

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NA SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

F. HAMERSKI¹, M. L. CORAZZA¹

¹ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: fabianehamerski@gmail.com

RESUMO - Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos inorgânicos, com grande área específica e potencial aplicação em catálise. Os seus cristais, de tamanho reduzido, apresentam nas lamelas individuais, os metais nas mesmas características estruturais que o cristal estendido, favorecendo a sua atuação como catalisador. Sua síntese é relativamente fácil e barata tornando-o atrativo. No entanto, a padronização de sua síntese é essencial para a uniformidade deste material. Neste trabalho avaliou-se o efeito do pH (8,0 e 10,0) e do tratamento hidrotérmico na síntese de HDL do complexo $MgAlCO_3$ sintetizado por coprecipitação. O pH de síntese exerceu maior influência e o tratamento hidrotérmico atuou no sentido de aprimorar as características dos materiais sintetizados. O material precipitado em pH 10,0 com tratamento hidrotérmico apresentou estrutura de HDL do tipo hidrotalcita, composto por pequenos cristais, com menor granulometria média (15,19 μm) e maior área específica (105,50 $m^2 \cdot g^{-1}$).

1. INTRODUÇÃO

O termo hidróxido duplo lamelar (HDL) se refere a uma ampla classe de compostos inorgânicos lamelares de caráter básico, com alta capacidade de intercalar ânions. São conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, devido às características estruturais similares a argila aniônica hidrotalcita, um mineral com fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. A estrutura da hidrotalcita resulta do agrupamento de camadas do tipo brucita ($Mg(OH)_2$). Na qual os íons Mg^{2+} são coordenados octaetricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio. Quando certo número de íons Mg^{2+} são isomorficamente substituídos por íons trivalentes, mas de raio iônico semelhante ao do Al^{3+} , uma carga residual positiva é gerada na lamela do tipo brucita. Este excesso de cargas positivas é balanceado por ânions carbonato, situados nos espaços interlamelares, resultando na estrutura da hidrotalcita (Bravo-Suárez *et al.*, 2004).

Os HDL não são encontrados em abundância na natureza, porém podem ser sintetizados com relativa facilidade e a baixo custo. A fórmula geral destes compostos é $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde, destacam-se os dois cátions metálicos, um divalente (M^{2+}) e outro trivalente (M^{3+}), os quais são acomodados nos espaços octaédricos das cadeias do tipo brucita, sendo x a razão entre os metais ($M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$). A compensação da carga é obtida pelo ânion ($A^{m-}_{x/m}$), orgânico ou inorgânico, que intercala os cátions na região interlamelar, e “n” é a quantidade de água presente na mesma região (Crepaldi e Valin, 1998).

Os cátions divalentes mais comuns na síntese de HDL são: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os trivalentes podem ser: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga. Os HDL podem ser formados pela mistura entre dois cátions metálicos divalentes e um trivalente, porém, estes cátions devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,5 - 0,74 Å. A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,141$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. 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 aniônica do material (Crepaldi Valin, 1998; Cardoso, 2002).

Na preparação de HDL um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará. Os ânions intercalados, responsáveis por grande parte desta estabilização, utilizados na síntese de HDL, podem ser das seguintes espécies: haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}), ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$), polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$), ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas). A composição variada dos HDL confere diferenças à estrutura e propriedades destes materiais, permitindo sua aplicação em distintos segmentos, destacando-se a catálise heterogênea.

A atividade catalítica destes compostos se deve, principalmente, à sua grande área específica, e na maioria dos casos, a presença de metais na estrutura desses catalisadores, que atuam como sítios ativos nas reações. Nesse sentido, estes compostos apresentam potencialidades porque além dos cristais serem de dimensões reduzidas, nas lamelas individuais, os metais possuem as mesmas características estruturais do que no cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de grande área específica o que permite a maximização da atuação dos metais (Lisboa, 2010). Além disso, o uso de HDL na catálise heterogênea sólida ou como base para os óxidos duplos lamelares) tem recebido atenção do ponto de vista ambiental e econômico, devido ao seu simples manuseio, fácil separação e reciclagem e baixo custo (Xu *et al.*, 2011).

