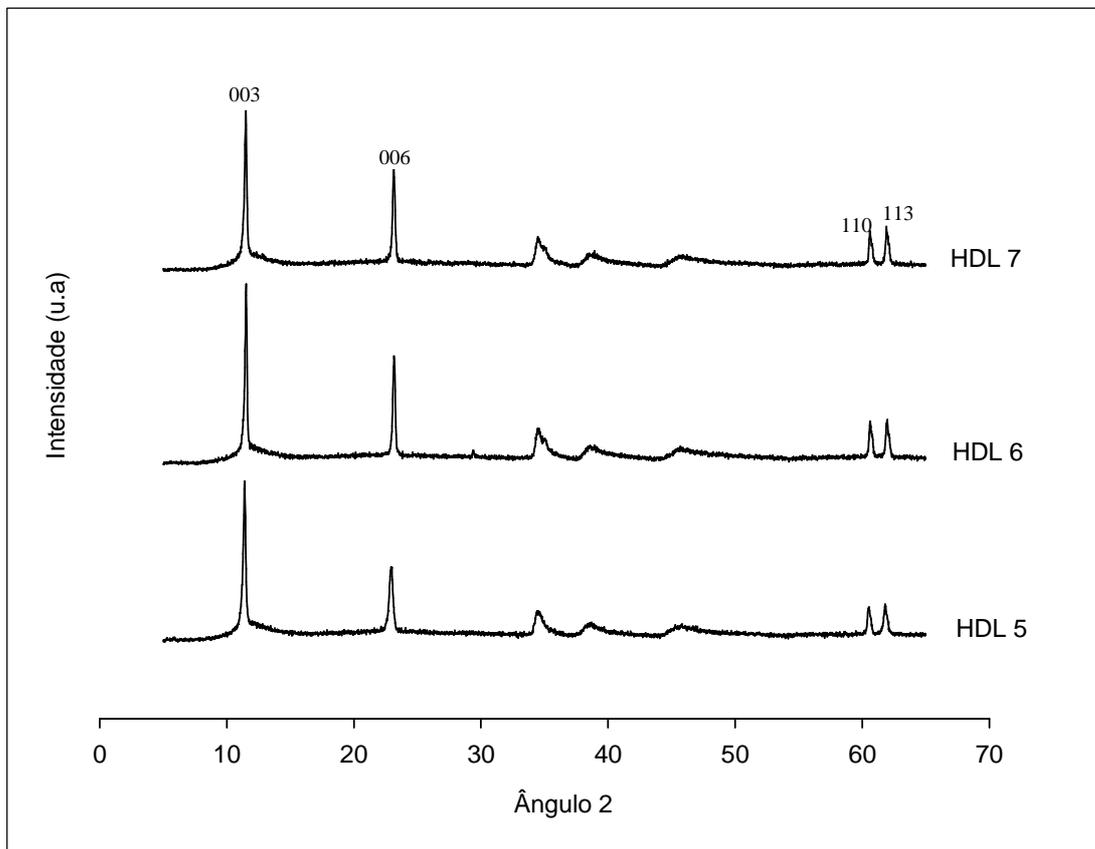


Figura 10 – Difractogramas das amostras HDL-5, HDL-6 e HDL-7.

Notar que a amostra HDL-6 é aquela que apresenta reflexos (003) e (006) com a maior intensidade.

Abaixo seguem as tabelas 9, 10 e 11, onde têm-se os valores em graus 2-Theta e angstrom das principais reflexões com seu espaçamento a meia altura (FWHM). Nota-se que há pequenas diferenças nos valores obtidos. A reflexão (003) aparece na amostra HDL-5 em $11,41^\circ 2\theta$ enquanto que a HDL-6 e HDL-7 aparecem em $11,53^\circ$ e $11,51^\circ$ respectivamente.

Tabela 9. Dados do difratograma da amostra HDL-5

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	(Valor de d (Å))
(003)	11,41	0,34	7,76
(110)	60,65	0,21	1,52

Tabela 10. Dados do difratograma da amostra HDL-6

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,53	0,25	7,68
(110)	60,78	0,18	1,52

Tabela 11. Dados do difratograma da amostra HDL-7

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,51	0,29	7,69
(110)	60,77	0,14	1,52

Na série de amostras HDL-10 e 11 a razão molar teórica foi variada de 2,0 e 3,0 e os resultados obtidos também mostraram diferenças significativas.

Diferentes intensidades e espaçamentos são observados a partir dos difratogramas. A amostra HDL-11 apresentou maior ordenação, devido os picos apresentarem uma maior intensidade e menor espaçamento (Fig. 11).

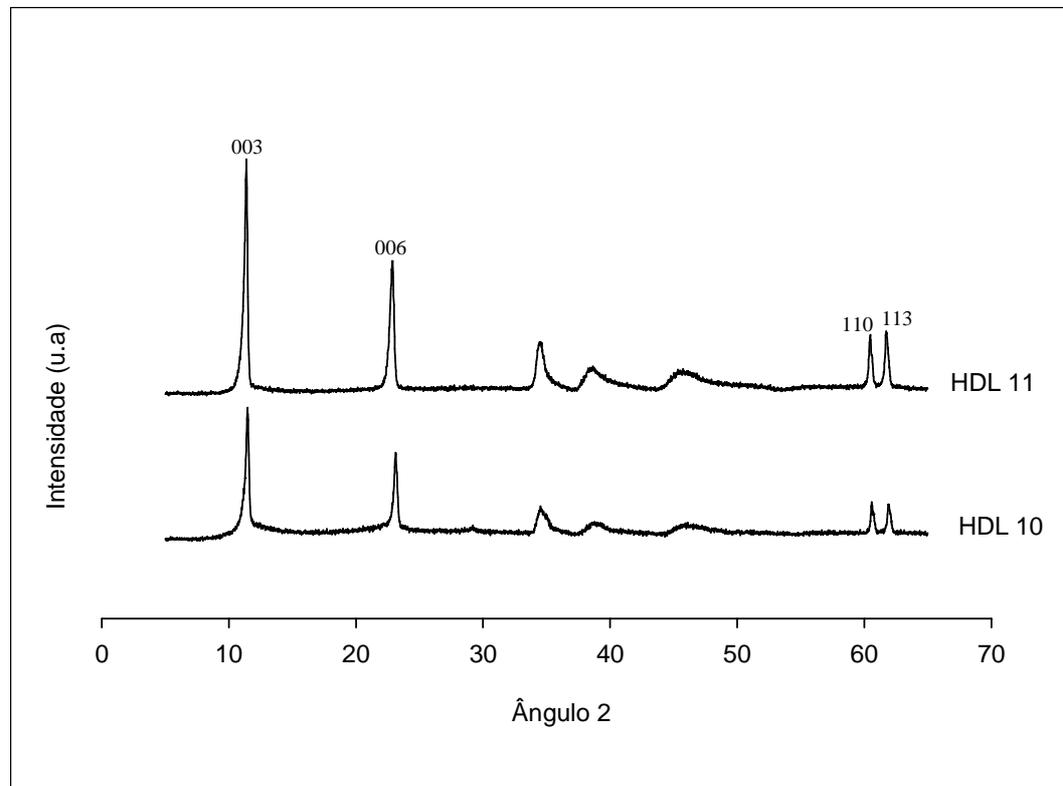


Figura 11- Difratomogramas das amostras HDL-10 e HDL-11.

Difratomogramas mostrando a comparação entre as amostras HDL-10 e HDL-11. Notar a elevada intensidade da reflexão (003) da amostra HDL-11 e o baixo valor de FWHM, o que indica a sua excelente cristalinidade.

Tabela 12. Dados do difratograma da amostra HDL-10.

Reflexões	Valor de 2θ	FWHM (2θ)	Valor de d (Å)
(003)	11,44	0,48	7,72
(110)	60,58	0,14	1,52

Tabela 13. Dados do difratograma da amostra HDL-11

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,34	0,34	7,79
(110)	60,44	0,20	1,53

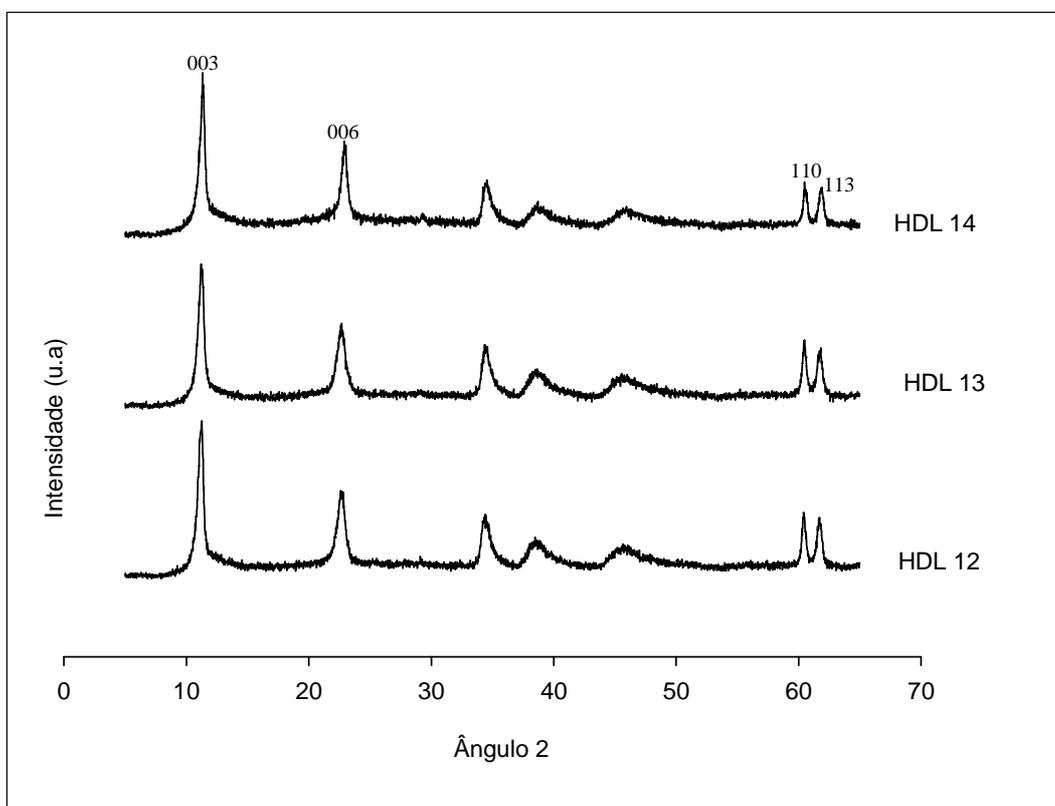


Figura 12 – Difratogramas das amostras HDL-12, HDL-13, HDL-14

As amostras (12, 13 e 14) foram sintetizadas variando o tempo de adição de 1, 2 e 3h, respectivamente. Também nesse caso pode-se observar algumas diferenças a partir dos difratogramas.

