



INFLUÊNCIA DOS ÂNIONS INTERLAMELARES Cl^- , CO_3^{2-} e NO_3^- NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA HIDROTALCITA BASEADA EM Mg e Al

Julia Ismerio¹, Jhonny O Huertas¹, João Luiz M. M. Camara¹, Nicolay Gravino¹, Sabrina C. Faria¹, Sabrina G. sanches¹, Vitor Ramos² e Clarissa Perdomo³

1 - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico (IPRJ), Nova Friburgo, RJ.

2 – Laboratório de Nanofabricação, Universidade do rio de Janeiro, (UERJ), RJ.

3 – Instituto Nacional de Tecnologia, (INT), RJ.

RESUMO

Amostras de hidróxidos duplos lamelares foram preparadas pelo método de coprecipitação em pH constante com diferentes precursores para obter estruturas do tipo hidrotalcita e diferentes ânions na interlamela. As amostras foram caracterizadas usando as técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Termogravimétrica e Fisissorção de N_2 . Todas as amostras apresentaram picos de difração característicos da fase hidrotalcita. Foram encontrados valores diferentes do espaçamento interlamelar nas amostras de: 7,75 Å, 8,02 Å e 8,61 Å, correspondentes as amostras sintetizadas com os ânions CO_3^{2-} , Cl^- e NO_3^- , respectivamente. Os resultados de infravermelho confirmaram que os ânions foram introduzidos entre as camadas de brucita. As amostras formaram aglomerados de partículas com morfologia em forma de pratos. Perdas de peso característicos à eliminação dos íons hidroxila, cloreto, carbonato e nitrato, foram encontrados nas análises termogravimétricas. As amostras apresentaram volumes de mesoporos que foram atribuídos aos espaços entre as partículas nos aglomerados. Conclui-se a partir dos resultados encontrados que mudanças estruturais como: espaçamento basal, parâmetro de rede e tamanho do cristalito das amostras foram devido ao íon interlamelar diferente. E essas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes tamanhos e cargas dos ânions.

Palavras-chave: hidrotalcita, coprecipitação, ânions interlamelares, Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} .

INTRODUÇÃO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são nanoestruturas formadas pelo empilhamento de camadas do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), contendo ânions hidratados no espaço interlamelar⁽¹⁾. Os HDLs do tipo hidrotalcita apresentam uma estrutura romboédrica ou hexagonal, com parâmetros de rede ($a = b = 3,1 \text{ \AA}$ e $c = 23,2 \text{ \AA}$).

Uma das principais características dos HDLs é que as moléculas aniônicas entre as camadas de brucita apresentam uma ligação fraca com estas camadas que são consideradas como material hospedeiro⁽²⁾. Uma grande variedade de espécies aniônicas pode ser localizada entre as camadas durante a formação da estrutura lamelar.

A forma como os ânions no espaçamento interlamelar se arranjam depende do empacotamento entre camadas relacionado à densidade de carga da camada, assim como ao tamanho do ânion e a presença de moléculas de água. Neste trabalho foi estudado a influência dos ânions

interlamelares baseados em carbonatos (CO_3^{2-}), cloretos (Cl^-) e nitratos (NO_3^-) nas características físico-químicas de HDLs baseados em Mg/Al e preparados pelo método de coprecipitação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de HDLs com razões molares de Mg/Al = 4/1 foram preparadas pelo método de coprecipitação⁽³⁾. Na síntese da amostra baseada em CO_3^{2-} , foram preparadas uma solução de nitrato de Mg e Al e outra de Na_2CO_3 que foram adicionadas simultaneamente a um béquer contendo 100 mL de água destilada sob agitação constante. A síntese da amostra baseada em Cl^- foi preparada usando uma solução de cloreto de Mg e Al, adicionada simultaneamente com outra solução de NaOH a um béquer contendo 100 mL de água destilada. Na terceira síntese da amostra baseada em NO_3^- foram adicionadas simultaneamente soluções de nitratos de Mg e Al e de NaOH num béquer com 100 mL de água destilada sob intensa agitação. Durante a mistura o pH foi mantido em 10 a temperatura ambiente. O precipitado formado foi envelhecido por 19 h a 70 °C, o sólido foi lavado com 500 mL de água destilada e seco a 80 °C por 24 h. As amostras foram codificadas como HDL- CO_3 , HDL- Cl e HDL- NO_3 , que fazem referência aos ânions CO_3^{2-} , Cl^- e NO_3^- , respectivamente.

Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) num difratômetro da Panalytical X'Pert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de $5^\circ.\text{min}^{-1}$ e ângulo Bragg de 6-70°. Os difratogramas foram refinados usando o método de Rietveld usando como parâmetro a ficha cristalográfica JCPDS n. 01-089-5434 da hidrotalcita. A análise térmica termogravimétrica (ATG) das amostras foi realizada em um equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA instruments e a faixa de aquecimento utilizada foi desde temperatura ambiente até 800°C, com velocidade de aquecimento de 10°C por minuto e atmosfera de N_2 . Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Perkin Elmer (Spectrum 400) na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento JSM 5510/Jeol com voltagem de aceleração de 20kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras apresentam picos da estrutura típica da hidrotalcita das reflexões dos planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), Figura 1; sugerindo uma estrutura lamelar bem desenvolvida⁽⁴⁾. A posição 2θ do pico (003) foi diferente entre as amostras. Esta diferença foi atribuída aos diferentes ânions CO_3^{2-} , Cl^- e NO_3^- , que estariam ocupando o espaço entre as camadas de brucita. Os valores encontrados para o espaçamento basal d_{003} indicou que as amostras apresentavam diferentes ânions na interlamela, Tabela 1. Considerando que a espessura da camada octaédrica da brucita é de 4,8 Å, esses valores estão em concordância com a literatura⁽⁵⁾.

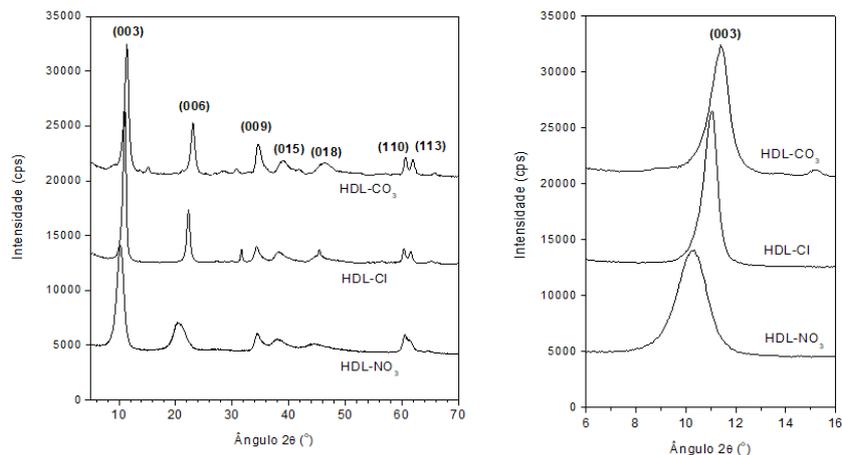


Figura 1- Difratomogramas de DRX completos das amostras (esquerda) e detalhe do pico (003) ampliado (direita).

A influência da presença do ânion na estrutura da HDL foi também encontrada nos parâmetros de rede da estrutura romboédrica. As amostras apresentaram diferenças nos valores de a, b e c seguindo a mesma ordem crescente da espessura da interlamela HDL-CO₃ < HDL-Cl < HDL-NO₃. Entretanto, o tamanho do cristalito não apresentou a mesma tendência crescente, a amostra HDL-Cl, apresentou o maior tamanho de cristalito, seguido pela amostra HDL-CO₃ e HDL-NO₃.

Tabela 1: Resultados texturais e estruturais.

