

INFLUÊNCIA DO pH NA SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES BASEADOS EM Mg/Al

Daiza B. Nogueira^{1*}, Jhonny O. Huertas², Vitor Ramos³, Cristiane Assumpção Henriques¹

1 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Maracanã, Rio de Janeiro, RJ.

2 - Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, Rio de Janeiro, RJ.

3 - Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NanoFab), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ.

daizabnogueira@gmail.com

RESUMO

O objetivo do trabalho foi estudar a influência do pH de síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) do tipo hidrotalcitas baseados em Mg e Al nas suas características físico-químicas. Três amostras foram preparadas pelo método de coprecipitação em três condições de pH constante: 7,0; 9,0 e 11. As propriedades físico-químicas das amostras foram determinadas usando as técnicas de Difração de raios-X, Fisissorção de N₂, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Termogravimétrica. Todas as amostras apresentaram picos de difração característicos da fase hidrotalcita. O aumento do pH na síntese produziu difratogramas com picos mais intensos e estreitos, indicando que houve a formação de estruturas mais cristalinas e com tamanhos de cristalito maiores. A microscopia mostrou que todas as amostras estavam formadas por aglomerados de partículas com formatos lamelares. Contudo, partículas menores e com formato lamelar irregular, foram encontradas em amostras sintetizadas em pH menores. Todas as amostras apresentaram duas etapas de perda de massa características da perda de água interlamelar e dos processos de desidroxilação e descarbonatação. O pH de síntese não produziu importantes diferenças nas propriedades texturais das amostras. Os mesoporos encontrados foram atribuídos aos espaços entre as partículas aglomeradas. A espectroscopia de infravermelho confirmou bandas correspondentes à vibração dos íons carbonato na interlamela. Conclui-se que os pH's usados na síntese dos HDLs não influenciaram na fase cristalina formada e sim na sua cristalinidade. A amostra sintetizada em pH 7,0 mostrou uma morfologia regular mais definida.

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar, Hidrotalcita, pH, coprecipitação.

INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) têm aplicabilidade nas áreas catalítica, ambiental, medicinal, biológica e agricultura. Isto por apresentarem diversas propriedades importantes tais como a capacidade de troca aniônica⁽¹⁾. Estes materiais, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo.

Os HDLs são estruturas neutras lamelares formadas por camadas com estrutura do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Nestas camadas, o cátion de Mg está rodeado octaédricamente por seis oxigênios sob a forma de íons hidróxido. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas formando lamelas ou camadas bidimensionais infinitas e eletricamente neutras, empilhadas face a face e mantidas unidas por ligações de hidrogênio⁽²⁾. Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, porém com estrutura similar à lamela da brucita.

A fim de neutralizar a carga das lamelas são necessários ânions interlamelares que podem ser: OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ânions complexos, dentre outros. Dependendo do pH, estes ânions influenciam na estabilização da estrutura das lamelas do HDL, em especial nas sínteses por coprecipitação. É possível ter apenas um tipo de ânion no domínio interlamelar e à medida em que se altera o pH de síntese ocorre a intercalação deste ânion com outro, como a hidroxila⁽³⁾. Assim, o presente estudo busca entender a influência do pH da síntese (7, 9 e 11) e investigar como ele é capaz de afetar a estrutura e as características físico-químicas da fase hidrotalcita baseada em Mg e Al.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das amostras:

Sintetizou-se três amostras pelo método de coprecipitação através da mistura de duas soluções simultaneamente. A primeira, composta de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($0,3750 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,1250 \text{ mol L}^{-1}$) e a segunda solução contendo Na_2CO_3 ($0,91 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($1,86 \text{ mol L}^{-1}$). As soluções foram adicionadas por gotejamento em um béquer contendo 200 mL de água destilada à temperatura de 70°C e sob intensa agitação. O sólido formado foi envelhecido por 1 h à mesma temperatura da síntese. Por fim, o precipitado foi lavado com água deionizada e secado a 80°C por 12 h. Mantendo-se fixa a razão molar Mg/Al em 3/1, variou-se o pH de síntese em 7, 9 e 11. As amostras foram codificadas como HDL-7,0, HDL-9,0 e HDL-11,0, onde os números representaram o pH da síntese.

