



Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DO SISTEMA Mg – Al – NO₃**

CAJAZEIRAS – PB

2018

ERIKLYS DARLAN GOMES BEZERRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DO SISTEMA Mg – Al – NO₃**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade Federal de Campina Grande,
Centro de Formação de Professores para
obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Albaneide F.
Wanderley

CAJAZEIRAS – PB

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação - (CIP)
Josivan Coêlho dos Santos Vasconcelos - Bibliotecário CRB/15-764
Cajazeiras - Paraíba

B574s Bezerra, Eriklys Darlan Gomes.
Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares do sistema
Mg – Al – NO³ / Eriklys Darlan Gomes Bezerra. - Cajazeiras, 2018.
25f.: il.
Bibliografia.

Orientadora: Profa. Dra. Albaneide F. Wanderley.
Monografia (Licenciatura em Química) UFCG/CFP, 2018.

1. Química inorgânica. 2. Hidróxidos duplos lamelares. 3. Compostos de interação. 4. Hidrotalcita 5. Argilas aniônicas. I. Wanderley, Albaneide F. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Formação de Professores. IV. Título.

UFCG/CFP/BS

CDU - 546

ERIKLYS DARLAN GOMES BEZERRA

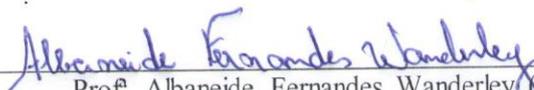
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DO SISTEMA Mg – Al – NO₃**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade Federal de Campina Grande,
Centro de Formação de Professores para
obtenção do título de Licenciado em Química.

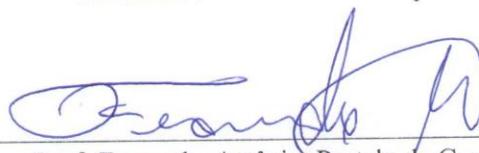
Orientadora: Prof.^a Dra. Albaneide F.
Wanderley

Aprovado em 12/03/2018

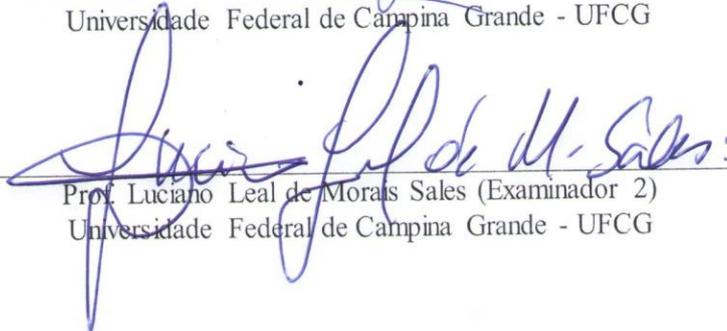
BANCA EXAMINADORA



Prof. Albaneide Fernandes Wanderley (Orientadora)
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG



Prof. Fernando Antônio Portela da Cunha (Examinador 1)
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG



Prof. Luciano Leal de Moraes Sales (Examinador 2)
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

CAJAZEIRAS – PB
2018

Agradecimentos!

A minha mãe (Maria de Fátima) e meu pai (Geraldo Gomes),
pela paciência, incentivo para com meus estudos e trabalho.

A meu irmão (Jesus), minhas irmãs (Sandra, Simone, Damiana)
por dar a poio aos meus sonhos.

A minha orientadora (Prof.^a Albaneide F. Wanderley)
por ter me guiado durante este trabalho árduo.

Ao professor Luciano Leal por ter ajudado com
as análises dos difratogramas de raios x.

Ao mestrando Francisco Gilmário por ter realizado as análises de
difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

RESUMO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são conhecidos como compostos de intercalação por permitir que entre suas lamelas uma diversidade de ânions possam ocupar. Na literatura científica são conhecidos como argilas aniônicas, correlação com as argilas catiônicas. O HDL de ocorrência natural é conhecido como hidrotalcita, mas pode ser sintetizado em laboratório a baixo custo, em variadas composições e propriedades. O objetivo deste trabalho foi produzir HDLs do sistema Mg – Al – NO₃, caracterizá-los por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR). As sínteses foram realizadas por coprecipitação a pH variável e pH constante. Na síntese com pH variável decrescente constituiu na adição dos cátions bivalentes e trivalentes (Mg²⁺ e Al³⁺) sobre uma solução de hidróxido de amônio. Já realizada a pH constante, além do gotejamento da solução dos cátions, outra solução de hidróxido de amônio foi gotejada concomitante. Os HDLs obtidos foram caracterizados por DRX e FTIR realizado no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os DRXs mostraram a formação de compostos cristalinos identificados como HDLs no qual o ânion interlamelar é o nitrato. Diferenças foram notadas com relação ao método utilizado, onde o HDL produzido a pH variável mostrou-se mais cristalino. A análise por FTIR confirmou a presença do nitrato nos materiais produzidos. Os resultados mostraram a eficiência do método utilizado, que evita a contaminação por intercalação do carbonato. As diversas possibilidades na composição química dos HDLs confere a esta classe de materiais larga faixa de aplicação.

Palavras-chaves: Hidróxidos duplos lamelares. Compostos de intercalação. Hidrotalcita. Argilas aniônicas.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	6
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
MÉTODOS DE SÍNTESE.....	9
MÉTODOS DE ANÁLISE.....	11
MATERIAIS E MÉTODOS	13
CARACTERIZAÇÃO	13
RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	15
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	17
CONSIDERAÇÕES FINAIS	20
REFRÊNCIAS	
ANEXO	

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais é uma área promissora da química que contribui com os avanços científicos e tecnológicos de outras áreas do conhecimento e da pesquisa como, por exemplo, na física, biologia, agricultura e medicina. Na catálise a busca por novos materiais é essencial, pois possibilitam a ocorrência de reações que, muitas vezes, não ocorrem naturalmente ou, quando ocorrem, são extremamente lentas.

Dentre os novos materiais os compostos lamelares ou bidimensionais possuem características peculiares como a capacidade de formar camadas ou lamelas através de ligações covalentes existentes entre seus átomos sendo, em alguns casos, eletricamente neutras e mantendo-se unidas por forças fracas do tipo van der Waals. Essa união fraca entre as lamelas possibilita a incorporação de íons, átomos ou moléculas entre elas, fenômeno conhecido como intercalação. No laboratório é possível produzir compostos lamelares onde suas camadas não são eletricamente neutras, assim, amplia-se as possibilidades de intercalação, troca iônica e outras reações interlamelares (CARDOSO; GUSHIKEM, 2005).