Tabela 14. Dados do difratograma da amostra HDL-12

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (\AA)
(003)	11,17	0,51	7,90
(110)	60,38	0,31	1,53

Tabela 15. Dados do difratograma da amostra HDL-13

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (\AA)
(003)	11,21	0,54	7,88
(110)	60,41	0,36	1,53

Tabela 16. Dados do difratograma da amostra HDL-14

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (\AA)
(003)	11,31	0,51	7,81
(110)	60,48	0,31	1,52

As amostras (15, 16 e 17) foram sintetizadas com tempo de adição (gotejamento), variando entre 4, 5 e 6h, respectivamente. A amostra HDL-17, mostrou picos mais intensos e com menor espaçamento, portanto, o maior tempo gasto na adição da solução precipitante favoreceu o HDL com maior grau de ordenação (“cristalinidade”).

Os difratogramas mostram regularidades com relação aos picos e os valores de $^{\circ}2\theta$, sendo que o HDL-17 apresenta um pequeno deslocamento quase desprezível, o que não altera o resultado obtido e portanto são todos característicos de HDLs.

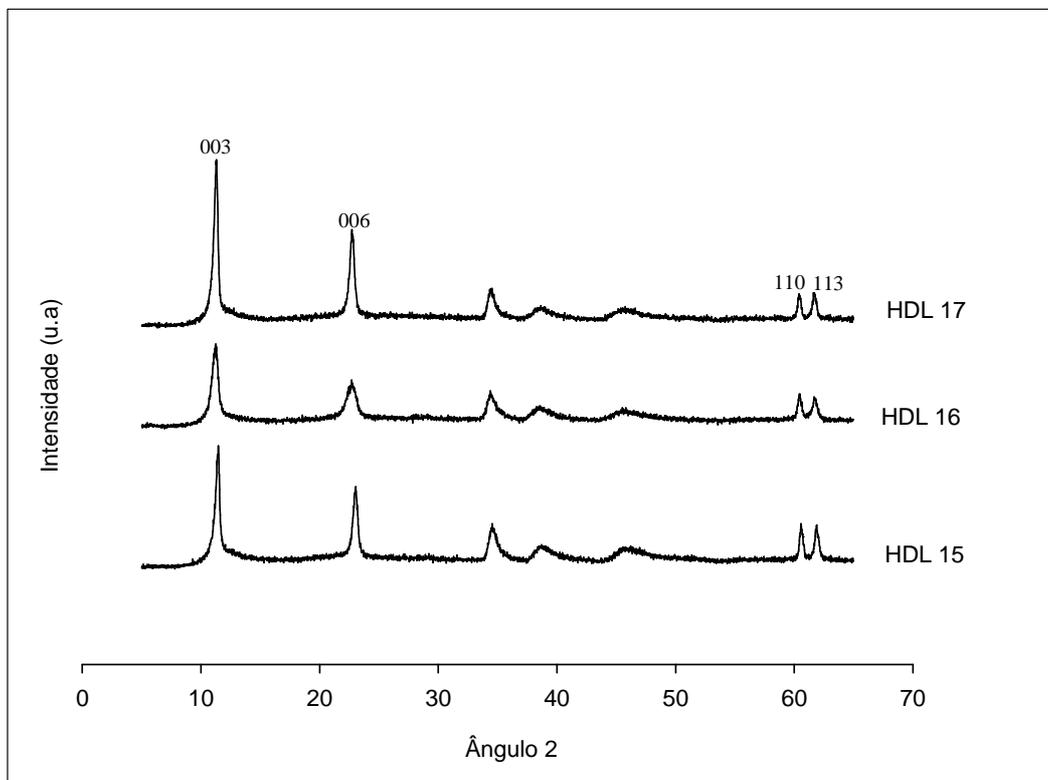


Figura 13 – Difratomogramas das amostras HDL-15, HDL-16, HDL-17.

Tabela 17. Dados do difratograma da amostra HDL-15

Reflexões	Valor de 2θ	FWHM (2θ)	Valor de d (Å)
(003)	11,28	0,73	7,83
(110)	60,55	0,25	1,52

Tabela 18. Dados do difratograma da amostra HDL-16

Reflexões	Valor de 2θ	FWHM (2θ)	Valor de d (Å)
(003)	11,18	0,58	7,90
(110)	60,41	0,35	1,53

Tabela 19. Dados do difratograma da amostra HDL-17

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,25	0,42	7,85
(110)	60,39	0,26	1,53

A variação no tempo de gotejamento utilizado nas amostras (12, 13, 14, 15, 16 e 17) mostraram diferenças significativas na formação dos HDL's e teve influência direta na etapa de filtração, pois as amostras obtidas com menor tempo de gotejamento (HDL-12 e 13) formaram HDLs muito finos e de difícil filtração, já que parte do material não ficou retido no papel de filtro. Foi observado que quanto maior o tempo de gotejamento melhor o resultado obtido. A tabela 20 mostra as variações no tempo de gotejamento.

Tabela 20 – Variação no tempo de gotejamento durante a síntese de HDLs.

Amostra	[NaOH] mol/l	Valor de R	Tempo de got.	Trat. Hidrotérmico
HDL-12	0,8	2,5	1h	80°C
HDL-13	0,8	2,5	2h	80°C
HDL-14	0,8	2,5	3h	80°C
HDL-15	0,8	2,5	4h	80°C
HDL-16	0,8	2,5	5h	80°C
HDL-17	0,8	2,5	6h	80°C

A tabela 21 mostra as variações utilizadas nas concentrações das soluções salinas com razão molar teórica constante na obtenção das amostras sintéticas de HDL. A concentração da solução alcalina foi a mesma e igual a 0,8 mol/L.

Tabela 21 – Valores de concentração para soluções contendo os cátions.

Amostra	HDL-21	HDL-20	HDL-19	HDL-18
[Mg ²⁺] mol/l	0,9	0,6	0,3	0,15
[Al ³⁺] mol/l	0,3	0,2	0,1	0,05
Valor de R	3	3	3	3
pH	6,4	6,2	13	13

A amostra HDL-19 mostrou maior ordenação e picos com maior intensidade seguida da amostra HDL-18, comprovando a influência da concentração dos cátions metálicos utilizados e do fator pH na obtenção de HDLs do tipo [Mg-Al-Cl-CO₃].

Os difratogramas das amostras HDL-20 e HDL-21 mostram a formação de HDLs mal “cristalizados” (baixa ordenação) com os picos muito abertos (espaçamentos grandes) e de baixa intensidade (Fig. 14).

Com o decréscimo do pH, as reflexões basais se tornam menos agudas e mais largas. O aumento na concentração dos cátions resultou na redução do pH de precipitação das amostras para valores inferiores ao necessário para a formação dos HDLs .

A amostra HDL – 20 não mostra a formação de fases paralelas, mesmo sendo obtida em baixo valor de pH (Fig. 14).

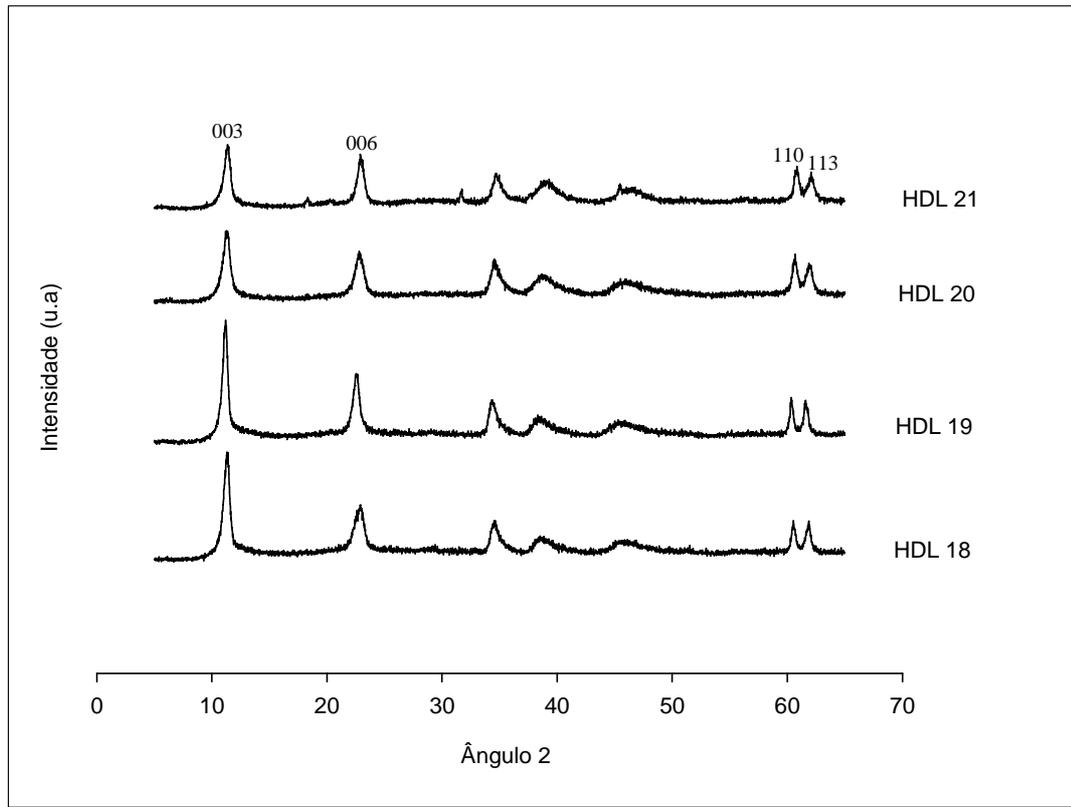


Figura 14 – Difratomogramas das amostras HDL-18, HDL-19, HDL-20 e HDL-21.

Notar a baixa “cristalinidade” do HDL-21 e HDL-20 em relação aos demais.

Tabela 22. Dados do difratograma da amostra HDL-18.

Reflexões	Valor de 2θ	FWHM (2θ)	Valor de d (Å)
(003)	11,29	0,57	7,82
(110)	60,49	0,37	1,52

Tabela 23. Dados do difratograma da amostra HDL-19.

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,16	0,52	7,91
(110)	60,32	0,32	1,53

Tabela 24. Dados do difratograma da amostra HDL-20.

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,28	0,66	7,83
(110)	60,61	0,52	1,52

Tabela 25. Dados do difratograma da amostra HDL-21.

Reflexões	Valor de $^{\circ}2\theta$	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Valor de d (Å)
(003)	11,34	0,62	7,79
(110)	60,76	0,45	1,52

4.2 PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA

Os Valores dos parâmetros da cela unitária foram calculados pelo método dos mínimos quadrados a partir das reflexões 003 e 110 dos difratogramas das amostras sintetizadas.