Caracterização:

Caracterizou-se as amostras por: difração de raios-X (DRX), num difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II, empregando-se tensão de 30 kV, corrente 15 mA e radiação de $\text{CuK}\alpha$; por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio de alta resolução MEV-FEG da JEOL; por termogravimetria e sua derivada, no equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, Universal V4.7A TA Instruments. As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Perkin Elmer Frontier, dotado de acessório para medidas por reflectância total atenuada (ATR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são encontrados os difratogramas que apresentam os picos relativos à fase hidrotalcita obtidos em todas as amostras variando o pH nos valores 7, 9 e 11 e mantendo-se constante a razão Mg/Al em 3/1. Observou-se que as amostras apresentaram picos correspondentes aos planos (003), (006), (009), (015) e (018). Além disso, quanto maior o valor de pH mais intensos e estreitos foram os picos obtidos, indicando que houve um aumento na cristalinidade das amostras sintetizadas em pH maiores.

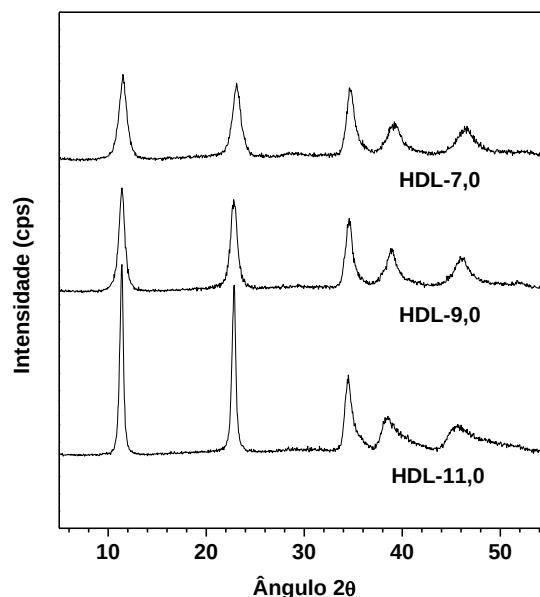


Figura 1: Difratomogramas dos HDLs sintetizados em diferentes pH.

Com base nas informações extraídas dos difratogramas, foi possível construir a Tabela 1 contendo as informações sobre o diâmetro do cristalito e o espaçamento basal. Observa-se que o espaçamento basal de todas as amostras sintetizadas esteve em torno de 7,6 Å, significando que a interlamela foi baseada em íons carbonato⁽²⁾. Porém, este parâmetro aumentou com o aumento do pH da síntese, indicando mais quantidade de carbonato na interlamela. Em relação ao diâmetro do cristalito, verificou-se que quanto maior o diâmetro do cristalito, maior a cristalinidade e esta é caracterizada pelos picos mais finos e intensos⁽⁴⁾, conforme a amostra HDL-11,0.

Tabela 1: Dados estruturais das amostras de HDL.

Amostra	Diâmetro do cristalito (nm)	Espaçamento basal (Å)
HDL-7,0	8,2	7,69
HDL-9,0	7,5	7,76
HDL-11,0	17,7	7,78

A Figura 2 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas na mesma magnificação (50.000 vezes). Verificou-se que a morfologia das amostras é composta por folhas largas com formato irregular nas amostras HDL-9 e HDL-7. No caso da amostra HDL-11, é possível verificar que a amostra possui partículas menores com morfologia mais regular e formato hexagonal demonstrando a formação de material de alta cristalinidade⁽⁵⁾.

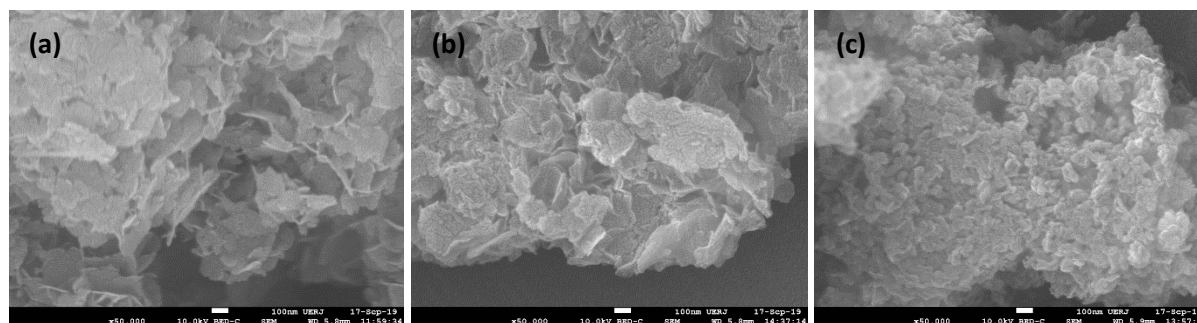


Figura 2: Micrografias das amostras: (a) HDL-7,0, (b) HDL-9,0 e (c) HDL-11.