Neste trabalho, com objetivo de obter um material catalítico típico HDL, do complexo $MgAlCO_3$, foram estudados os efeitos de duas variáveis de síntese, o pH (8 e 10) e o tratamento hidrotérmico, em algumas das características de maior interesse em materiais catalíticos: difração de raios X, área específica, diâmetro médio das partículas e microscopia da superfície.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese dos HDLs

Os seguintes sais, de grau analítico e teor de pureza superior a 99 %, foram utilizados na síntese dos HDLs: nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Vetec), precursor

do cátion bivalente Mg^{2+} ; nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (Synth), precursor do cátion trivalente Al^{3+} , Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), precursor do ânion interlamelar CO_3^{2-} (Merck) e a base hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec), para manter o pH constante durante a precipitação dos HDL.

O HDL do complexo Mg-Al- CO_3 foi sintetizado pelo método da coprecipitação a pH constante, conforme descrito por Hamerski (2013) no qual uma solução de nitrato de magnésio e nitrato de alumínio contendo os cátions de interesse (magnésio e alumínio) na proporção do número de mols ($Al^{3+}/(Al^{3+} + Mg^{2+})$) igual a 0,25, foi adicionada sobre a solução de carbonato de sódio que continha o ânion a ser intercalado (carbonato) na proporção molar de 6 para os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} . A precipitação foi conduzida em dois valores de pH (8 e 10) e em ambos os procedimentos o pH foi mantido constante pela adição paralela de solução de hidróxido de sódio 2 mol.L^{-1} . O tratamento hidrotérmico foi aplicado no material precipitado, mantendo-o em suspensão a 60°C , durante 24 horas. Após finalizados os procedimentos de precipitação e/ou tratamento hidrotérmico, o material sintetizado foi filtrado em papel quantitativo e lavado com água deionizada e seco em estufa a 70°C por um período de 48 h. Na Tabela 1 estão indicadas as denominações para os materiais catalíticos sintetizados neste trabalho e os valores das variáveis avaliadas.

Tabela 1 – Condições avaliadas na síntese dos materiais catalíticos.

Código do catalisador	pH	Tratamento Hidrotérmico
HDL08	08	Não
HDL10	10	Não
HDL08 ^{TH60}	08	Sim
HDL10 ^{TH60}	10	Sim

^{TH60} Tratamento hidrotérmico ($60^\circ\text{C}/24 \text{ h}$)

2.2 Caracterização dos HDLs

2.2.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram obtidas em um difratômetro Panalytical, Empyrean, do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR. Empregou-se $Cu-K_\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Os dados foram coletados na posição de 2θ , em uma varredura de 3 a 70° , ao passo de $0,02^\circ$ e tempo de 10 s.

2.2.2 Distribuição granulométrica

A caracterização granulométrica dos catalisadores foi realizada no LAMIR da UFPR, em um granulômetro a laser da marca CILAS modelo 1064, o qual possui limites de medida entre $0,04$ a $500 \text{ }\mu\text{m}$.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens das microestruturas foram obtidas no Centro Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360. As amostras foram fixadas em suportes de cobre com fita adesiva de carbono e recobertas com pó carbono.

2.2.4 Área específica e tamanho médio de poros

As análises de área específica e tamanho médio de poros foram realizadas no Laboratório de Materiais, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec). A área específica foi calculada utilizando o método com pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (1938) e o volume e tamanho médio de poros foram obtidos utilizando o método de Barrett-Joyner-Halenda (1951) em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas da Figura 1 (b), (c) e (d) apresentam reflexões com maior intensidade, nitidez e simetria nos ângulos mais baixos (menores que 35°) da posição 2θ correspondentes aos planos (003), (006) e (009) e, os ângulos superiores a 35° (planos 015, 018, 110, 113), apresentam reflexões com maior assimetria. Estes difratogramas são característicos de materiais lamelares e de acordo com a ficha do banco de dados JCPDS 22-700 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA) as amostras HDL10, HDL08^{TH60} e HDL10^{TH60} podem ser identificadas como composto lamelar do tipo hidrotalcita.