Para Crepaldi e Valim (1998) argilas aniônicas minerais não são encontradas facilmente, sendo as poucas encontradas associadas a formações metamórficas e outras em depósitos salinos demonstrando que não necessitam de altas pressões e temperaturas para sua formação. Assim iniciaram-se estudos para a síntese das mesmas em laboratório por volta de 1930, a partir daí inúmeros trabalhos têm sido publicados em periódicos, revistas e eventos científicos sobre síntese, caracterização e aplicação destas argilas.

A busca por novos materiais, com aplicabilidade em adsorção e catálise tem sido objeto de muitas pesquisas científicas. Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais que podem ser obtidos por síntese direta no laboratório, ou por via indireta, através da substituição dos ânions interlamelares, que, segundo Santos e Corrêa (2011) aumenta a versatilidade destes. Estes novos materiais apresentam alta capacidade de troca iônica, ampliando seu campo de aplicação, logo há uma busca crescente para ampliar o potencial de suas formulações. Para Crepaldi, Pavan e Valim (p.64, 2000) “os HDLs recebem atenção considerável devido às suas propriedades e aplicações potenciais como catalizadores, precursores de catalizadores ou suporte de ânions.” É importante dar continuidade as investigações já existentes sobre as metodologias de síntese dos HDLs e, assim, contribuir com o avanço científico-tecnológico da humanidade. Portanto os objetivos deste trabalho foram sintetizar argilas aniônicas do sistema Mg – Al – NO₃ e caracterizá-las por difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

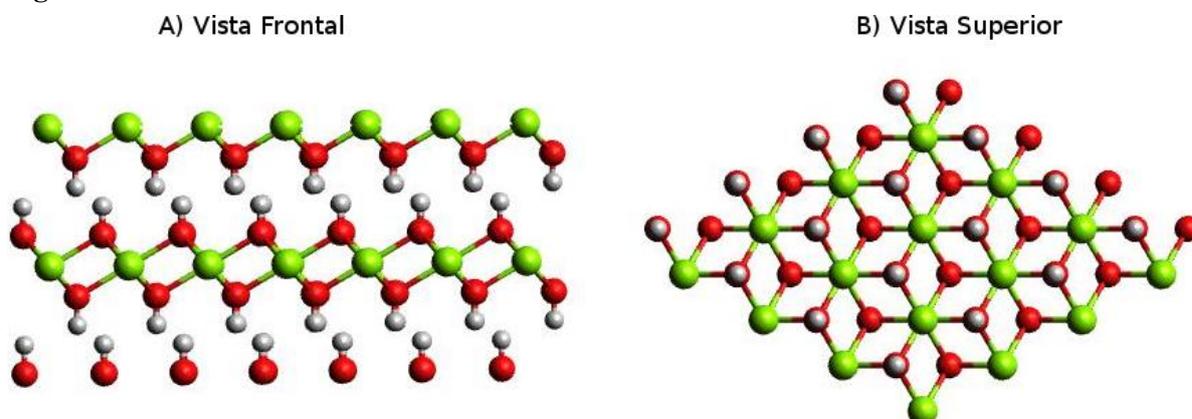
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O termo argilas aniônicas é utilizado para designar uma série de compostos conhecidos na literatura científica como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) ou compostos do tipo Hidrotalcita, cuja estrutura deriva da brucita, $Mg(OH)_2$. Esses materiais podem ter origem natural, caso mais raro, ou serem sintetizados em laboratório. É importante destacar que o termo argilas aniônicas tem origem de suas análogas, as argilas catiônicas, na qual a estrutura assemelha-se a dos HDLs, onde nestas as camadas formadas por aluminossilicatos são carregadas negativamente (CREPALDI; VALIM, 1998; SILVA et al., 2014).

Segundo Crepaldi e Valim (1998), Cunha et al. (2010) e Silva et al. (2014) apesar destes materiais não possuírem ocorrência natural elevada é possível sintetizá-los em laboratório com vasta abundância de composições químicas e, o mais importante, a síntese possui baixo custo, o que viabiliza possíveis aplicações industriais.

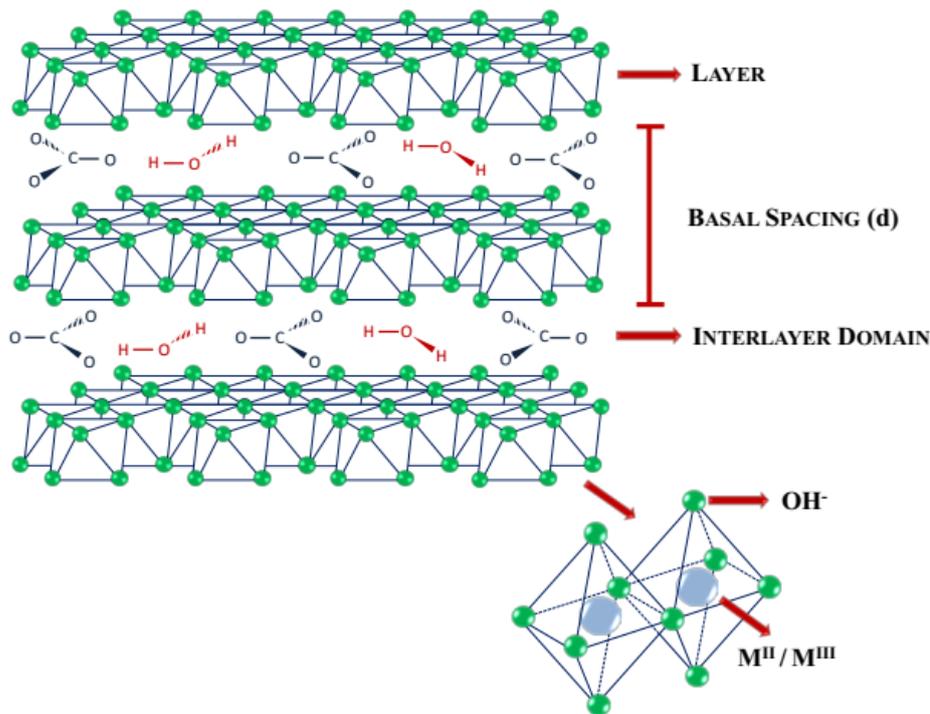
Os HDLs são estruturalmente semelhantes a brucita, Figura 1, que apresenta cátions Mg^{2+} coordenados por íons OH^- formando uma estrutura octaédrica, onde ocorre o compartilhamento de vértices adjacentes, resultando em lâminas sem carga, mantendo-se unidas por interações de hidrogênio. Quando átomos de magnésio são substituídos isomorficamente por cátions de valência III, por exemplo Al^{3+} , a lamela adquire carga positiva, necessitando assim ser estabilizada, como ilustrado na Figura 2. Essa estabilização ocorre com a intercalação de ânions e moléculas de água entre as lamelas, produzindo o empilhamento das camadas de hidróxidos duplos. A manutenção da estrutura depende da presença dos ânions interlamelares, que são pouco ordenados, no qual podem ser carbonato, sulfato, nitratos, cloreto, fluoretos, entre outros tantos (CUNHA et al., 2010).