Percebe-se que a variação na razão molar teórica (HDL5, 6 e 7 = 2,5 e HDL-10 = 2,0 e HDL-11 = 3,0) não alterou significativamente os parâmetros da cela unitária (tabela 26). Esses resultados estão compatíveis com aqueles obtidos por Evans (2006), expressos na Figura 6. Entretanto, percebe-se que os valores de “c” para razão molar igual a 2,0 são levemente inferiores (22,96 Å) aqueles encontrados nos HDLs com razão molar igual ou superior a 2,5 (23,05 a 23,33 Å).

Tabela 26 – Valores dos parâmetros da célula unitária (**a=b** e **c**), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados.

Compostos Sintetizados	a = b (Å)	c (Å)	d (Å)	V (Å ³)	hkl	D (Å)
HDL-5	3.0575± 0.0035 Å	23.1785± 0.0973 Å	7,7 5	187.7 ± 0.899 Å	003 110	2111 1194
HDL-6	3.0875± 0.0654 Å	23.4086± 1.8275 Å	7,6 6	193.3 ±17.168 Å	003 110	1377 2422
HDL-7	3.0540± 0.0010 Å	23.0477± 0.0272 Å	7,6 8	186.2 ± 0.251 Å	003 110	1377 1586

Tabela 27 – Valores dos parâmetros da célula unitária (**a=b** e **c**), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados.

Compostos sintetizados	a = b (Å)	c (Å)	d (Å)	V (Å ³)	hkl	D (Å)
HDL-10	3.0440 ± 0.0116	22.9208 ± 0.3140	7,7 2	183.9 ± 2.882	003 110	200 1533
HDL-11	3.0539 ± 0.0114	23.2731 ± 0.3177	7,7 9	188.0 ± 2.926	003 110	307 766

As amostras HDL-12 até HDL-17 foram obtidas com tempo de gotejamento variando de 1h até 6h com uma razão molar teórica fixa em 2,5. Nesse caso, foi observada uma variação nos resultados referentes aos valores de “a” e “c” da cela unitária apenas na amostra HDL-15 como mostra a tabela 27.

Tabela 28 – Valores dos parâmetros da célula unitária (**a=b** e **c**), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados.

Compostos sintetizados	a = b (Å)	c (Å)	d (Å)	V (Å ³)	hkl	D (Å)
HDL-12	3.0624± 0.0042 Å	23.5534± 0.1197 Å	7,90	191.3 ± 1.106 Å	003 110	186 400
HDL-13	3.0601± 0.0026 Å	23.5219± 0.0736 Å	7,88	190.7 ± 0.678 Å	003 110	174 328
HDL-14	3.0508± 0.0041 Å	23.0575± 0.1123 Å	7,81	185.9 ± 1.035 Å	003 110	186 400
HDL-15	3.0573± 0.0005 Å	23.2011± 0.0152 Å	7,83	187.8 ± 0.140 Å	003 110	123 541
HDL-16	3.0516± 0.0021 Å	23.1687± 0.0585 Å	7,90	186.8 ± 0.539 Å	003 110	160 340
HDL-17	3.0607± 0.0006 Å	23.3528 ± 0.0160 Å	7,85	189.5 ± 0.148 Å	003 110	235 511

As amostras HDL-18 até HDL-21 foram obtidas com diferentes concentrações de cátions com razão molar constante igual a 3,0. Observa-se uma leve variação nos valores de “c” que decrescem com o aumento da concentração dos cátions (23,54 a 23,14 Å). Os valores de “a” permaneceram praticamente constantes (tabela 28).

Tabela 29 – Valores dos parâmetros da célula unitária (**a=b** e **c**), valores do volume (V) e diâmetro dos cristais dos compostos sintetizados.

Compostos sintetizados	a = b (Å)	c (Å)	d (Å)	V (Å ³)	hkl	D (Å)
HDL-18	3.0534± 0.0063 Å	23.1631 ± 0.1741 Å	7,76	187.0 ± 1.604 Å	003 110	204 789
HDL-19	3.0720± 0.0013 Å	23.7886 ± 0.0384 Å	7,91	194.4 ± 0.356 Å	003 110	181 383
HDL-20	3.0578± 0.0048 Å	23.5632 ± 0.1387 Å	7,83	190.8 ± 1.275 Å	003 110	138 209
HDL-21	3.0437 ± 0.0028 Å	23.2412 ± 0.0795 Å	7,79	186.5 ± 0.726 Å	003 110	148 249

Quando comparado com os valores da tabela 5, estabelecidos por CAVANI ET AL. (1991), os parâmetros obtidos confirmam que a estrutura é do tipo romboédrica com sequenciamento das camadas do tipo 3R.

4.3 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E DIÂMETRO DOS CRISTALITOS

O tamanho dos cristalitos dos HDLs sintetizados foram calculados das linhas de larguras das reflexões dos padrões de raios-x, de acordo com a equação de Scherrer:

$$D = 0,89 \lambda / \beta \cos\theta$$

Eq- 1

onde,

D = tamanho do cristalito,

β = Largura a meia altura (FWHM) obtido do plano de reflexão basal (003) e (110).

A tabela 30 ilustra o diâmetro médio e a espessura média dos cristalitos de algumas amostras

Tabela 30 – Valores do diâmetro e espessura média do cristalito (Å).

Amostra	Diâmetro médio do cristalito no plano (110) em Å	Espessura média do cristalito no plano (003) em Å
HDL-5	708	307
HDL-6	921	470
HDL-7	1535	380
HDL-10	1533	200
HDL-11	766	307

O diâmetro médio dos cristalitos nas amostras HDL-5, 6 e 7 aumentaram com a diminuição da concentração da solução salina contendo os cátions. Isso comprova que soluções diluídas favorecem o incremento no tamanho dos cristalitos dos HDLs.

Os maiores valores para o diâmetro médio dos cristalitos e para espessura média do cristalito, foram observados em amostras obtidas com um tempo de gotejamento (tempo de adição) de 4 e 6 horas, respectivamente (tabela 31). Ou seja, essa variável permitiu a otimização e padronização para as demais sínteses com esses valores.

Tabela 31 - Valores do diâmetro e espessura média do cristalito (B).

Amostra	Diâmetro médio do cristalito no plano (110) em Å	Espessura média do cristalito no plano (003) em Å
HDL - 12	400	186
HDL - 13	328	174
HDL - 14	400	186
HDL - 15	541	123
HDL - 16	340	160
HDL - 17	511	235

Nas amostras HDL – 18, 19, 20 e 21, observou-se uma variação nos tamanho dos cristalitos em função de mudanças na concentração da solução salina. As amostras 20 e 21, apresentaram os menores valores em relação ao diâmetro médio dos cristalitos.

Tabela 32 - Valores do diâmetro e espessura média do cristalito (C).

Amostra	Diâmetro médio do cristalito no plano (110) em Å	Espessura média do cristalito no plano (003) em Å
HDL – 18	317	163
HDL – 19	383	181
HDL - 20	209	138
HDL - 21	249	148

4.4 ANÁLISE TÉRMICA E GRAVIMÉTRICA DO SISTEMA [Mg-Al-Cl-CO₃]

Os resultados obtidos através das curvas de decomposição ATD/ATG revelaram algumas diferenças em decorrência de variações nas condições de síntese. Contudo, a maioria das amostras apresentaram o mesmo padrão. Foram observados dois picos endotérmicos com variação na temperatura e na perda de massa o que comprova as etapas de perda de água e desidroxilação das camadas que compõem os HDLs.

Alguns termogramas são bastante semelhantes com a primeira perda de massa ocorrendo num intervalo de temperatura entre 222 a 235°C e uma segunda perda de massa no intervalo de temperatura entre 359 a 403°C (Tabela 32).

As diferenças entre alguns termogramas são aqui atribuídas as diferentes razões molares utilizadas na obtenção dos HDLs, além de sofrerem influência do tipo de secagem utilizada, ou seja, do maior ou menor grau de hidratação das amostras sintetizadas.

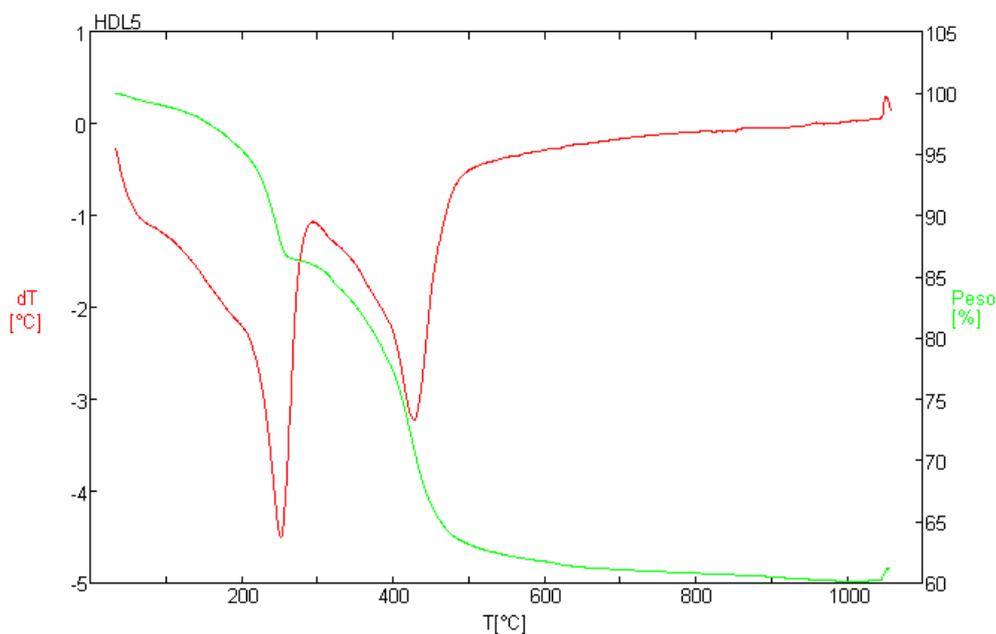


Figura 15 – Termograma da amostra HDL-5.