Amostra	Ânion	Área BET (m ² /g)	Parâmetros de rede (Å)			Espaçamento interlamelar (Å)	Tamanho do cristalito (nm)
			a	b	c		
HDL-CO ₃	CO ₃ ²⁻	65,5	3,04	3,04	22,97	7,75	9,8
HDL-Cl	Cl ⁻	58,5	3,06	3,06	23,73	8,02	12,3
HDL-NO ₃	NO ₃ ⁻	21,4	3,05	3,05	25,91	8,61	4,4

A área específica seguiu a ordem: HDL-CO₃ > HDL-Cl > HDL-NO₃, Tabela 1. Os resultados das áreas podem ter relação com a cristalinidade das amostras. Amostras baseadas em Cl⁻ e CO₃²⁻, foram mais cristalinas. A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção dos HDLs. O volume de N₂ adsorvido aumentou em todas as amostras em torno de P/P₀ igual a 0,75, sendo maiores para as amostras HDL-NO₃ e HDL-CO₃. Este resultado indica que os mesoporos começaram a ser preenchidos produzindo a condensação do N₂⁽⁶⁾. É importante mencionar que as partículas de HDL não são porosas, mas a presença de mesoporos nos HDLs pode ser atribuída ao espaço formado entre as partículas de HDL que aparentemente apresentam aglomerados de partículas.

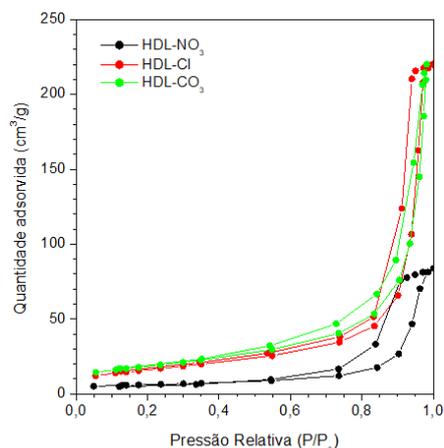


Figura 2. Isotermas de adsorção das amostras.

Os diferentes valores encontrados na espessura da interlamela, atribuídos aos ânions usados na síntese dos HDLs podem ser confirmados como sendo de espécies aniônicas diferentes pela análise por espectroscopia na região do infravermelho (IV), apresentada na Figura 3. Os resultados de IV mostram que as bandas em torno de 1380 cm^{-1} e 834 cm^{-1} na amostra HDL-NO₃ foram atribuídos às vibrações do íon nitrato. Já a banda em aproximadamente 600 cm^{-1} , encontrada em todas as amostras, é atribuída às vibrações Al-O e Mg-O. No entanto, essa banda foi deslocada de forma mais acentuada para a amostra HDL-CO₃ devido ao tipo de ânion ⁽⁷⁾. Bandas de Cl⁻ interlamelar não podem ser observadas na região estudada do espectro ⁽²⁾.

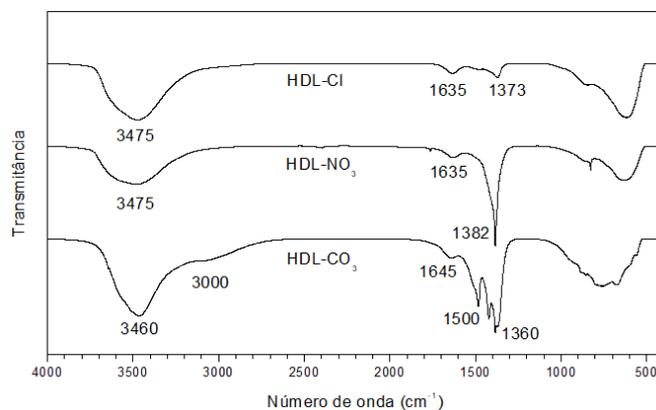


Figura 3 - Infravermelho das amostras sintetizadas com diferente ânion interlamelar.