Figura 1: Estrutura da brucita.



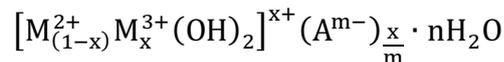
Fonte: Próprio Autor, 2018.

Figura 2: Estrutura Geral de um HDL.



Fonte: Benício et al, 2015.

Muitos autores, destacando-se Silva et al. (2014), Rebelo, Cunha, Corrêa (2012) e Olanrewaju et al. (2000), descrevem os HDLs como possuindo fórmula geral:



Onde: M^{2+} e M^{3+} são íons metálicos de valência II e III respectivamente; A^{m-} o ânion interlamelar de carga m -; x é a fração molar de M^{3+} [$x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$]; e n número de moléculas de água de hidratação.

É possível obter HDLs com amplas variedades de proporções químicas e composição variando-se a natureza dos cátions divalentes e trivalentes, sua relação e os ânions interlamelares (BENÍCIO et al., 2015). Segundo Silva et al (2014) há casos mencionados na literatura da modificação química na superfície de HDLs, assim ampliando as possibilidades de produção/aplicação. A Tabela 1 mostra possibilidades de combinações entre alguns cátions, por exemplo, zinco pode combinar com alumínio em diferentes proporções formando HDLs, no entanto, zinco não combina-se com o cobalto. A lamela pode ser formada também por combinações que envolvam mais de uma espécie de cátion M^{2+} e/ou M^{3+} .

A proporção entre os cátions metálicos (M^{2+}/M^{3+}) pode variar de 1 a 8, sendo relatado na literatura de 1 a 4, de 2 a 4, entre outras. Para HDLs sintéticos com proporções variando de 1 a 8 o valor da fração molar (x) da fórmula pode variar de $0,5 > x > 0,14$ (CREPALDI; VALIM,

1998; BENÍCIO Et al, 2015). Esta proporção determina a densidade de carga lamelar e, por consequência as propriedades como troca iônica e cristalinidade (CREPALDI; VALIM, 1998).

Tabela 1: Combinações entre cátions M^{2+} e M^{3+} que resultaram em HDLs.

M^{2+}	M^{3+}														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	•	•
Ni	•	•	•	•	•	•		•		•					
Zn	•	•	•					•							
Cu	•		•												
Co	•	•	•	•					•	•					
Mn	•		•		•			•							
Fe	•	•													
Ca	•														
Li**	•														
Cd	•														

*Tetravalente, e ** monovalente.

Fonte: Benício et al, 2015.

Quando se analisa a natureza dos ânions interlamelares percebe-se que existe uma grande quantidade deles capazes de equilibrar a carga positiva da lamela ocasionada pela substituição isomórfica de cátions M^{2+} por M^{3+} na estrutura. Segundo Crepaldi, Valim (1998) e Benício et al (2015) HDLs formam-se mais facilmente quanto maior for a capacidade do ânion em estabilizar as lamelas carregadas positivamente. Consequência desse fato é a incorporação de ânions com maior carga distribuídos em um menor raio. O quadro 1 apresenta alguns dos ânions possíveis para intercalação.

Quadro 1: Alguns ânions possíveis de serem intercalados em diversos HDLs.

Classes	Ânions representantes (alguns)
Haletos	F^- , Cl^- , Br^- , I^-
Oxo-ânions	CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...
Ânions complexos	$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(Cl)_4]^{2-}$...
Polioxo-metalatos	$V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$...
Ânions orgânicos	Alquil-sulfatos, carboxílatos, porfirinas...

Fonte: Crepaldi; Valim, 1998.

MÉTODOS DE SÍNTESE

Quando se fala em síntese de HDLs muitos fatores devem ser considerados como, por exemplo, tempo de adição das soluções, pH, temperatura, entre outros. Benício et al (2015) classifica os métodos existentes em diretos e indiretos, Quadro 2, onde o primeiro consiste na produção do material em si. O segundo pequenas modificações são realizadas em materiais antes produzidos como, por exemplo, substituição do íon interlamelar.

Dos métodos apresentados no Quadro 2, serão descritos aqueles considerados mais simples. São eles: Coprecipitação, Síntese hidrotérmica, Troca iônica simples e reconstituição do material calcinado, que por consequência podem ser reproduzidos com maior facilidade.

Quadro 2: Métodos de síntese de HDLs.

	Síntese Direta	Síntese Indireta
I	Coprecipitação	Troca iônica simples
II	Sal-óxido	Reconstituição do material calcinado
III	Síntese hidrotérmica	Troca de ânions usando dupla fase
IV	Hidrolise induzida	-
V	Sol-gel	-
VI	Preparação eletroquímica	-

Fonte: Benício et al, 2015.

A coprecipitação pode ser realizada a pH variável, crescente ou decrescente e pH constante. Quando a síntese é realizada a pH variável é adicionada uma solução dos cátions a precipitar, em uma solução de base contendo o ânion a ser intercalado. O pH da solução decresce conforme adiciona-se a solução dos íons M^{2+} e M^{3+} . Para obter bons resultados é necessário preparar soluções de concentrações variando entre 0,1 e 3,5 molL⁻¹, controlar a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, mantendo uma agitação vigorosa, verificar o pH final e, além disso manter o controle da temperatura, que, na maioria dos casos, é ambiente (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; CUNHA; CORRÊA, 2011; CREPALDI; VALIM, 1998; BENICIO et al., 2015).

Quando se realiza a precipitação simultânea a pH variável crescente, adiciona-se a solução da base com o ânion a intercalar na solução, contendo os cátions bi e trivalentes, observando as condições de reação. Elas devem ser semelhantes a coprecipitação a pH decrescente. Benicio et al (2015) diz que dificilmente obtém-se HDLs cristalinos com esse método.

Dos métodos de coprecipitação obtém-se resultados satisfatórios quando o pH é mantido constante. Para isso é necessário adicionar ao mesmo tempo a solução contendo a base e a solução contendo os cátions que formaram as lamelas dos HDLs. Segundo Crepaldi e Valim (1998) é necessário utilizar equipamentos que permitam o controle rígido do pH durante a síntese, sendo esta uma desvantagem, porém, este apresenta um benefício, a obtenção de produtos com maior homogeneidade. Alguns autores não controlam com tanta rigidez o pH, apenas o mantêm em uma faixa de pH constante (SILVA et al, 2014).