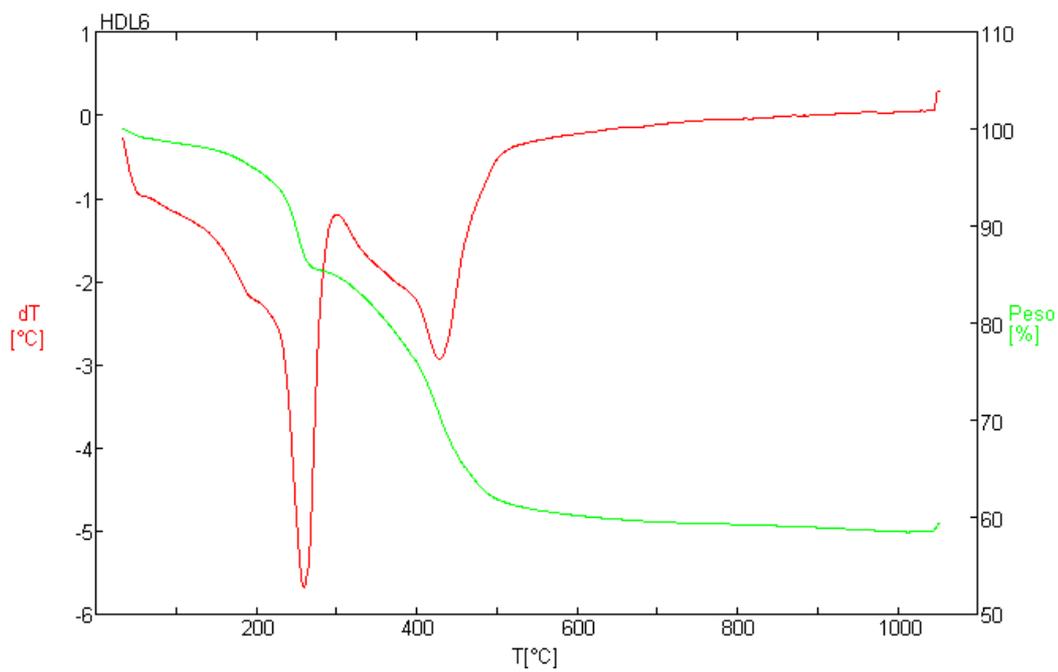


Figura 16 – Termograma da amostra HDL-6.

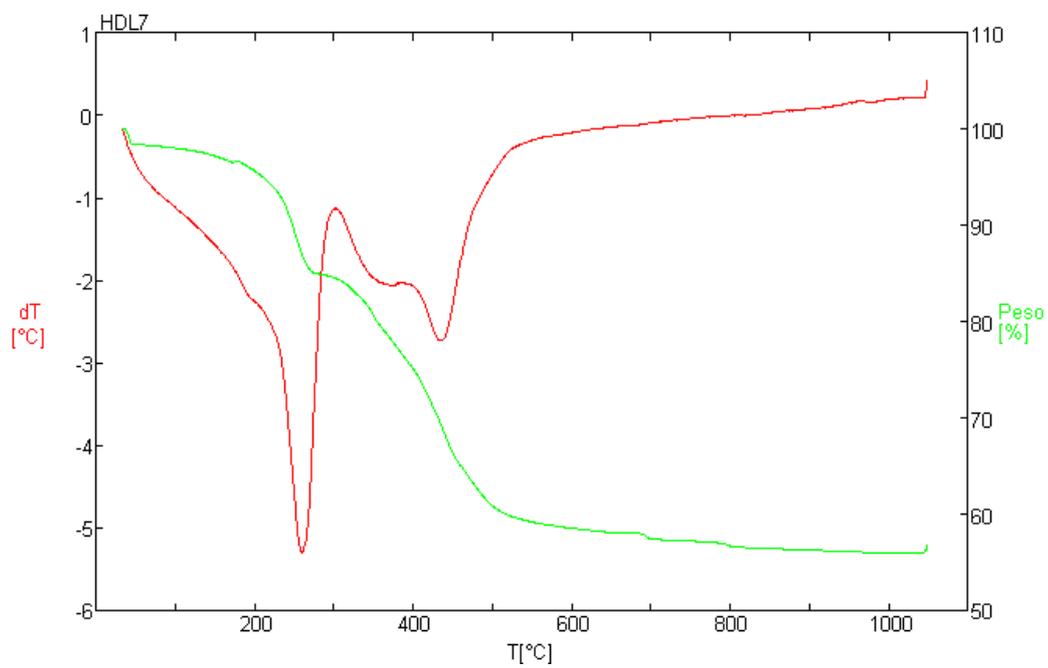


Figura17 – Termograma da amostra HDL-7.

Os termogramas das amostras HDL-10 e HDL-11 apresentam dois picos endotermicos com temperaturas iguais a 236°C e 225°C, respectivamente. Nas amostras HDL-10 e HDL-11 o primeiro pico (236°C e 225°C) corresponde provavelmente a perda de água do espaço interlamelar. O segundo pico (409°C) é idêntico nas duas amostras e deve corresponder a desidroxilação das camadas lamelares e os ânions presentes no espaço interlamelar.

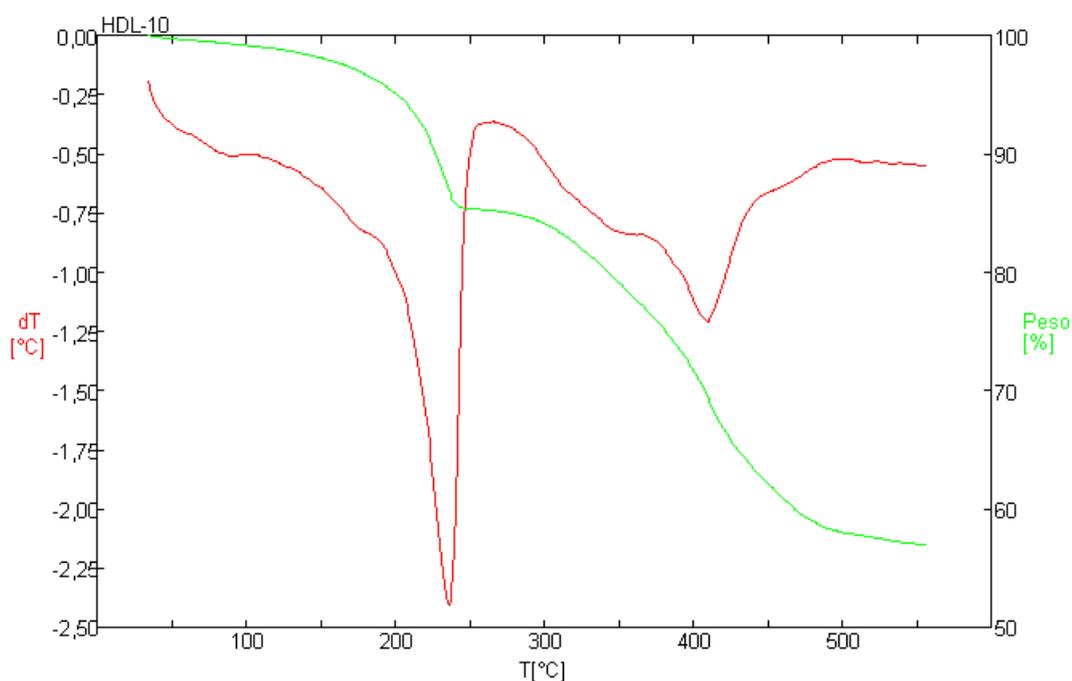


Figura 18 – Termograma da amostra HDL-10.

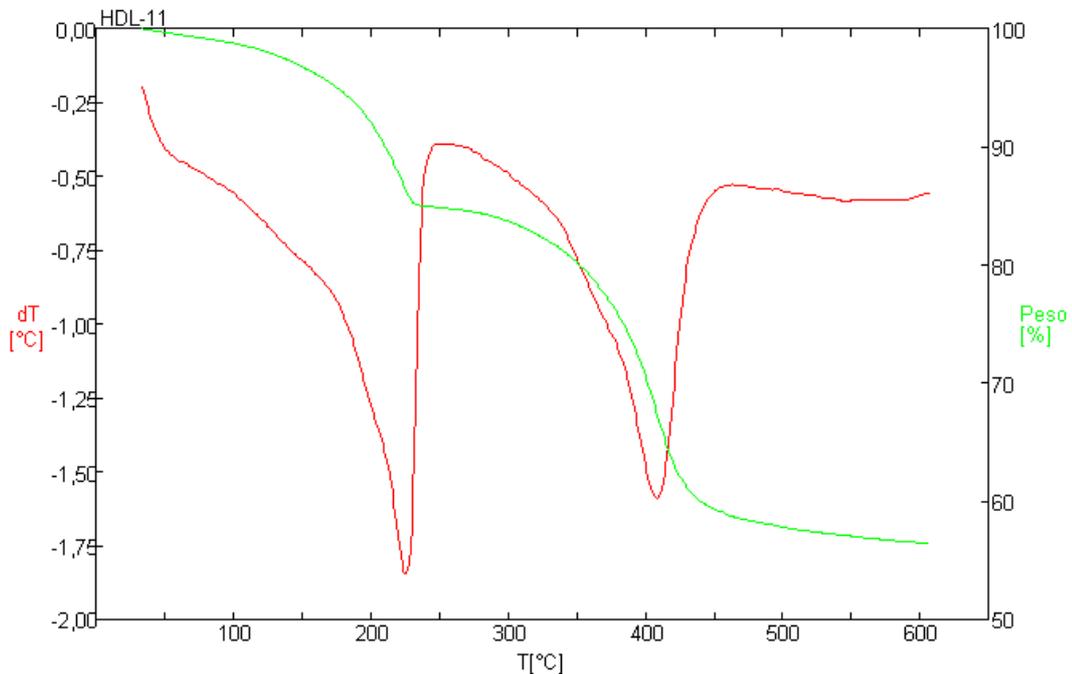


Figura 19 – Termograma da amostra HDL-11.

Os termogramas das amostras HDL-20 e HDL-21, mostraram vários picos endotérmicos produzidos pela decomposição dos HDLs e de fases paralelas (oxi ou hidróxidos de alumínio) o que torna a interpretação dos resultados bastante difícil. Há uma certa interferência entre as reações registradas. Contudo, percebe-se a presença de dois grandes intervalos com reações endotérmicas. No primeiro intervalo ($T = 70^{\circ}\text{C}$ a $T = 218^{\circ}\text{C}$) observa-se 3 pequenos picos endotérmicos (tabela 32) e no segundo intervalo ($T=359^{\circ}\text{C}$ a $T=418^{\circ}\text{C}$). A presença de óxidos e hidróxidos de alumínio formados com os HDLs em baixos valores de pH e também aos tipos de água (absorvida e adsorvida) são provavelmente os responsáveis pelo registro dos termogramas. As amostras foram analisadas a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 600°C . As tabelas abaixo mostram as temperaturas dos picos e as suas respectivas perdas de massa. Os picos com temperaturas centradas respectivamente em 412°C e 420°C , são correspondentes a presença de hidróxido de alumínio como fase paralela no HDL obtido.