A Figura 4 apresenta o resultado da análise termogravimétrica das amostras. Todas as amostras apresentam em torno de três estágios de perda de massa na faixa de temperatura de 100 °C a 600 °C . As curvas das análises termogravimétricas apresentaram perfis diferentes porque as regiões de decomposição podem variar de acordo com a natureza dos ânions interlamelares e sua proporção, assim como, com a cristalinidade do material. Os resultados das primeiras derivadas, figura 4 à direita, apresentam os picos que evidenciam as temperaturas das principais perdas de peso. Os picos e ombros abaixo de 100 °C correspondem a perda de água superficial. Na faixa de 100 °C a 250 °C ocorrem perdas devido à decomposição das moléculas de água presentes nas interlamelas e houve uma perda mais nítida para o HDL-CO₃. A principal perda de massa ocorre na faixa de 300 °C a 600 °C devido a decomposição dos ânions carbonatos, cloretos e nitratos ⁽⁸⁾.

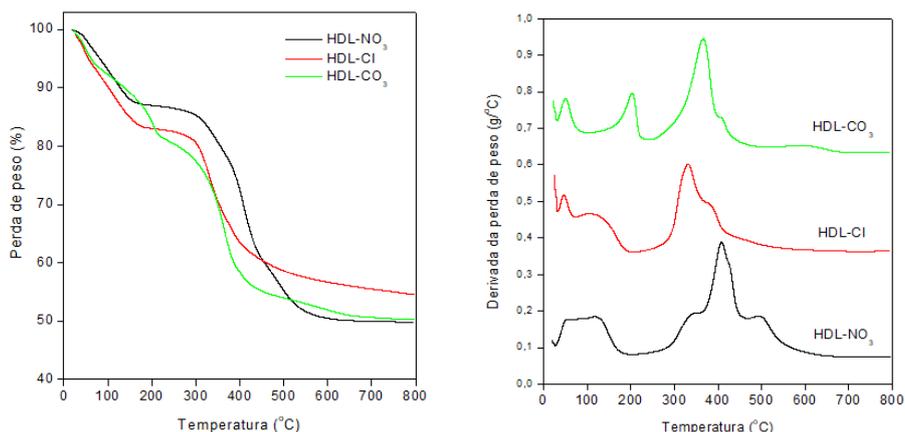


Figura 4. Curvas das análises termogravimétricas (ATG) e diferenciais (ATD), respectivamente à esquerda e à direita.

A amostra HDL-NO₃ apresentou empilhamento de estruturas lamelares que podem ser atribuídas à hidrotalcita com morfologia irregular, Figura 5a. Na amostra HDL-Cl foi encontrada uma morfologia granular com partículas arredondadas e aglomeradas com tamanhos notavelmente menores que na amostra HDL-NO₃, (Figura 5b). A amostra HDL-CO₃ apresentou um aglomerado de partículas de aspecto alongado, arranjados de forma desordenada e irregular, essa morfologia parece semelhante às lamelas que caracterizam a hidrotalcita, Figura 5c. Em todas as amostras os espaços entre as partículas foram diferentes, corroborando com os resultados apresentados para as isoterms de adsorção-dessorção.

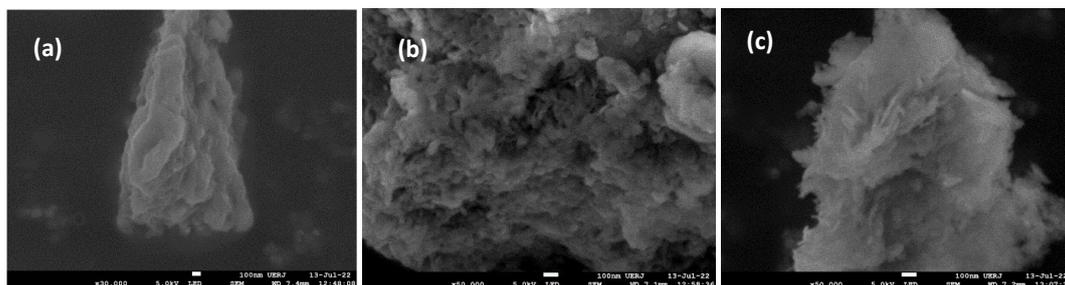


Figura 5. Micrografia obtida no MEV das amostras (a) HDL-NO₃, (b) HDL-Cl, (c) HDL-CO₃.