A síntese hidrotérmica, segundo Crepaldi e Valim (1998) e Benício et al (2015), consiste na utilização de suspensões dos cátions na forma de óxidos e/ou hidróxidos. Sobre estes adiciona-se uma solução ácida, onde a base conjugada se pretende intercalar, sendo realizada a

altas pressões e temperaturas. O procedimento adotado por Ogawa e Asai (2000) para a síntese de um HDL de Mg^{2+}/Al^{3+} intercalado com ácido desoxicólico foi: misturar suspensões dos hidróxidos de magnésio e alumínio, e sobre estes o ácido desoxicólico com agitação vigorosa; transferência da mistura para um autoclave revestido de teflon e aquecida a $150^{\circ}C$ durante um dia.

Para a realização da síntese indireta necessita-se que o HDL seja produzido previamente pela via direta. Assim, na troca iônica simples faz-se uso de uma de suas propriedades, a mobilidade dos ânions presentes entre as lamelas. Ao adicioná-lo a uma solução concentrada contendo o ânion a ser intercalado ocorre a permutação, ou seja, o ânion que ocupava o espaço interlamelar sai e dá espaço ao ânion presente na solução concentrada do mesmo, produzindo assim um novo material. É importante salientar que o novo ânion a ocupar o espaço interlamelar deve possuir maior capacidade de estabilização da lamela (SILVA et al, 2014; BENÍCIO et al, 2015; CREPALDI; VALIM, 1998; SANTOS; CORRÊA, 2011).

Uma rota interessante de síntese indireta envolve a calcinação de HDLs cujo o ânion de compensação de carga é o carbonato, pois este, possui temperaturas de decomposição inferior a necessária para decompor outros ânions. Além disso o gás resultante não é oxidante, como no caso do Cl_2 e do NO_2 , resultado da decomposição de cloreto e nitrato, respectivamente. Outro fator a ser considerado é a temperatura de calcinação que deve ser o suficiente para decompor o íon interlamelar, porém deve decompor limitadamente as lamelas, formando assim óxido-hidróxido duplos, que em contato com uma solução contendo o íon a ser intercalado deve hidrolisar regenerando o HDL com o novo ânion interlamelar (RODRIGUES, 2007; BENÍCIO et al, 2015).

MÉTODOS DE ANÁLISE

Dentre os métodos de análise destacados na literatura para HDLs, os que são mais amplamente utilizados é a Difração de Raios X no pó, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica.

A difratometria de raios X consiste na determinação da estrutura cristalina do material, bem como a medida das distâncias das linhas base ou, mais especificamente, dos planos reticulares. A radiação ao incidir sobre o material reflete quando atinge planos com orientação adequada. Ocorre que esta radiação não percorre sempre o mesmo caminho, podendo ser identificado a cristalinidade. Quando o valor do comprimento de onda coincidir com a distância intercama do cristal, que corresponde ao valor de d na equação de Bragg, Equação 1 (Eq. 1), obtém-se uma interferência construtiva e, assim, o máximo de difração. Willian Bragg

estabeleceu uma relação matemática que permite calcular o valor de d , dependente do ângulo de incidência θ (RODRIGUES, p. 41, 2007).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 1}$$

Onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio X, d é a distância entre as camadas. Para HDLs a identificação do material formado deve ser fornecida por comparação com difratogramas existentes na literatura (BENÍCIO et al., 2015; RODRIGUES, 2007).

A Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) é uma técnica de identificação molecular que baseia-se na propriedade que algumas moléculas possuem de interagir (absorver) com a radiação eletromagnética nessa região (faixa que compreende 0,78 a 2,5 μm). Quando ela é absorvida pela amostra causa aumento na vibração e rotação molecular, devida a conversão de energia eletromagnética em energia vibracional e rotacional, que resulta em um espectro de vibração-rotação mostrando-se na forma de uma série de bandas. As bandas, identificadas no espectro, são apresentadas em número de onda ($1/\lambda$) e intensidade, sendo expressa em transmitância (T) ou absorvância (A), onde $A = \log_{10} 1/T$ (RODRIGUES, 2007).

Segundo Benício et al (2015) o comportamento térmico de um HDL apresenta, na maioria das vezes, dois estágios principais, denominado por ele de transição. O primeiro ocorre na faixa da temperatura ambiente acerca de 200°C resultado da perda de água, sendo este endotérmico. O segundo, na faixa de 200 a 800°C, causado pela perda de hidroxilas que participam da estrutura lamelar e do íon interlamelar. A decomposição do hidróxido é sempre endotérmica, já a perda do ânion interlamelar pode ser endotérmico, para os inorgânicos, e exotérmicos, para os orgânicos. As fases de decomposição de um HDL sofrem variações a depender do sistema estudado. Os estágios principais apresentam quatro momentos distintos de decomposição, sendo: perda de água adsorvida a superfície e presente no espaço interlamelar; decomposição de parte das hidroxilas com formação óxidos-hidróxidos mistos e perda do ânion interlamelar. No último momento ocorre a decomposição das hidroxilas restantes formando óxido duplo com colapso da estrutura lamelar (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; YANG et al, 2002). As etapas estão descritas no Quadro 3.

Quadro 3: Etapas da decomposição da Hidrotalcita.

Temperatura (°C)	Espécies decompostas/perdidas por evaporação
T.A.* até 200	Perda de água adsorvida e de hidratação.
De 200 até 450	Decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado; formação de óxido-hidróxido.
De 450 até 600	Decomposição das hidroxilas residuais com formação dos óxidos duplos e colapso da estrutura lamelar.
Acima de 600	Colapso total da estrutura sem a possibilidade de regeneração.

Fonte: Adaptado de Yang et al, 2002.

MATERIAIS E METÓDOS

A preparação dos Hidróxidos Duplos Lamelares do sistema Mg-Al-NO₃ foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável (decrecente) e pH constante, onde o primeiro, consiste na adição da solução contendo os sais dos cátions que formam as lamelas em uma solução de pH alcalino (SANTOS et al, 2011). Para a síntese a pH constante adotou-se a metodologia descrita por Crepaldi, Pavan e Valim (2000), no qual gotejou-se a solução contendo os cátions bi e trivalentes sobre uma solução que possuía o ânion a intercalar concomitante a adição da solução básica buscando-se manter o pH a níveis constantes. Para isso controlou-se a velocidade de gotejamento da base.

Foram realizada duas sínteses, uma à pH variável e a outra à pH constante, com a razão molar Mg²⁺/Al³⁺ 3:1 e tempo de gotejamento das soluções aproximadamente 2 h. Os HDLs foram designados respectivamente como: HDL1 e HDL2. Para a preparação dos HDLs, utilizou-se soluções de nitrato de magnésio hexahidratado, 0,5 molL⁻¹, da marca QEEL P.A.; nitrato de alumínio nonahidratado, 0,5 molL⁻¹, da marca VETEC P.A.; e hidróxido de amônio, da marca DINÂMICA P.A. A tabela 2 apresenta os valores de pH para as sínteses realizadas.

