

Iu32-012

Nucleação e crescimento de hidróxidos duplos lamelares via síntese sol-gel mediada por epóxidos

Pochapski, D.J.(1); Pulcinelli, S.H.(2); Santilli, C.V.(2);

(1) UNESP; (2) IQ/UNESP;

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são uma classe de materiais bidimensionais (2D) bastante promissora para aplicações em catálise, biomedicina, adsorção e conversão de energia. Os HDL bem cristalizados são geralmente preparados por hidrólise de cátions metálicos em meio alcalino seguida de tratamentos hidrotérmicos ou solvotérmicos. Entretanto, controlar a cristalização durante a formação dos HDL utilizando estas rotas clássicas ainda é um desafio a ser superado. Isso se deve, principalmente, ao rápido crescimento dos cristais embrionários dos hidróxidos metálicos, que formam grandes agregados de plaquetas lamelares. Alternativamente, a síntese sol-gel mediada por epóxido (PO), permite partir de soluções dos cátions metálicos altamente concentradas, que favorecem a nanocristalização. Embora o processo sol-gel mediado por epóxido esteja bem estabelecido, pouca atenção tem sido dedicada ao entendimento dos mecanismos de formação dos HDL. A transformação sol-gel é alcançada após a adição do PO, que atua como sequestrado de prótons da solução através da (1) protonação de um oxigênio do PO e (2) uma reação irreversível da abertura do anel por bases conjugadas aniônicas nucleofílicas. Neste processo, os próprios ânions dos sais metálicos (como Cl^- e NO_3^-) funcionam como nucleófilos para conduzir a reação e aumentar o pH da solução. O aumento gradativo do pH da solução, juntamente com as condições de supersaturação elevada (altas concentrações dos sais metálicos) é a chave para alcançar a nanocristalização dos HDL. Neste trabalho, o crescimento e a estrutura dos HDL durante o processo de nanocristalização, foi estudado por difração de raios X (DRX) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) em função do tempo de reação. Sais de AlCl_3 e ZnCl_2 foram usados como precursores de síntese. A partir dos perfis experimentais de SAXS foi calculada a função de distribuição de distância no espaço real, o que permitiu determinar as mudanças de forma, bem como de tamanho das estruturas formadas durante a nucleação, crescimento e agregação das nanopartículas lamelares de HDL. A partir dos resultados experimentais foi proposto um mecanismo de formação e crescimento para as estruturas dos HDL obtidos através da síntese sol-gel mediada por epóxido.