3. CONCLUSÃO

Os ânions interlamelares CO₃²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻, usados na síntese da hidrotalcita baseada em Mg/Al, introduziram mudanças na sua estrutura observadas no espaçamento basal, nos parâmetros de rede e no tamanho do cristalito. A carga do ânion e seu arranjo entre as camadas de brucita explicam as diferenças na espessura da interlamela. Os resultados de IV corroboram que os ânions entraram nas camadas interlamelares juntamente com a fisissorção de N₂. As análises termogravimétricas mostraram que as perdas de massas ocorreram em faixas de temperaturas diferentes que correspondem aos diferentes tipos de ânions usados na síntese assim como as micrografias. O tamanho das partículas encontrado no aglomerado HDL-CO₃ foi maior que as partículas da amostra HDL-Cl, mas menores que da amostra HDL-NO₃.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ)* pela bolsa de Iniciação Científica.

5. REFERÊNCIAS

1. FREDERICK LT.; GODWIN A. A.; RAY L.; Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods - A review. Appl. Surf. Sci., v. 383, p. 200–213, 2016.
2. MISHRA G.; DASH B.; PANDEY S.; Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. App. Clay Sci., v. 153, p. 172–186, 2018.
3. KAMEDA T.; TOCHINAI M.; YOSHIOKA T.; Treatment of hydrochloric acid using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate. J. of industrial and Eng. Chem., v. 39, p. 21-26, 2016.
4. GAO Y.; WU J.; ZHANG Z.; JIN R.; ZHANG X.; YAN X.; UMAR A.; GUO Z. and WANG Q.; Synthesis of polypropylene/ Mg_3Al-x ($x = CO_3^{2-}$, NO_3^- , Cl , SO_4^{2-}) HDLS nanocomposites using a solvent mixing method: thermal and melt rheological properties. J. Mater. Chem. A, v. 1, p. 9928, 2013.
5. CAVANI F, TRIFIRÒ F., VACCARI A., Hydrotalcite-Type anionic clays: Preparations, properties and applications. Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, p. 173-301, 1991.
6. OLFS H. -W.; TORRES-DORANTE L. O.; ECKELT R.; KOSSLICK H.; Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. Appl. Clay Sci.;v. 43, p. 459-464, 2009.
7. LÓPEZ T.; BOSCH P.; ASOMOZA M.; GÓMEZ R.; RAMOS E.; DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. Mater. Lett., v. 3, p. 311, 1997.
8. BERNARD A. E.; ZUCHA J. W.; LOTHENBACH B.; MADER U.; Stability of hydrotalcite
9. (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions. Cement and Concrete Research.; v.152, p.106674, 2022.

INFLUENCE OF INTERLAMELAR ANIONS Cl^- , CO_3^{2-} and NO_3^- ON THE PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HYDROTALCITE BASED ON Mg and Al

ABSTRACT

Layered double hydroxides samples were prepared by coprecipitation method at constant pH with different precursors anions to obtain hydrotalcite-like structures with layers anions different. The samples were characterized by XRD, FTIR, SEM, TGA, DTA, and BET analysis. All samples showed diffraction peaks characteristic of hydrotalcite phase. Different basal spacing (7.75 Å, 8.02 Å and 8.61 Å) were found in samples synthesized with the anions CO_3^{2-} , Cl^- and NO_3^- , respectively. The infrared results confirmed the anions were introduced between the brucite layers. Samples formed agglomerates of particles with plate-shaped morphology. Characteristic weight losses due to the elimination of hydroxyl, chloride, carbonate and nitrate anions were found in thermogravimetric analyses. The samples presented mesopores volumes attributed to the voids between the particles of the agglomerates. It was concluded from the results that structural changes such as: basal spacing, lattice parameter and crystallite size of the samples were due to the different interlayer anion and these differences can be attributed to the different sizes and charges of the anions.

Keywords: hydrotalcite, coprecipitation, interlayers anions, Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} .