Tabela 2: Valores de pH para as três sínteses

Experimento	Material produzido	pH*
1	HDL1	7
2	HDL2	10

*Final para o experimento 1 e constata para o 2.

Fonte: Próprio Autor, 2018.

Como agente precipitante utilizou-se o hidróxido de amônio pois, segundo Olanrewaju et al (2000), o íon amônio complexa com o íon carbonato mantendo-o em solução e assim prevenindo a formação de HDLs intercalado com carbonato, neste caso facilitando a síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares intercalado com nitrato.

Os materiais obtidos foram filtrados e secos em estufa a 80°C por aproximadamente 8h, onde, posteriormente, foram preparados e enviados para as análises de Difração de Raios X e Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).

CARACTERIZAÇÃO

As amostras sólidas foram analisadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, localizada na Cidade Universitária, campus 1, rua Castelo Branco, João Pessoa, Paraíba.

Os produtos foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) filtrada com níquel, 40 Kv e 30 mA, em um aparelho difractométrico Shimadzu modelo XRD-600, variando θ de 1,5 a 80° a uma velocidade de varredura de $0,67^\circ \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente.

Os espectros na região do infravermelho das amostras foram obtidas utilizando as pastilhas de KBr na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , usando um espectrofotômetro da série Bomem MB.

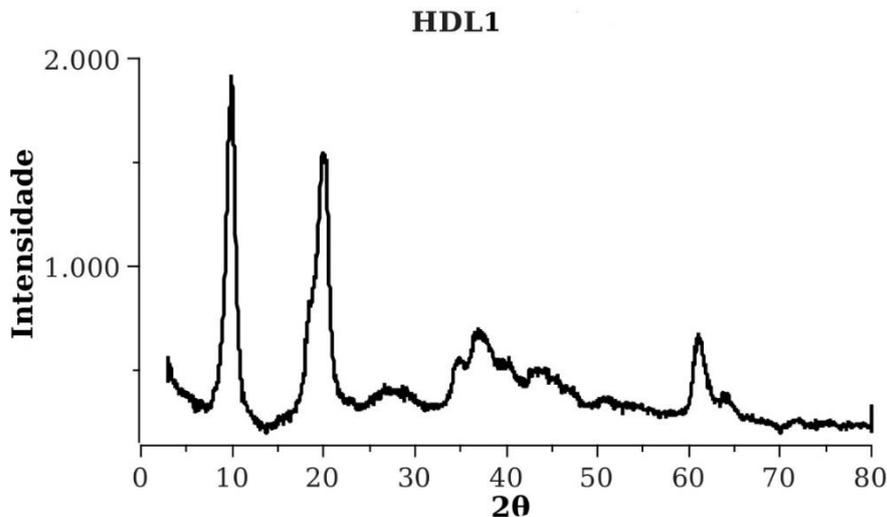
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os hidróxidos duplos lamelares formados apresentaram coloração branca e aparência gelatinosa. Após a secagem e triturados com ajuda de um pistilo e almofariz, desagregaram-se em pós finos.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas para os HDLs sintetizados com pH variável e com pH constante, respectivamente, sendo caracterizados como materiais lamelares. Como mostra a Figura 3, para o sólido HDL1, foram identificados os planos [003] e [006], em valores de 2θ , $10,0^\circ$ e 20° , respectivamente. Estes picos apresentaram melhores intensidades e boa definição em relação aos demais. Observa-se para este sólido os planos [009] e [110], em 2θ , $36,9^\circ$ e $61,0^\circ$, respectivamente, apresentaram-se menos nítidos e mais assimétricos, resultado da baixa organização lamelar do material. Estes picos foram identificados de acordo com a carta JCPDS 89-0460, referente ao Hidróxido de Magnésio Alumínio Carbonatado em estado hidratado.

Figura 3: Difração de Raios X para o HDL produzido a pH variável

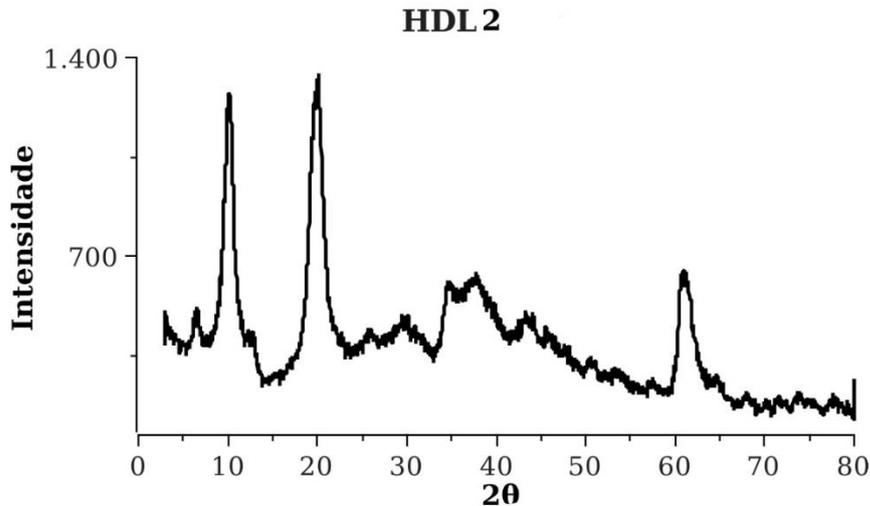


Fonte: Próprio Autor, 2018.

De acordo com Reis (2009, p.43) quando ânions diferentes do carbonato estão intercalados ao material, a facilidade de erros na indentificação cresce, pois há poucos estudos de DRX em monocristal para ânions que são diferentes do carbonato. Desta forma somente é possível identificá-los por comparação com trabalhos disponíveis na literatura ou, quando o ânion apresenta tamanho similar ao carbonato, fazendo-o por analogia. No difratograma da Figura 4, referente ao sólido denominado HDL2, foram identificados também os planos [003],

[006], [009] e [110], em valores de 2θ , $10,1^\circ$, $20,3^\circ$, $37,5^\circ$ e $61,2^\circ$, respectivamente. Assim como na argila HDL1, o sólido HDL2 apresentou os dois primeiros conjuntos de planos bem definidos e nítidos e os dois últimos assimétricos. Ao ser observada a intensidade dos picos nos DRX, Figuras 3 e 4, observa-se que o HDL2 tem menor cristalinidade. Isso ocorre devido a formação de número menor de lamelas, bem como sua baixa organização.

Figura 4: Difração de Raios X para o HDL produzido a pH constante.



Fonte: Próprio Autor, 2018.