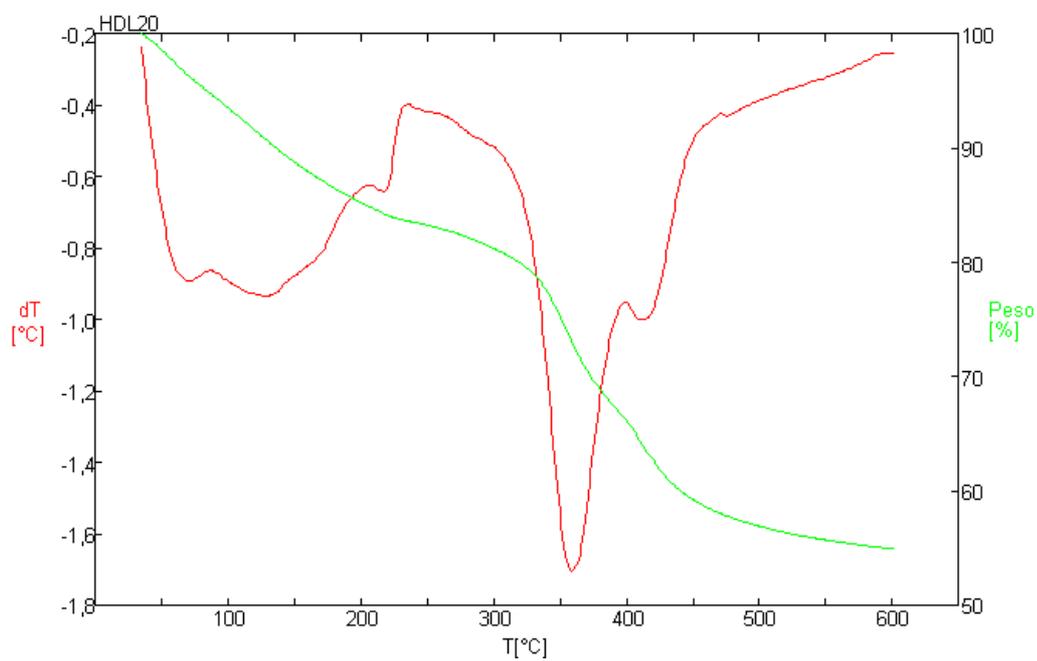


Figura 20 – ATD/ATG para amostra HDL-20.

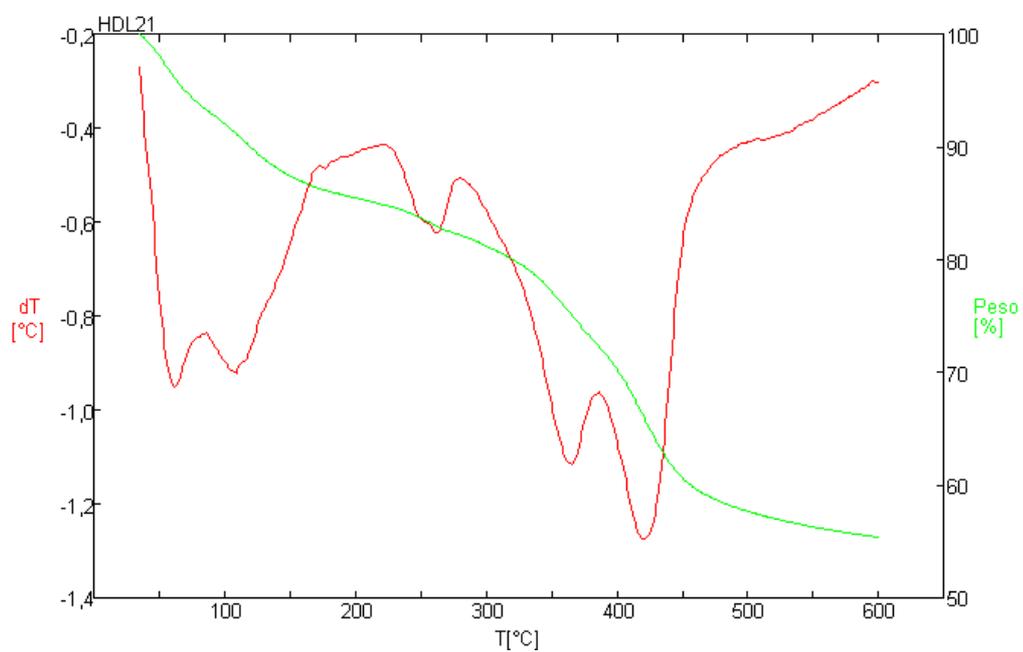


Figura 21 – ATD/ATG para amostra HDL-21.

Tabela 33 – Valores de ATD/TG dos compostos sintetizados.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		Massa total perdida (%)
	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	
HDL-5	TA* – 290	14	290 - 487	23	450 - 1000	3	40
HDL-6	TA* – 296	15	296 - 502	24	502 - 1000	3	42
HDL-7	TA* – 296	16	296 - 518	24	518 - 1000	4	44
HDL-10	TA* – 259	15	259 - 450	23	450 - 600	6	38
HDL-11	TA* – 243	16	243 - 445	25	445 - 600	3	44
HDL-12	TA* - 249	13	249 - 419	18	419 - 600	3	31
HDL-13	TA* - 248	12	248 - 424	17	424 - 600	4	29
HDL-14	TA* - 249	12	249 - 447	20	447 - 600	2	32
HDL-15	TA* - 261	17	261 - 458	23	458 - 600	3	40
HDL-16	TA* - 247	15	247 - 426	24	426 - 600	4	39
HDL-17	TA* - 242	12	242 - 426	18	426 - 600	3	30
HDL-19	TA* - 248	16	248 - 427	24	427 - 600	4	40
HDL-20	TA* - 234	17	234 - 458	25	458 - 600	4	42
HDL-21	TA* - 221	16	221 - 491	28	491 - 600	3	44

TA*: Temperatura ambiente

4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas mostraram as bandas de absorção nas regiões características indicando a presença de água no espaço interlamelar e também de hidroxilas ligadas aos metais das camadas. A literatura pesquisada menciona que a absorção em torno de 3.000 cm^{-1} é atribuída as ligações de hidrogênios entre as moléculas de água e o ânion do espaço interlamelar. As vibrações de ligação com as moléculas de água também ocorrem em 1.600 cm^{-1} . A intensidade dessas duas bandas depende do tipo de ânion e da quantidade de água.

O infravermelho é utilizado somente na identificação de ânions poliatômicos devido a energia de vibração (absorção e estiramento). No caso de ânions simples, como por exemplo o ânion cloreto, não é possível detectar por esse método, pois o mesmo não apresenta bandas de absorção por espectroscopia no infravermelho.

As amostras HDL – 5, 6 e 7 mostram bandas fortes e largas variando entre 3.500 , 3.477 e 3.479 cm^{-1} , respectivamente, as quais correspondem as vibrações de estiramento O-H da superfície e das moléculas de água do espaço interlamelar.

Fortes bandas de absorção são também visualizadas em 1.369 , 1.368 cm^{-1} características do ânion carbonato indicando a presença do mesmo no interior da estrutura. Bandas fracas centradas em 1.651 e 1.645 cm^{-1} são atribuídas a vibração de absorção de moléculas de água:

As bandas observadas na região de baixos valores de frequência do espectro são atribuídas aos modos de vibração das estruturas e podem ser atribuída ao M-O, sendo M o metal (Mg, Al) entre 850 a 600 cm^{-1} e M-O-M vibrações perto de 400 cm^{-1} .

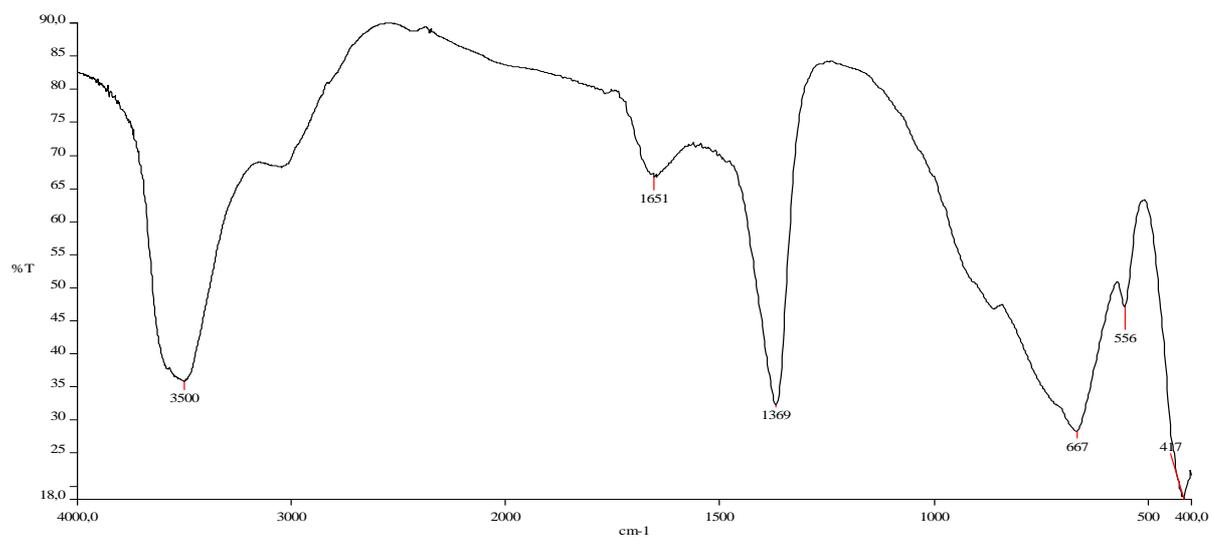


Figura 22 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-5.

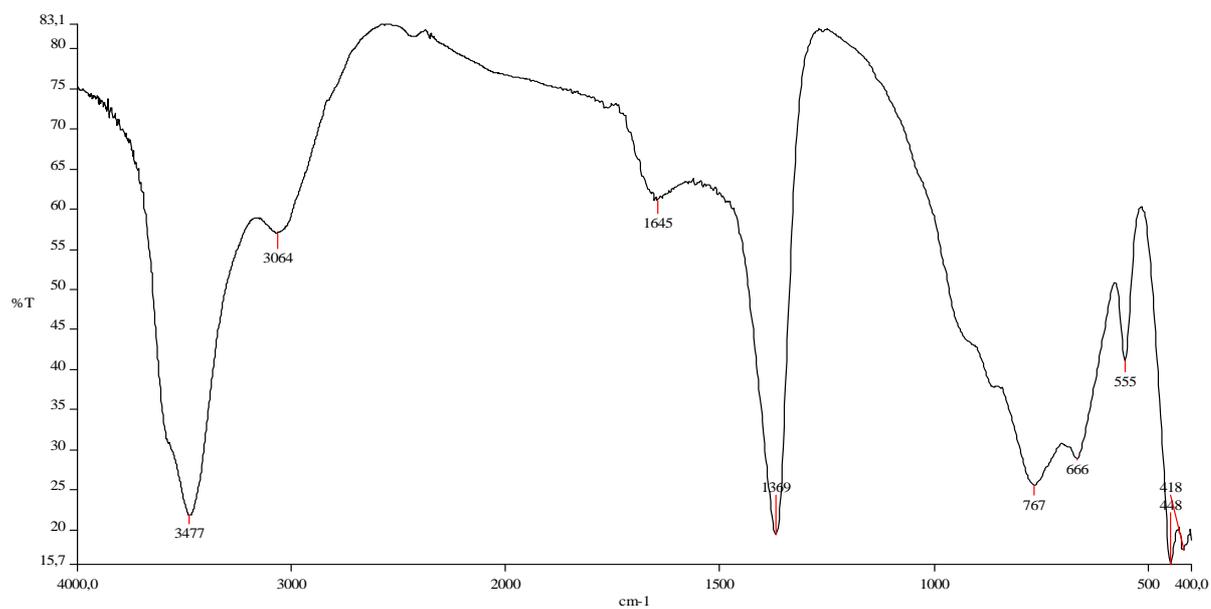


Figura 23 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-6.