A síntese do material HDL08 conduzida em pH 8,00 e sem tratamento hidrotérmico influenciou na precipitação levando a obtenção de um material não lamelar, com picos assimétricos indicativos de maior desordem estrutural, quando comparados aos demais tratamentos. O tratamento hidrotérmico, a 60°C , da suspensão obtida pode ter favorecido a organização dos cristais e permitido a obtenção de um material do tipo hidrotalcita. Isto pode ser indício de que a cinética de precipitação está diretamente relacionada com a estrutura final do precipitado e que possivelmente, em pH 8,0 a cinética para obtenção de hidrotalcita seja mais lenta que em pH 10,0. Além disso, conforme destacam Xu e Lu (2005) o aquecimento das suspensões destes precipitados facilita a difusão bilateral dos íons metálicos na rede destes materiais, levando a formação de compostos lamelares com uniformidade e cristalinidade.

Verifica-se que o pH de precipitação interferiu na síntese dos materiais catalíticos quanto a avaliação do diâmetro das partículas de cada material. Foram obtidos materiais com maior granulometria média nas amostras sintetizadas em pH 8, com valores compreendidos entre 125 e 145 μm , enquanto que para as amostras sintetizadas em pH 10 o diâmetro médio obtido variou entre 15 e 17 μm . Possivelmente, devido estruturas mais organizadas obtidas nos precipitados em pH 10 levaram a obtenção de partículas com menor diâmetro. O tratamento hidrotérmico também contribuiu para a redução na granulometria dos materiais,

tanto na precipitação em pH 8 quanto na precipitação em pH 10, embora o diâmetro dos materiais em pH 10 já seja reduzido.

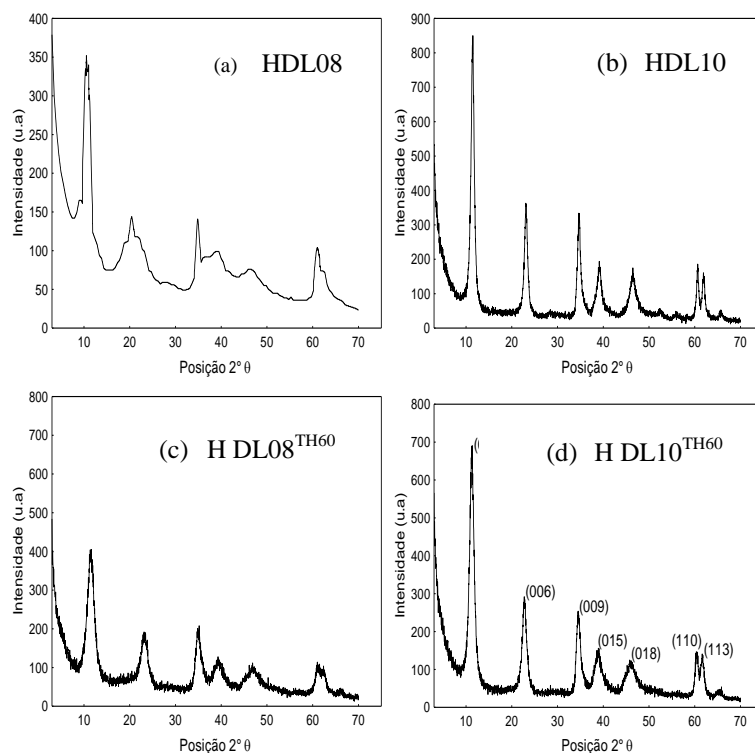


Figura 1 – Espectros de difração de raios X dos materiais sintetizados.

Tabela 2 – Distribuição do tamanho das partículas e diâmetro médio dos materiais do complexo de Mg-Al-CO₃.

CÓDIGO DO CATALISADOR	DIÂMETRO (μm)			
	10 %	50 %	90 %	Médio
HDL08	22,32	103,98	390,38	145,02
HDL10	2,97	15,72	33,61	17,30
HDL08 ^{TH60}	11,41	86,73	365,32	125,89
HDL10 ^{TH60}	3,36	12,90	30,63	15,19

^{TH60} Tratamento hidrotérmico (60 °C/24 h)

Os valores de área específica, volume e diâmetro de poro dos materiais produzidos estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que o pH de síntese apresentou influência em mais uma das características avaliadas nos materiais sintetizados. Verifica-se que a área específica dos precipitados obtidos em pH 8,0 praticamente, não foi significativa e que o aumento do pH contribuiu para o aumento da área específica e do volume de poro dos compostos. Este efeito também foi observado nos trabalhos de Wang e colaboradores (2011 e 2012) e se deve ao fato de que em pH 8 além do complexo Mg-Al-CO₃ podem estar presentes produtos formados com outros ânions interlamelares, principalmente do tipo Mg-Al-HCO₃ e eventualmente Mg-Al-NO₃. Nestas condições, são obtidos materiais com baixa porosidade,

enquanto os materiais obtidos em pH 10, possuem como ânion interlamelar o ânion carbonato com maior porosidade e, conseqüentemente, maior área específica.