Segundo Benício et al (2015), Cepaldi, Pavan e Valin (2000) sínteses conduzidas a pH variável, seja ela decrescente ou crescente, produz bons resultados, no entanto quando conduzida a pH constante, os resultados obtidos são mais interessantes, pois, no geral obtém materiais com boa pureza de fase e cristalinidade, permitindo ainda o controle sobre o tamanho da partícula obtida. Nos resultados apresentados, na Figura 3 e Figura 4, não é possível notar diferenças apreciáveis nos padrões de difração de raios X, logo parece que a manutenção do pH não teve influência na cristalinidade do material obtido.

O trabalho desenvolvido por Chagas et al (2012) constata que a presença de outras fases cristalinas, comprometem o padrão de difração de raios x, pois promovem o alargamento dos picos correlacionados a estrutura lamelar. As HDLs em estudo apresentaram uma fase com simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial $R3m$, que caracteriza a hidrotalcita e seus derivados, e a fase baierita de simetria monoclinica e grupo espacial $C2/m$, como pode ser confirmado ao comparar os difratogramas a carta JCPDS 77-0250 anexa correspondente a baierita, justificando, dentre outros fatores, o alargamento dos picos nos difratogramas referentes aos sólidos HDL1 e HDL2.

A Tabela 3 mostra os valores calculados do espaçamento basal e os parâmetros de cela a partir da Difração de Raios X e pela carta JCPDS 89-0460. O espaçamento basal d foi determinado a partir da Equação 1, estando de acordo com os disponíveis na literatura, 8,22 Å (SILVA et al, 2014) e 8,4 Å (OLANREWAJU et al, 2000). O valor do espaçamento basal é determinado pelo tipo de ânion que ocupa o espaço interlamelar, pois ânions diferentes apresentam propriedades e características próprias como a capacidade de estabilizar a lamela e forma como organiza-se no espaço interlamelar (CARDOSO, 2006).

Tabela 3: pH e parâmetros de cela pra os HDLs produzidos.

Material produzido	pH	Parâmetros de cela (Å)		Espaçamento basal (d) (Å)	
		$a = b$	c	[003]	[006]
HDL1	7	3,05	26,61	8,87	4,53
HDL2	10	3,05	26,22	8,74	4,47

Fonte: Próprio Autor, 2018.

O íon nitrato, segundo Silva et al (2014), possui, ao longo do seu maior eixo N – O, um diâmetro de 4,80 Å, assim os valores dos espaçamentos basais sugerem que ocorra uma organização paralela as lamelas. A capacidade de estabilização lamelar exerce influência sobre a quantidade de íons neste espaço. Uma série de íons inorgânicos foram organizados por ordem decrescente de estabilização interlamelar. Em concordância com esta série constata-se que o nitrato não possui capacidade de estabilizar a estrutura dos HDLs tão bem como o carbonato, sendo necessário uma maior quantidade de nitrato ocasionando uma maior repulsão entre as cargas, tendo como consequência destes fatos a elevação da distância interlamelar (CARDOSO, 2006). O resultado sobre o padrão de difração de raios X é o deslocamento dos picos basais para valores de 2θ menores, como pode-se confirmar a partir do aumento da distância interlamelar e ao comparar os difratogramas das Figuras 3 e 4 com os valores da carta JCPDS 89-0460, em anexo.

Ordem de estabilização interlamelar para alguns íons inorgânicos (SANTOS; CORRÊA, 2011)

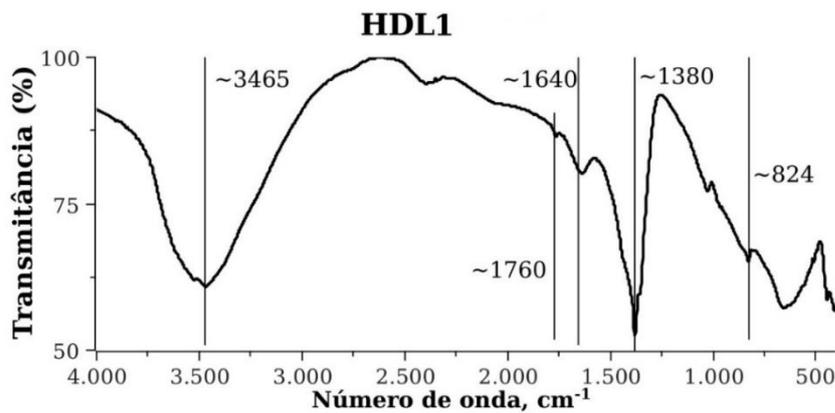


ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise dos Espectros de Infravermelho (FTIR), Figuras 5 e 6, mostraram a presença de uma banda forte e larga na região de ~ 3440 proveniente do estiramento assimétrico das hidroxilas coordenadas aos íons metálicos e das moléculas de água interlamelares (CHAGAS et al, 2012). Segundo Stuart (2004) em materiais inorgânicos hidratados bandas devido ao

estiramento e deformação angular das ligações OH são observadas nas regiões de 3200 – 3800 cm^{-1} e 1600 – 1700 cm^{-1} , respectivamente. Outra banda, de menor intensidade, pode ser visualizada em $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ para o sólido sintetizado a pH variável, disposto na Figura 5, e em $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ para o produto obtido a pH constante, Figura 6. Esta banda é atribuída a deformação angular da água adsorvida ou intercalada (SANTOS; CORRÊA, 2011; REBELO; CUNHA; CORRÊA, 2012).

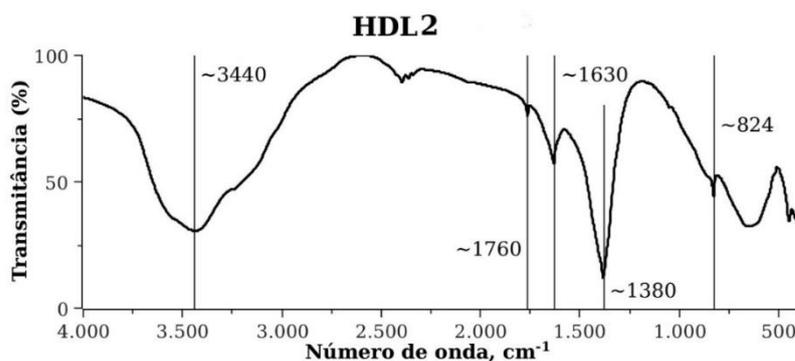
Figura 5: FTIR do HDL produzido a pH variável.



Fonte: Próprio Autor, 2018.