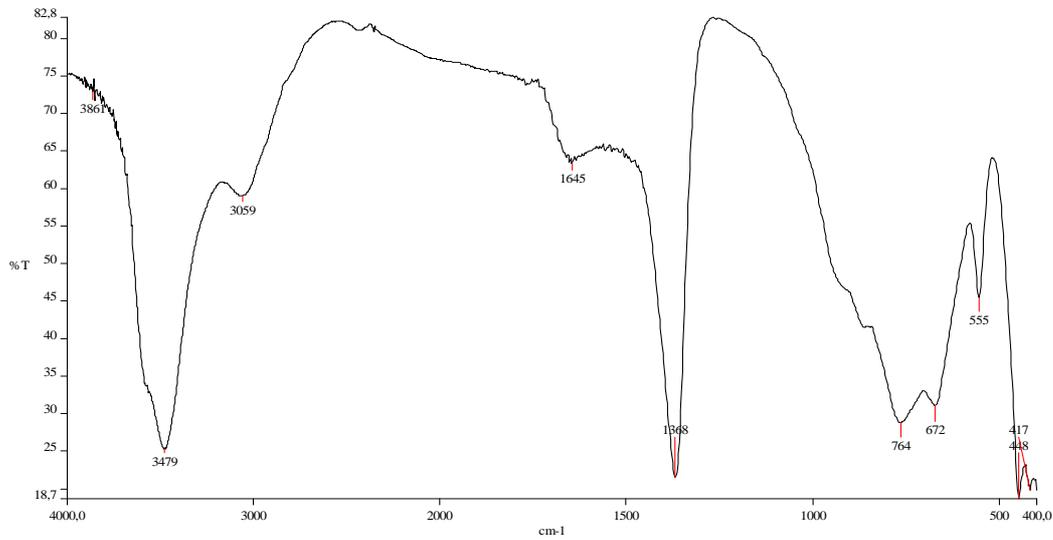


Figura 24 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-7.

As amostras HDL-10 e 11, mostram bandas de absorção intensas e largas centradas em 3.479 e 3.543 cm^{-1} , respectivamente referentes a vibrações de estiramento de O-H da superfície e das moléculas de água do espaço interlamelar. Bandas fracas de vibração centradas em 1.538 e 1.645 cm^{-1} , respectivamente relativas a absorção das moléculas de água. Bandas de absorção centradas em 1.368 e 1.372 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídas ao ânion carbonato.

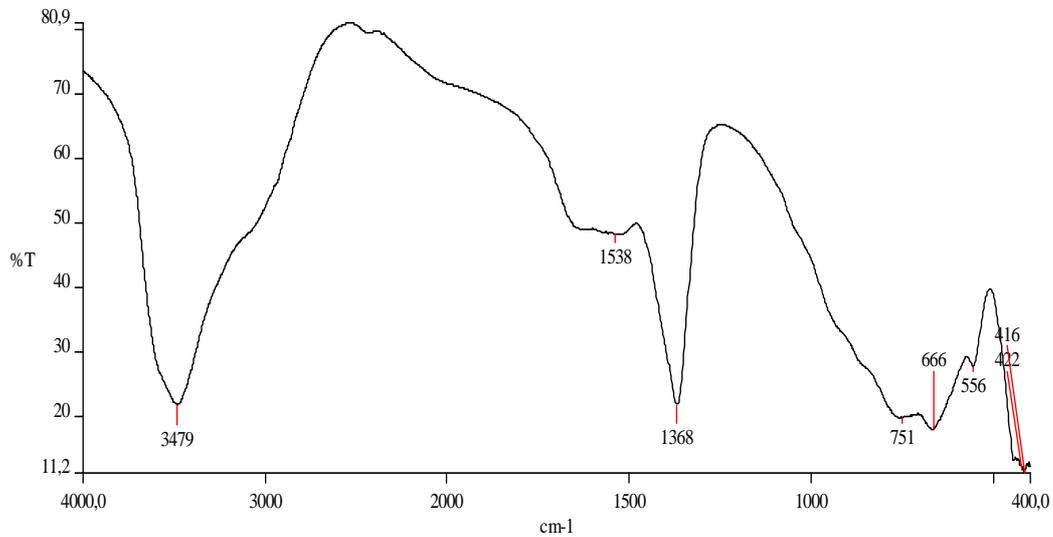


Figura 25 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-10.

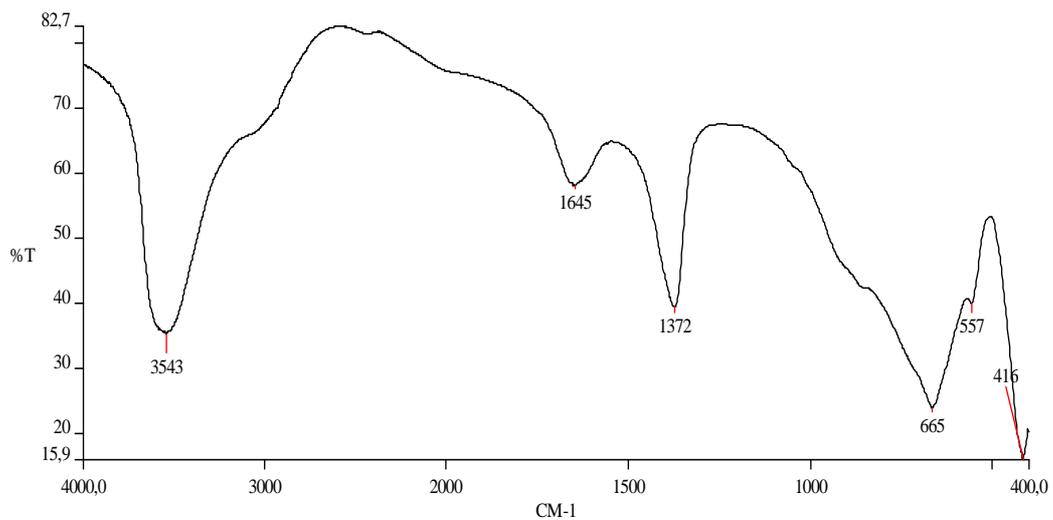


Figura 26 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-11.

Pequenas diferenças são observadas nas amostras HDL-18 e HDL-21. No infravermelho da amostra HDL-18, aparece uma pequena absorção centrada em 1.262 cm^{-1} , que provavelmente corresponde ao modo de vibração entre o metal e a hidroxila (Me-OH).

O infravermelho da amostra HDL-21 mostra uma pequena absorção centrada em 1.362 cm^{-1} que corresponde ao ânion carbonato, a pequena absorção indica pequenas

quantidades do ânion carbonato, devido o baixo pH durante a formação do HDL-21, que deve ter impedido que o mesmo fosse introduzido na amostra.

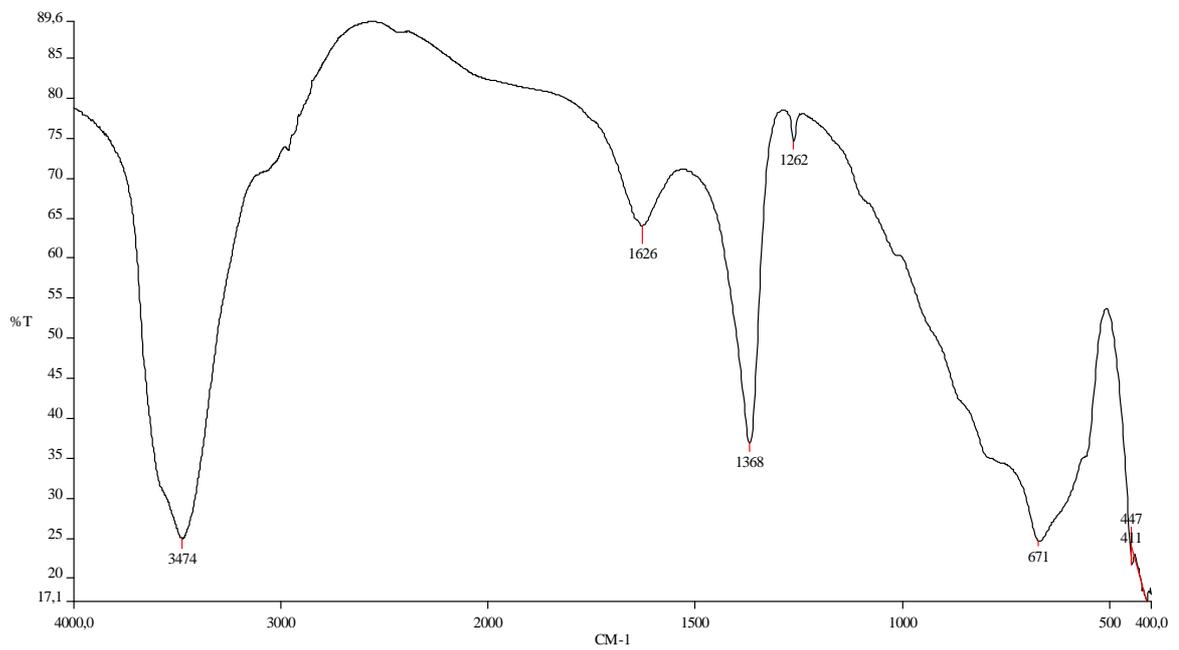


Figura 27 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-18.