Tabela 3 – Área específica, volume e diâmetro de poro dos materiais sintetizados.

CÓDIGO DO CATALISADOR	ÁREA ESPECÍFICA (m ² .g ⁻¹)	VOLUME DE PORO (cm ³ .g ⁻¹)	DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (Å)
HDL08	0,13	0,0044	138,00
HDL10	57,00	0,1565	109,80
HDL08 ^{TH60}	14,81	0,0274	74,04
HDL10 ^{TH60}	105,50	0,2910	110,40

^{TH60} Tratamento hidrotérmico (60 °C/24 h)

Os materiais sintetizados em pH 8 apresentaram área específica compreendida entre 0,13 e 14,81 m².g⁻¹, sendo o último valor correspondente a amostra que passou por tratamento hidrotérmico ao final da precipitação.

A área específica, dos materiais sintetizados em pH 10, variou de 57,00 a 105,50 m².g⁻¹, sendo que a área máxima corresponde a amostra cuja síntese foi realizada com aplicação do tratamento hidrotérmico no final que levou a obtenção de uma área, praticamente, o dobro maior.

Observa-se que o efeito do tratamento hidrotérmico, no aumento da área específica, foi significativo nos dois valores de pH de síntese estudados. Este dado reforça a importância de se efetuar a síntese de HDL, submetê-lo ao tratamento hidrotérmico.

De acordo com a Figura 2(a) o material HDL08^{TH60}, sintetizado em pH 8,0, apresenta-se na forma de grânulos maiores, irregulares e maciços. Enquanto as amostras HDL10^{TH60} (Figura 2(b)) são compostas por pequenos grânulos totalmente porosos, os quais formam a estrutura lamelar característica de HDL do tipo hidrotalcita e que contribuem para a obtenção da maior área específica.

A estrutura da amostra HDL10^{TH60} se deve ao mecanismo de precipitação envolvido, nesta condição de síntese, e principalmente ao ponto isoelétrico do precipitado formado. Wang e colaboradores (2012) obtiveram estruturas similares para estes materiais e, com base nos trabalhos de Chang *et al.* (2007) e You *et al.* (2009) apresentaram uma possível justificativa para a morfologia dos materiais obtidos. Segundo estes autores, em um meio com pH de precipitação igual a 10, inicialmente ocorre a precipitação de Al³⁺ e Mg²⁺ na forma de nanopartículas de Al(OH)₃ e Mg(OH)₂, as quais são imediatamente convertidas em hidrotalcitas Mg₃Al₁-CO₃. No próximo estágio, devido à superfície primária de Mg₃-Al₁-CO₃ ser eletricamente neutra, ou seja, estar no meio cujo pH corresponde ao seu ponto isoelétrico, seu crescimento é relativamente lento e ocorre no sentido do plano 001. O plano 001 tem a densidade de carga mais baixa na superfície e assim é estável sob as condições de síntese. Desta maneira, ocorre o crescimento das nanopartículas primárias em “nano-folhas” resultando na morfologia de “rosinha”.