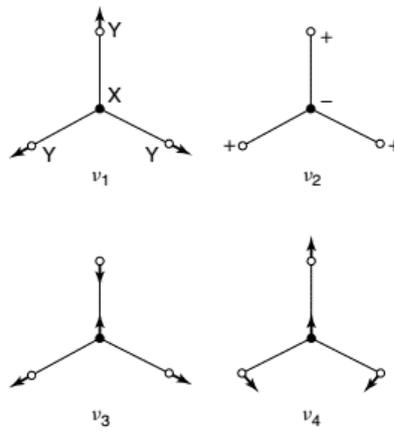
Para os produtos HDL1, Figura 5, e HDL2 Figura 6, a presença de banda indicativa do íon nitrato com estiramentos simétricos ν_3 , Figura 7, pode ser visualizada na região de 1380 cm^{-1} , com a presença de um pequeno ombro em 1354 cm^{-1} provavelmente associado a contaminação por carbonato. Porém para o sólido sintetizado a pH constante, HDL2 não é possível perceber a presença desta banda, indicando que a formação de um HDL livre de carbonato. As bandas situadas em 824 e 1760 cm^{-1} caracteriza o íon nitrato em uma simetria mais baixa, sendo esta última mais intensa no HDL2. As absorções na região de 700 a 450 cm^{-1} são associadas aos movimentos de estiramento metal-oxigênio e dobramento oxigênio-metal-oxigênio (SILVA et al, 2014).

Figura 6: FTIR do HDL produzido a pH constante.



Fonte: Próprio Autor, 2018.

Figura 7: Modos de vibrações normais para moléculas planares com 4 átomos.



Fonte: Stuart, 2004.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos de sínteses utilizados neste trabalho mostraram-se eficientes para a formação de HDLs do sistema. As análises por Difração de Raios X e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) evidenciaram que os materiais produzidos são Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), confirmando a presença do íon nitrato (NO_3^-) como ânion interlamelar.

Os resultados mostraram a eficiência do método utilizado, no qual, o agente precipitante é o hidróxido de amônio, evitando a intercalação do carbonato, que apresenta maior facilidade na ocupação do espaço interlamelar. Segundo Olanrewaju (2000), o ânion carbonato complexa com o cátion amônio que o mantém em solução, desta forma evita-se a utilização de um mecanismo para isolar as soluções da atmosfera durante a preparação do HDL, levando a um método de síntese relativamente simples e de baixo custo.

As inúmeras possibilidades na composição química dos HDLs, por meio de controle das condições de reação e diversidade de cátions estruturais e ânions de compensação, confere a esta classe de materiais larga faixa de aplicação. A busca por rotas de sínteses que resultem em estruturas cristalinas de HDLs possibilitou a oportunidade de compreender as diversas técnicas de caracterização de sólidos e vislumbrar a produção de novos materiais com alto potencial de aplicabilidade.

REFERÊNCIAS

- BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1-13, 2015.
- CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. 178 f. Tese (Doutorado em química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- CARDOSO, W. da S.; GUSHIKEM, Y. Preparação de compostos lamelares: síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 723-726, 2005.
- CHAGAS, L. H. et al. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112 – 1117, 2012.
- CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. 2008. 189 f. Tese (Doutorado em química orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2008.
- CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64-70, 2000.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.
- CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 85-93, 2011.
- CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.
- DA SILVA, V. et al. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Rev. Bras. Ciências do Solo**, v. 38, p. 272-277, 2014.
- OGAWA, M.; ASAI, S. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide – deoxycholate intercalation compounds. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 11, p. 3253-3255, 2000.
- OLANREWAJU, J. et al. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 45, n. 6, p. 307-310, 2000.
- REBELO, M. M.; CUNHA, M. V. P. de O.; CORRÊA, J. A. M. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 883-888, 2012.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007.

SANTOS, S. S. dos. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₂: Propriedades morfológicas, estruturas e comportamento térmico**. 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado em geoquímica e petrologia) – Instituto de geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 2009.

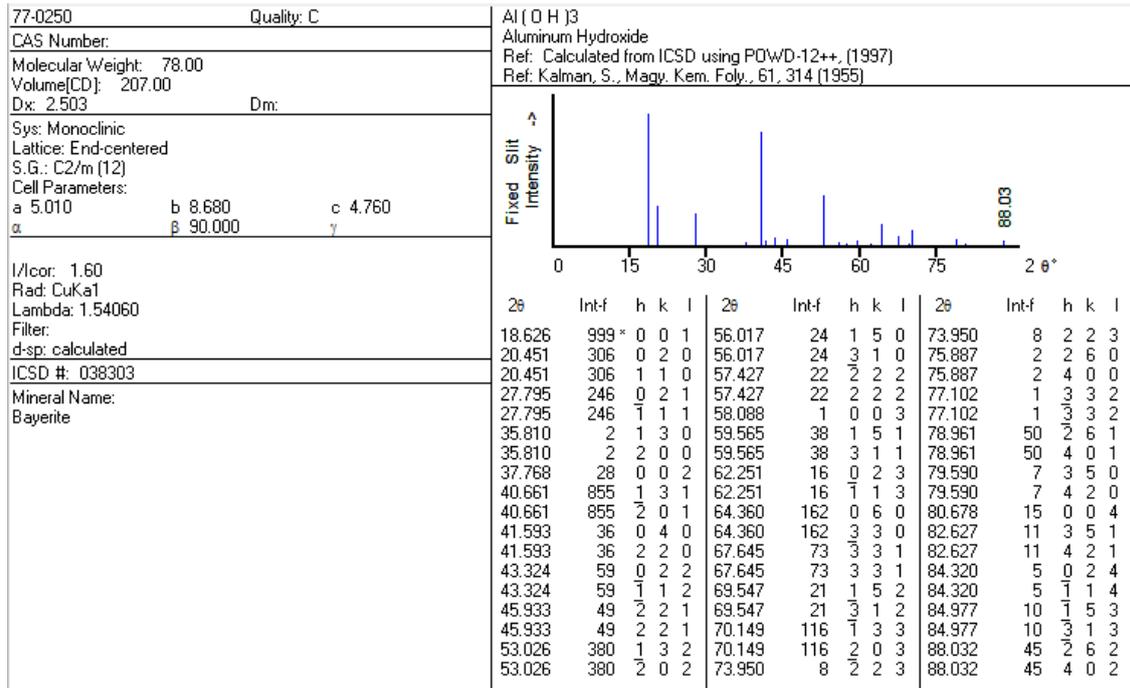
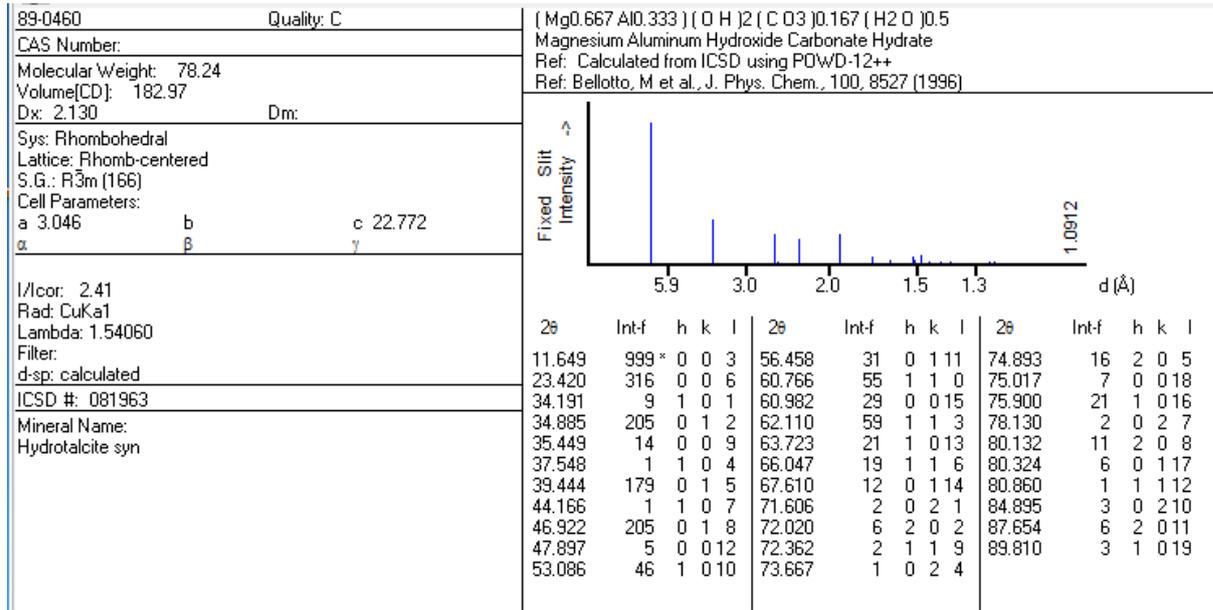
SANTOS, S. S. dos; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 274-280, 2011.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley and Sons, 2004, 203p.