A Figura 3 contém os resultados da análise termogravimétrica ATG das amostras sintetizadas, nos quais foi possível verificar duas perdas de massa. Segundo a literatura, a primeira é devida a eliminação das moléculas de água e a segunda, ocorre em altas temperaturas, e é atribuída às perdas dos grupos hidroxila das camadas da brucita e dos ânions interlamelares de carbonato⁽²⁾. Observa-se que as duas etapas foram bem definidas na amostra HDL-11,0 comparadas com as outras amostras. Além disso, é importante ressaltar que, conforme mencionado nas análises de DRX, a amostra HDL-11,0 teve maior cristalinidade. Podendo ser explicado de acordo com o diâmetro dos cristalitos. Assim, a maior cristalinidade causa melhor ordenamento dos ânions interlamelares, permitindo maiores perdas de massa e picos mais intensos e mais bem definidos⁽⁶⁾. Na segunda etapa de decomposição das amostras HDL-7,0 e HDL-9,0 houve a presença de “ombro” em menor temperatura. De acordo com o gráfico correspondente à derivada da ATG, este fato pode ser devido a desidroxilação se sobrepondo principalmente ao processo de descarbonatação entre 200 a 400°C⁽⁶⁾.

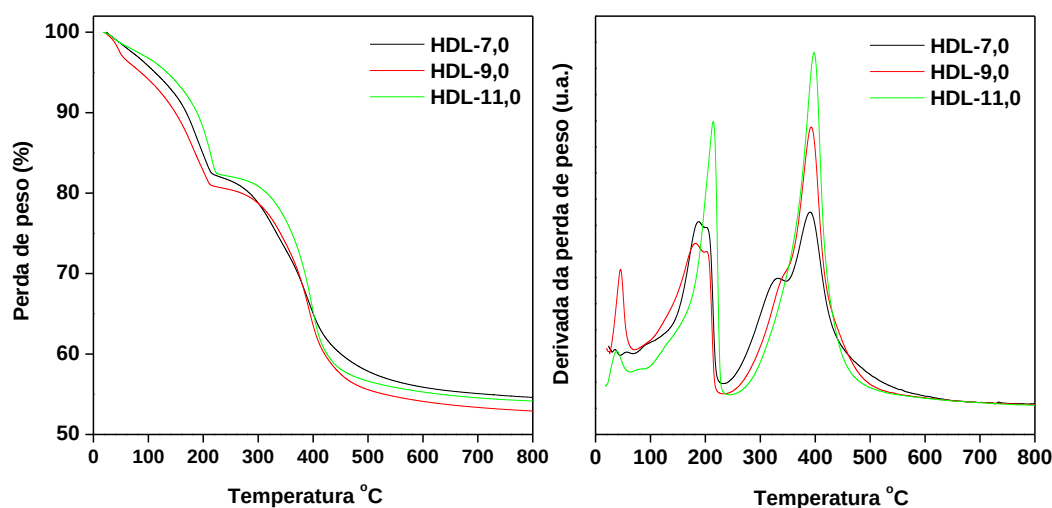


Figura 3: Curvas das análises termogravimétricas (ATG) e diferenciais (ATD), respectivamente à esquerda e à direita.

Os espectros no infravermelho das amostras sintetizadas são mostrados na Figura 4. Observa-se que todas as amostras apresentaram bandas características de materiais do tipo hidrotalcita. A banda larga na região entre ($3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) pode ser relacionada tanto aos grupos hidroxila (OH) nas camadas do tipo brucita quanto à presença de moléculas de H_2O no espaço interlamelar. As bandas de vibração de estiramento podem estar relacionadas à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água interlamelares e os ânions presentes ou com os grupos hidroxila das camadas de brucita.

Assim, foram identificadas as bandas largas e intensas na região de $3380\text{-}3505 \text{ cm}^{-1}$, as quais foram mais intensas no HDL-11 indicando forte presença de O-H nesta amostra. Além de outras de menores intensidades em $1630\text{-}1645 \text{ cm}^{-1}$, associadas à deformação angular dos grupos OH, que não apresentaram diferenças significativas.⁽⁷⁾

Em geral, bandas associadas aos ânions no espaço interlamelar são encontradas entre 1000 e 1800 cm^{-1} .⁽²⁾ Bandas em torno de $880\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ e $690\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações dos carbonatos.⁽⁸⁾ Foi encontrado que as bandas em torno de $690\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$ foram mais intensas em amostras sintetizadas em pHs maiores. Além destas, as bandas de vibração associadas às ligações Al-O e Mg-O podem ser encontradas na faixa de $584\text{-}655 \text{ cm}^{-1}$, sendo levemente influenciadas pelos ânions interlamelares⁽⁹⁾.