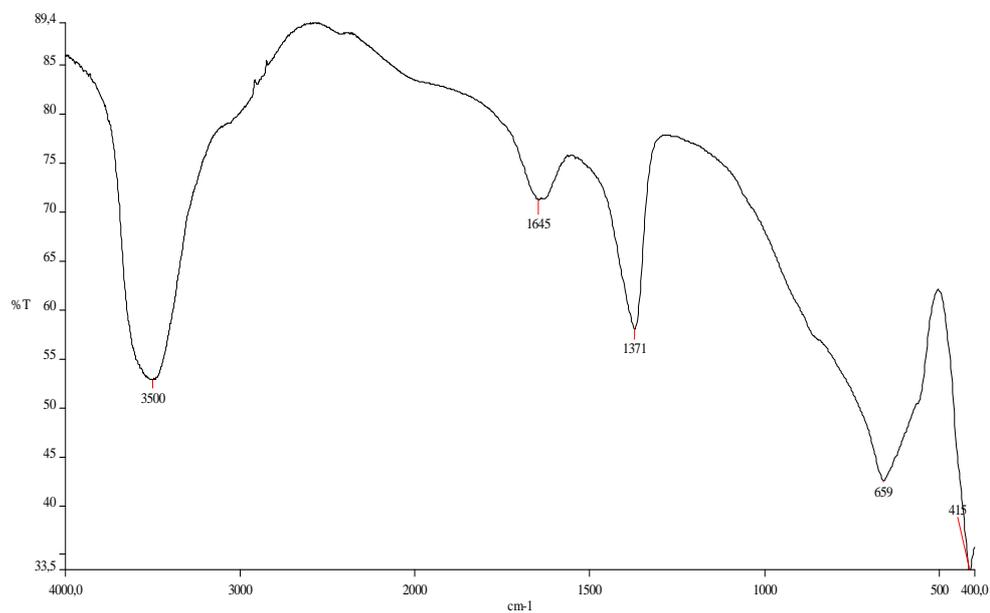


Figura 28 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-19.

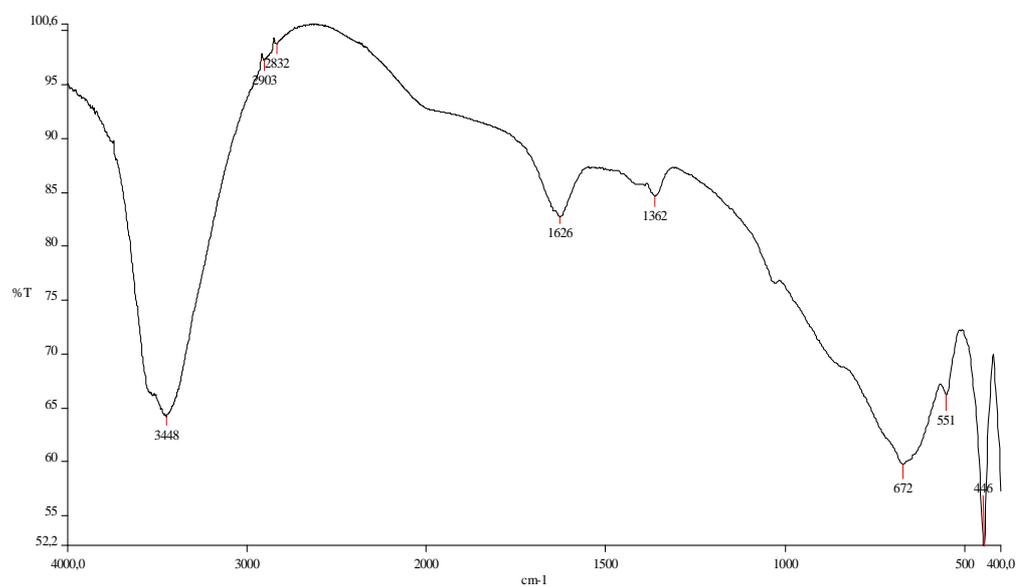


Figura 29 – Espectroscopia no infravermelho para amostra HDL-21.

Tabela 34 – Atribuição das bandas observadas no espectro de infravermelho para os compostos sintetizados.

Atribuição	HDL-12	HDL-13	HDL-14	HDL-15	HDL-16	HDL-17	HDL-19	HDL-21
Ligação Mg/Al-O	661-414	661-414	667-555-414	661-549-414	667-414	661-414	661-414	667-443
νCO_3^{2-}	1366	1366	1366	1366	1366	1372	1372	1360
Deformação angular das moléculas de H_2O	1637	1631	1637	1637	1637	1648	1637	1625
Vibração de estiramento de grupos O-H	3477	3471	3477	3471	3477	3524	3506	3453

4.6 ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

Os valores das áreas superficiais foram obtidos a partir de análises de BET(Brunauer – Emmet – Teller) e BJH(Barret, Joyner e Halenda). As áreas superficiais determinadas para algumas das amostras sintéticas de HDLs estão sumarizados na tabela 35.

Tabela 35 – Dados físicos obtidos pelos métodos BET e BJH das amostras sintetizadas.

Amostra	Área Superficial (m²/g)	Diâmetro Médio Poros (nm)	Volume dos Poros (cm³/g)
HDL-5	24,13	28,17	0,17
HDL-6	19,69	31,40	0,15
HDL-7	24,04	48,30	0,29
HDL-10	16,48	10,46	0,43
HDL-11	24,03	37,44	0,22

A partir dos valores dos diâmetros médios dos poros obtidos, de acordo com a classificação adotada pela IUPAC, as amostras analisadas são mesoporosas.

Os poros são classificados em diferentes classes dependendo do seu tamanho como mostra a tabela 36.

Tabela 36 – Classificação pela IUPAC do tamanho da porosidade.

Microporos	< 2nm
Mesoporos	< 2nm < 50nm
Macroporos	> 50 nm

As isotermas de adsorção dos HDLs sintetizados são do tipo IV, confirmando, portanto, a presença de mesoporos no produto sintético.

4.7 RESULTADOS DA ADSORÇÃO

A tabela abaixo mostra os resultados obtidos após a realização da adsorção, utilizando os cátions Cu^{2+} e Pb^{2+} . Os valores obtidos de “q” foram obtidos utilizando a seguinte fórmula:

$$q = V(L) [C_i - C_f] / S(g) \quad \text{Eq -2}$$

onde q é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente, também conhecida como capacidade adsorptiva (mg/g), V e o volume em litros de solução contendo o cátion a ser adsorvido, S é a massa de adsorvente (HDL) e C_i é a concentração inicial da amostra padrão antes da adsorção e C_f é a concentração final da solução após a realização da adsorção.

Os resultados para Cu e Pb estão expressos na tabela 37 e 38 respectivamente.

Tabela 37 – Resultados de adsorção do elemento cobre.

Concentração inicial (C_i) (mg/L)	Concentração final (C_f) (mg/L)	Valor de q (mg/g)	Eficiência de Remoção E (%)
1,1	0,0	0,2	100
3,0	0,2	0,6	93
4,2	0,2	0,8	95
5,9	0,5	1,1	91
8,2	0,4	1,5	95
8,7	0,1	1,7	98
9,9	1,2	1,7	87

Tabela 38 – Resultados de adsorção do elemento chumbo.

Concentração inicial (Ci) (mg/L)	Concentração final (Cf) (mg/L)	Valor de q (mg/g)	Eficiência de Remoção E (%)
1,9	0,3	0,3	84
4,3	0,7	0,7	84
7,1	0,2	1,4	97
9,5	1,3	1,6	86
13,3	0,2	2,6	98
16,3	0,3	3,2	98
17,9	3,2	2,9	82

A isoterma de adsorção do cobre pelo HDL utilizada neste trabalho é mostrado na figura 31. Para este caso, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Freundlich, que foi aquele que melhor se adaptou para fins de se determinar a capacidade de adsorção.

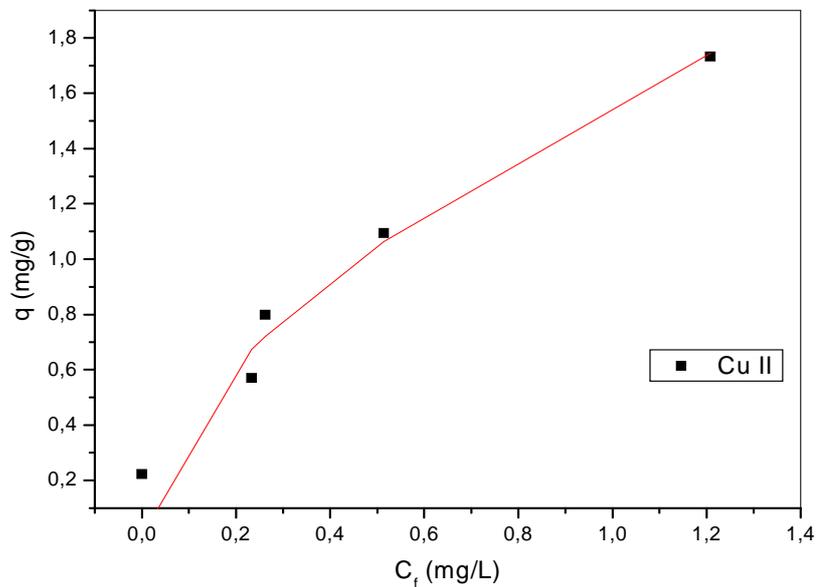


Figura 30 - Isoterma de adsorção do Cu^{2+} em HDL, de acordo com o modelo de Freundlich.

Não foi possível a obtenção da isoterma de adsorção para o chumbo, pois os dados experimentais não se ajustaram aos modelos de Freundlich nem Langmuir testados.

O modelo de Freundlich foi utilizado neste trabalho por apresentar inúmeras vantagens, como limitado número de ajustes necessários, pela larga faixa de condições de operação e pela sua simplicidade de interpretação do fenômeno de adsorção.

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais ao modelo matemático Freundlich são:

- $K_f = 1,5635$;
- $b_f = 0,5786$;
- $R^2 = 0,9487$

Estas constantes foram ajustadas através de regressão não linear pela técnica dos mínimos quadrados.

4.8 RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens dos HDLs obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram plaquetas pseudo-hexagonais e agregados de tamanhos variando entre 0,5 μm e 1,0 μm , portanto, caracterizando cristalitos muito pequenos em razão das condições de sínteses utilizadas durante o processo de precipitação.

A imagem da amostra HDL-11, observa-se pequenas plaquetas em formas hexagonais e superpostas características de compostos lamelares.

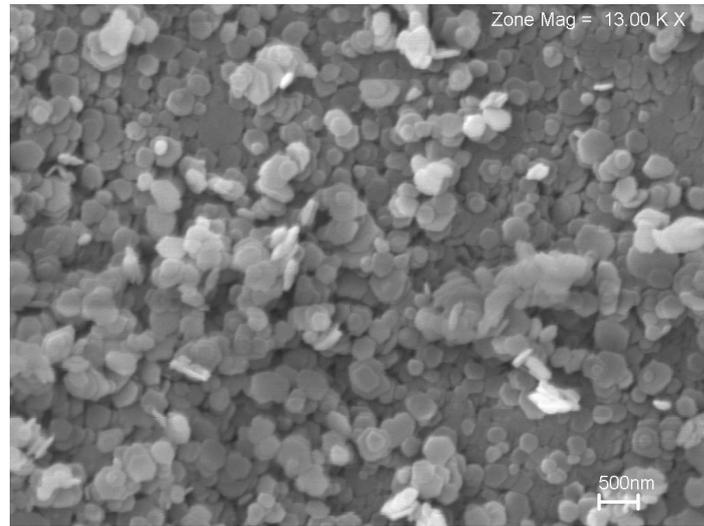


Figura 31 Microscopia eletrônica de varredura para amostra HDL-11.