YANG, W. et al. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 15, p. 2945–2953, 2002.

ANEXO

Anexo 1: Cartas JCPDS 89-0460 e 77-0250



Anexo 2: Comprovante de Submissão de Trabalho a evento de cunho científico.

Centro de Tecnologia da UFPI
Teresina-PI

**4ª REUNIÃO SOBRE
ARGILAS APLICADAS**
E I CICLO DE MINICURSOS EM MATERIAIS

18 a 20 de abril
de 2018

Ficha de Inscrição:

4ª Reunião sobre Argilas Aplicadas

Autores:

Eriklys Darlan G. Bezerra, Albaneide Fernandes Wanderley, Luciano Leal de M. Sales, Francisco Gilmário Nunes Filho

Título do trabalho:

Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, p

Resumo de Submissão do trabalho:
O texto não deve ultrapassar uma página.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são conhecidos como compostos de intercalação por permitir que entre suas estruturas bidimensionais, as lamelas, uma diversidade de ânions possam ocupar. Na literatura científica são também conhecidos como argilas aniônicas, correlação com as argilas catiônicas que abrigam entre suas lamelas cátions. O HDL de ocorrência natural é conhecido como hidrotalcita, hidróxido de magnésio alumínio intercalado com carbonato. Podem ser sintetizados em laboratório a baixo custo, em variadas composições e propriedades. Vários trabalhos vem sendo publicados na literatura sobre síntese, propriedades e aplicações destes materiais lamelares. Tem sido discutido metodologias que possam otimizar a obtenção com maior pureza e cristalinidade. O objetivo deste trabalho foi produzir HDLs do sistema Mg - Al - NO₃, caracterizá-los por Difração de Raios x e Espectroscopia na região do Infravermelho médio (FTIR). As sínteses foram realizadas por coprecipitação a pH variável e pH constante. Na síntese com pH variável decrescente constituiu na adição dos cátions bivalentes e trivalentes (Mg²⁺ e Al³⁺) sobre uma solução de hidróxido de amônio. Já a realizada a pH constante, além do gotejamento da solução dos cátions, outra solução da base foi gotejada simultaneamente. Como agente precipitante, utilizou-se hidróxido de amônio, pois este complexa com os ânions carbonatos presentes na solução devido a dissolução do CO₂ atmosférico. Os HDLs obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X e Espectroscopia na região do Infravermelho no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal paraiba (UFPB). As Difrações de Raios X mostraram a formação de compostos cristalinos identificados como HDLs, no qual o ânion interlamelar é o nitrato. Diferenças foram notadas com relação ao método utilizado, onde o HDL produzido a pH variável mostrou-se mais cristalino. A análise por FTIR confirmou a presença do nitrato nos materiais produzidos. Os resultados mostraram a eficiência do método utilizado, que evita a contaminação por intercalação do carbonato. As diversas possibilidades na composição química dos HDLs confere a esta classe de materiais larga faixa de aplicação.

Palavras-Chave:

calação. Hidrotalcita. Argilas aniônicas.

Nunca envie senhas pelo Formulários Google.

Este conteúdo não foi criado nem aprovado pelo Google. Denunciar abuso - Termos de Serviço - Termos Adicionais

Google Formulários

Centro de Tecnologia da UFPI
Teresina-PI

4ª REUNIÃO SOBRE ARGILAS APLICADAS

E O CICLO DE MINICURSOS EM MATERIAIS

18 a 20 de abril
de 2018

Ficha de Inscrição:

Caro participante,

Seu pedido de inscrição foi enviada com sucesso. Caso tenha submetido trabalho para este evento científico, aguarde a análise da comissão. Por favor, envie seu comprovante de transferência/dépósito para confirmar sua inscrição para o email ivargila@gmail.com.

Agradecemos sua participação.

[Edite a sua resposta](#)

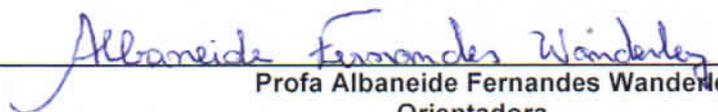
Este formulário foi criado com o Formulários Google. [Criar seu próprio formulário](#)

Google Formulários

DECLARAÇÃO DE REVISÃO

Declaro para fins de comprovação, que o trabalho de conclusão de curso do aluno **ERIKLYS DARLAN GOMES BEZERRA**, intitulado **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO SISTEMA Mg – Al – NO₃**, foi por mim revisado sob o aspecto técnico e inclusão das considerações pertinentes, sugeridas pela banca examinadora.

Cajazeiras, 20 de março de 2018



Profa Albaneide Fernandes Wanderley
Orientadora
Professora/UFCG