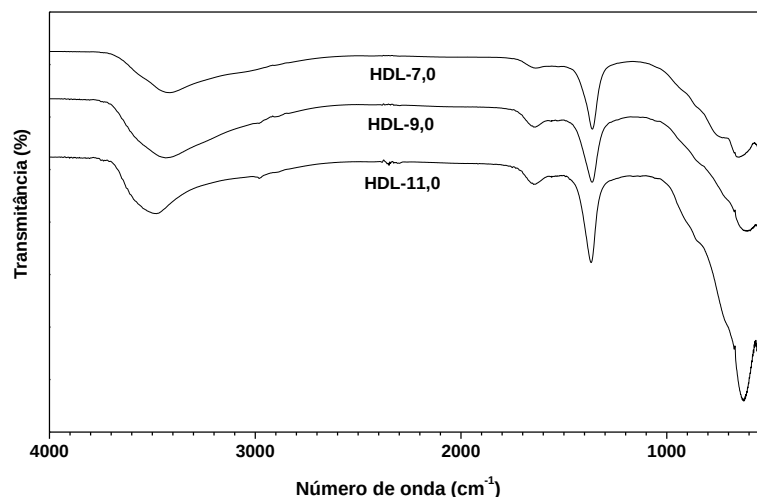


Figura 4: Espectros de FTIR para as amostras sintetizadas variando o pH.

CONCLUSÕES

Foram sintetizados HDLs baseados em Mg/Al com razão molar Mg/Al igual a 3/1 em diferentes pH (7,0; 9,0 e 11,0). Todas as amostras apresentaram picos de difração característicos da fase hidrotalcita. O aumento do pH permitiu um maior teor de ânions de carbonato na interlamela produzindo uma mudança estrutural refletida no espaçamento basal. Além disso, com o aumento do pH na síntese também favoreceu estruturas mais cristalinas e com partículas de morfologia regular.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro. Também agradecem ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NanoFab).

REFERÊNCIAS

1. SANTOS, R. Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação. 2016, 105p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, São Paulo
2. CAVANI, F.; TRIFIRO, Ferruccio; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.
3. CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.
4. GUEBARA, P. F. Óxidos derivados de hidromagnesitas e hidrotalcitas modificadas como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel etílico. 2016, 110p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto
5. FONTES, J.V., SILVA, N.L., CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir de escória de aciaria. In: AZEVEDO, E. M. *O Conhecimento científico na química 2*, Editora Atena, 2020, p. 292-300.

6. ZHANG, J., Xu, Y. F., Qian, G. Xu, Z. p., CHEN, C., LIU, Q. Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 24, p. 10768-10774, 2010
7. NEJATI, K., DAVARY, S., SAATI, M., Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.*, n. 280, p. 67-73, 2013.
8. BENÍCIO, L. P. F., SILVA, R. A., LOPES, J. A., EULÁLIO, D., SANTOS, R. M. M. D., AQUINO, L. A., VERGÜTZ, L., NOVAIS, R.F., COSTA, L.M.D., PINTO, F.G., TRONTO, J. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 1, p. 1-13, 2015.
9. WANG, Q., WU, Z., TAY, H.H., CHEN, L. LIU, Y., CHANG, J., ZHONG, Z., LUO, J., BORGNA, A. High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, p. 198-203, 2011.

INFLUENCE OF pH ON THE COPRECIPITATION SYNTHESIS OF Mg/Al-BASED LAMELLAR DOUBLE HYDROXIDES

ABSTRACT

This work studied the influence of the pH synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs), in their physicochemical characteristics. Three samples were prepared by the coprecipitation method under three conditions of constant pH: 7.0, 9.0, and 11. The physicochemical properties of the samples were determined using the techniques of X-ray Diffraction, N₂ physisorption, Fourier-transform Infrared spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, and Thermogravimetric Analysis. All samples showed diffraction peaks characteristic of the hydrotalcite phase. The increase in pH in the synthesis produced diffractograms with more intense and thinner peaks, indicating the formation of more crystalline structures with larger crystallite sizes. Microscopy showed that particle agglomerates with lamellar shapes formed all samples. However, smaller and irregularly-shaped particles were found in samples synthesized at lower pH. All samples showed two stages of weight loss characteristic of the release of hydroxyl and carbonate ions from hydrotalcite-type samples. The synthesis pH did not produce important differences in the textural properties of the samples. The mesopores found in the textural analysis were attributed to the space between the agglomerated particles. Infrared spectroscopy confirmed bands corresponding to the vibration of carbonate ions in the interlamellar space. It is concluded that the pH's used in synthesizing of HDLs did not influence the crystalline phase formed, but its crystallinity. At pH 7.0, the sample showed a more defined regular morphology.

Keywords: Double Lamellar Hydroxide, Hydrotalcite, pH, coprecipitation.