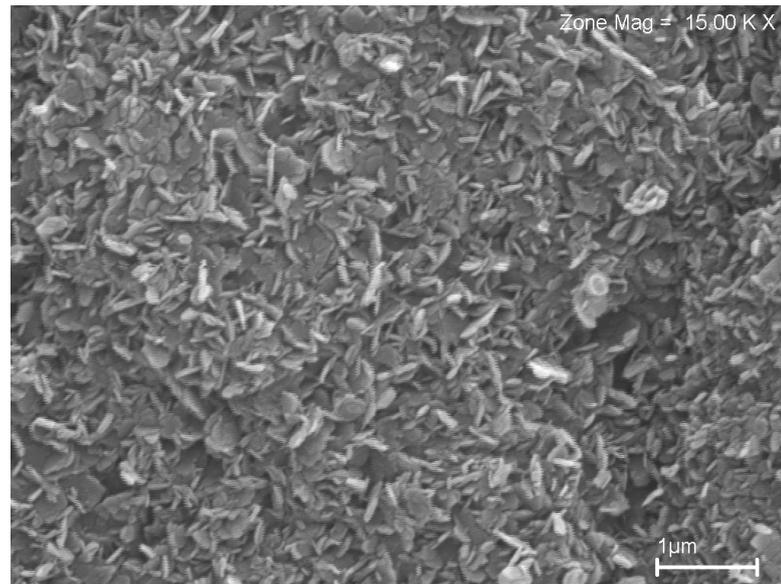


Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura para amostra HDL-5. Notar as pequenas plaquetas de hábito pseudo-hexagonal.

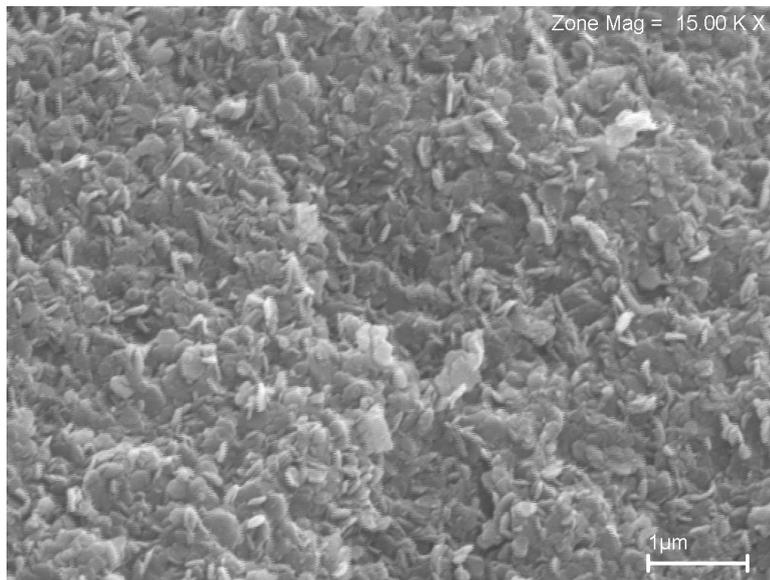


Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura para amostra HDL-7.

Notar a dimensão nanométrica dos cristalitos e a dificuldade na observância do hábito cristalino.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por meio da caracterização física das amostras, mostraram a obtenção de hidróxidos duplos lamelares com características distintas em função da variação de determinados parâmetros.

Os difratogramas das amostras sintetizadas foram fundamentais, pois muitos dados puderam ser analisados e calculados a partir das informações existentes nesse método de caracterização. Os valores dos espaçamentos basais e os parâmetros das celas unitárias confirmaram que as amostras obtidas foram lamelares e portanto confirmaram a obtenção de HDL's.

Com a variação na concentração da solução precipitante (solução alcalina) e na concentração das soluções salina, foi possível obter HDL's do sistema Mg,Al-Cl em uma faixa de pH, acima de 12 e abaixo de 7, sendo que os difratogramas das amostras obtidas com pH acima de 12 mostraram melhor definição dos picos e espaçamentos. Já as amostras obtidas em pH igual ou inferior a 7, apresentaram baixa resolução com relação aos picos e os espaçamentos, indicando materiais com baixa ordenação e possíveis misturas de fases, ou seja, óxidos e hidróxidos simples dos cátions metálicos utilizados na obtenção dos HDL's.

Ao modificar a concentração da solução salina de $MgCl_2$, ocorreu uma grande variação no valor do pH da suspensão contendo o precipitado, pois a reação de hidrólise da solução salina e o aumento na concentração dos cátions presente na solução contribuíram para o consumo das hidroxilas da solução precipitante e o pH final ficou abaixo de 7.

A variação na razão molar utilizada também mostrou diferenças significativas a partir dos difratogramas obtidos.

Em decorrência do grande número de parâmetros a serem estudados na otimização de um HDL e dependendo de sua aplicabilidade é necessário um grande número de experimentos e uma investigação minuciosa das rotas a serem utilizadas

na obtenção de tais produtos. Neste trabalho foi escolhido como parâmetros na obtenção das séries de amostras a concentração da solução precipitante (solução alcalina), a razão molar dos cátions, o tempo de adição da solução salina (tempo de gotejamento) e concentração das soluções contendo os cátions bi e tri-valentes.

Os baixos valores de área superficial específica obtidos estão relacionados com o método de coprecipitação a pH variável, pois o uso desse método obtém-se amostras menos ordenadas, com variação na porosidade, cristalitos pequenos. Outro fator que colaborou também na obtenção de áreas superficiais baixa foi o intervalo de temperatura utilizado para o tratamento hidrotérmico (80 e 100°C), provavelmente valores mais baixos de temperatura entre (40 - 65°C) o resultado teriam sido bem satisfatório.

O tamanho reduzido dos cristalitos e a baixa estabilidade termodinâmica dos HDL's, em baixos valores de pH, favoreceram a dissolução das amostras utilizadas na adsorção dos cátions metálicos dissolvidos em meio leve e fortemente ácido. Os resultados obtidos após a adsorção dos cátions metálicos Cu^{2+} e Pb^{2+} , foram bastante satisfatórios, ou seja, a remoção dos cátions citados foram bastante elevados, comprovando a eficiência do HDL como adsorvente, sendo o modelo de Freundlich o que se melhor se ajustou aos dados experimentais para o cobre.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXÉEV, V. 1972. *Análise quantitativa*. Livraria Lopes da Silva, Porto, 574p.
- BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J.S. 1979. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Editora Edagard Blücher Ltda, Campinas, 259p.
- BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F. 2004. Layered Double Hydroxides (LDHs). In: AUERBACH et al. (ed.) *Handbook of Layered Materials*. New York, Marcel Dekker, Inc. p.373-474.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173 – 301, 1991.
- CARJA, G., NAKAMURA, R., AIDA, T., NIIYAMA, H., 2001. Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron. *Microporous and Mesoporous Materials* 47, 275–284.
- COX, S. D.; WISE, K. J. 1995. Spheroidal Aggregate of Platy Synthetic Hydrotalcite. US Patent 5437720.
- CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. 2000. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 11, No. 1, 64 – 70.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. 1998 Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, 21(3).
- DE FERNICOLA, N. A. G. G. et al.2003. Ecotoxicologia. In: *As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia*. Coordenação: de Azevedo & Chasin, Rima Intertox.
- DE ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. 2001. Layered Double Hydroxydes: Synthesis and post-Synthesis Modification: In: *Layered Double Hydroxydes: Present and Future*, Vicent Rives editor, Nova Science Publishers, New York.
- DUAN, X.; EVANS, D. G. 2006. *Layered double hydroxides*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

EVANS, D.G. 2006. Structural Aspects .of Layered Double Hydroxides. In: D.M.P.Mingos (ed.) *Layered Double Hidroxides*. Berlin Heildeberg, Springer,234p.

FEITKNECHT, W. T. 1939. *Helv. Chim. Acta*, 21, 766.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUEHO, C. 2006. Layered Double Hydroxides. In: BERGAYA, F.THENG, B.K.G.; LAGALY, G. (ed.) *Handbook of Clay Science*. Amsterdam, Elsevier. p.1021-1095.

FORMOSO, M.L.L. 1984. Difractometria de Raios X. In: Gomes, C.B. (ed) *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo, Edgard Blücher. 288p.

GUIMARÃES, J.L. 2002. Funcionalização e Intercalação de Moléculas Orgânicas em Compostos Lamelares. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. 80p. (Dissertação de Mestrado).

INDIRA, L.; KAMATH, P. V. 1994. *J. Mater. Chem.*, 4, 1487.

KAMEDA, T.; SAITO, S.; UMETSU, Y. 2005. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetate anion: Syntesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, **47**: 20-26.

KLOPROGGE, J.T.; Frost, R.L. 2001. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Layered Double Hydroxides. In: *Layered Double Hydroxydes: Present and Future*, Vicent Rives editor, Nova Science Publishers, New York.

LÓPES-SALINAS, E.; ARCHILA, F. P. 2005. Hidrotalcitas: Precursores de Materiales Adsorbentes de Sox.<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A3-091.pdf>.

MIYATA, S. 1975. *Clays and Clay Minerals*, 23, 369.

MIYATA, S. 1983. *Clays and Clay Minerals*, 31, 305.

- MOHMEL, S.; KURZAWSKI, I.; UECKER, D.; MÜLLER, D.; GEBNER, W. 2002. The Influence of a Hydrothermal Treatment using Microwave Heating on the Crystallinity of Layered Double Hydroxides. *Cryst. Res. Technol.*, 37, 4, p. 359-369.
- MORPURGO, S.; JACONO, M. L.; PORTA, P. 1994. *J. Mater. Chem.*, 4, 197.
- OHLWEILER, O. A. 1974. *Química analítica quantitativa*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., vol. 2, Rio de Janeiro.
- REICHLE, W. T. 1986. *Solid State Ionics*, 22, 135.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. 2004. *Introdução à Química Ambiental*. Editora Bookmam, Porto Alegre.
- OGAWA, M., KAIHO, H., 2002. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir* 18, 4240–4242.
- SOUZA SANTOS, P. 1989 *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª Edição, vol. 1, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 499p.
- TOWNSEND, W. Adsorption of Metal Cations by Anion Clay Hydrotalcite. <http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/theses/2001/Pdf/W.Townsend.PDF>, 2005.
- VOGEL, A. I. 1981. *Química analítica qualitativa*. Editora Mestre Jou, São Paulo, 665p.
- YANG, R. T. 2003. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley-Interscience by John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey.
- YUN, S.K., PINNAVAIA, T.J., 1995. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcitelike layered double hydroxides. *Chemistry of Materials* 7, 348–354