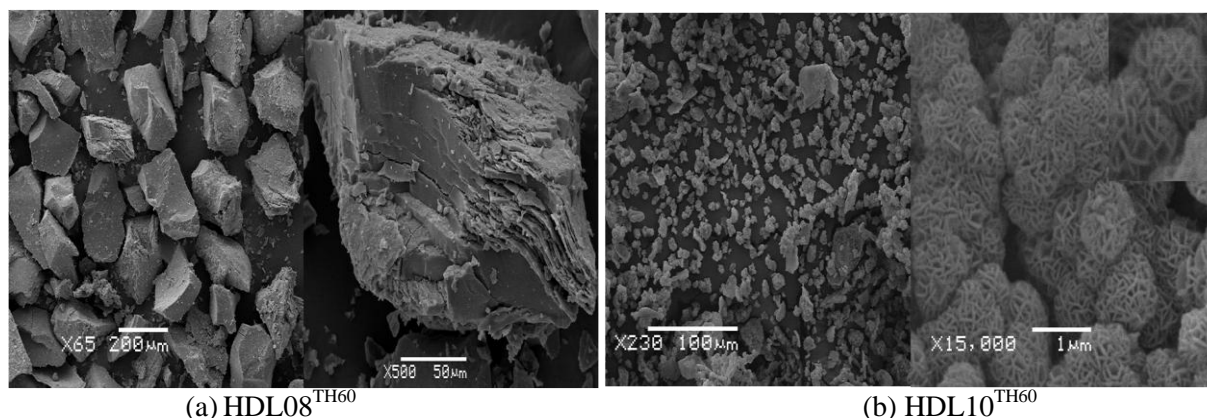


Figura 2 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura dos materiais HDL08^{TH60} e HDL10^{TH60}.

O repouso da suspensão associado ao tratamento hidrotérmico favoreceu o crescimento das “nano-folhas” e por isso a imagem da estrutura é verificada na amostra HDL10^{TH60} sintetizada em pH 10 com tratamento hidrotérmico.

4. CONCLUSÕES

O material do complexo Mg-Al-CO₃ foi sintetizado sob distintas condições, e observou-se que dentre os efeitos avaliados (pH e tratamento hidrotérmico), a alteração do pH de síntese intensificou as diferenças nas suas características estruturais dos materiais sintetizados. A síntese de ambos os materiais em pH 10 levou a obtenção de estruturas típicas de HDL enquanto, que em pH 8,0 somente a amostra que passou por tratamento hidrotérmico, apresentou esta característica.

A granulometria média obtida nas amostras sintetizadas em pH 8,0 variou entre 125 e 145 μm enquanto que para as amostras sintetizadas em pH 10 o diâmetro médio foi inferior, e variou entre 12 e 17 μm . Para os resultados de área específica, obteve-se a relação inversa a esta, compreendida entre 0,13 e 14,81 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para pH 8,0; de, 57,00 a 105,50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ em pH 10,0. Sendo que os maiores valores de cada grupo correspondem a amostra que passou por tratamento hidrotérmico ao final da precipitação.

Quanto as características estruturais na superfície dos HDLs foi observado um material compacto rígido no HDL sintetizado em pH 8 enquanto em pH 10 foi observada a presença de lamelas organizadas em forma de “rosinhas”.

A síntese do material catalítico em pH 10 seguido de tratamento hidrotérmico, levou a obtenção de um típico HDL, com maior área específica, menor diâmetro médio de partículas e com a estrutura porosa típica de um HDL do tipo hidrotalcita. Estas características, tendo vista a aplicação catalítica do material, são mais atrativas e este procedimento de síntese apresenta vantagens quando comparado a síntese em pH 8.

6. REFERÊNCIAS

- Bravo-Suárez, J. J; Páez-Mozo, E. A; Ted Oyama, S. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Quím. Nova*, v. 27, n. 4, p. 601-614, 2004.
- Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- Brunauer, S; Emmett, P.H; Taylor, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- Chang, C.T.; Liaw, B.J.; Huang, C.T.; Chen, Y.Z. Preparation of Au/Mg_xAlO hydrotalcite catalysts for CO oxidation. *App. Catal. A: Gen.*, v. 332, p. 216-224, 2007.
- Crepaldi, E. L.; Valin, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quím. Nova*, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.
- Cardoso, L.P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio da sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg/Al-CO₃. 105 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2002.
- Hamerski, F. Esterificação de ácidos graxos com glicerol em reações catalisadas por hidróxido duplo lamelar. Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR, 98 f. 2013.
- Lisboa, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. 96 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), UFPR, Curitiba, 2010.
- 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. *Catal. today*, v. 164, p. 198-203, 2011.
- Wang, Q.; Tay, H.H; Guo, Z.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z; Luo, J.; Borgna, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *App. Clay Sci.*, v. 55, p. 18-25, 2012.
- Xu, Z.P.; Lu, G.Q. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. *Chem. Mater.*, v.17, p. 1055-1062, 2005.
- Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *App. Clay Sci.*, v. 53, n.2, p. 139-150, 2011.
- You, K.J.; Chang, C.T.; Liaw, B.J.; Hung, C.T.; Chen, Y.Z. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes over Au/Mg_xAlO hydrotalcite catalysts. *App. Catal. A: Gen.*, v. 361, p. 65-71, 2009.