



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

ODONIEL LISBOA ROLIM

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO
SISTEMA Cu, Zn, Al-CO₃**

CAJAZEIRAS-PB

2018

ODONIEL LISBOA ROLIM

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO
SISTEMA Cu, Zn, Al-CO₃**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da
Universidade Federal de Campina Grande / UFCG,
Campus de Cajazeiras, como requisito à obtenção do
título de Licenciado em Química.

Linha de Pesquisa: Química Inorgânica

Orientadora:

Dr^a. Albaneide Fernandes Wanderley

CAJAZEIRAS-PB

2018

ODONIEL LISBOA ROLIM

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DO
SISTEMA Cu, Zn, Al-CO₃**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da
Universidade Federal de Campina Grande / UFCG,
Campus de Cajazeiras, como requisito à obtenção do
título de Licenciado em Química.

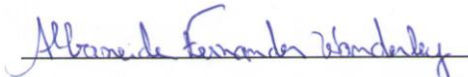
Linha de Pesquisa: Química Inorgânica

Orientadora: Dr^a. Albaneide Fernandes Wanderley

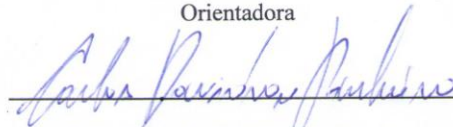
APROVADO EM

_____/_____/____.

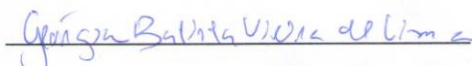
BANCA EXAMINADORA:



Prof^a. Dr^a. Albaneide Fernandes Wanderley
Orientadora



Prof. Dr. Carlos Davidson Pinheiro
Examinador



Prof^a. Me. Geórgia Batista Vieira de Lima
Examinadora

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

R748s Rolim, Odoniel Lisboa.
Síntese e caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares do sistema
Cu, Zu, Al-CO₃ / Odoniel Lisboa Rolim. - Cajazeiras, 2018.
31f.:il.
Bibliografia.

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

1. Química inorgânica. 2. Adsorventes. 3. Hidróxidos Duplos
Lamelares. 4. Hidrotalcita. 5. Argilas aniônicas. I. Wanderley, Albaneide
Fernandes. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de
Formação de Professores. IV. Título.

UFCG/CFP/BS

CDU - 546

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente por estar sempre presente em minha vida.

São muitas as pessoas a agradecer e sei que não dá para falar de todas.

Agradeço aos meus pais, Odon e Geralda, a minhas irmãs Geiza e Genicléia pelo amor e apoio que nunca me faltaram.

A minha querida namorada Cibelly pelo carinho, compreensão e apoio durante todo o trabalho.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Albaneide Fernandes Wanderley, pela orientação e grande motivação ao longo da pesquisa.

A toda equipe do laboratório de Química, em especial a Alcântara pela boa vontade em ajudar.

Aos meus amados amigos do Curso de Química, especialmente a Lucas e Fernando pela amizade e a Eriklys pelo companheirismo e apoio durante o percurso do trabalho e também do curso.

A todos os professores do Curso de Química da UFCG/CFP, pelos ensinamentos ao longo do curso, que tanto me ajudaram.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado.

*“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus.
Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas
o homem compreende, pesquisa e consegue realizar,
então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus,
e a mais notável.”
(Galileu Galilei)*

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1	Estrutura e composição das argilas aniônicas.....	13
2.2	Síntese de HDLs.....	15
2.2.1	Síntese sal-base ou coprecipitação.....	16
2.2.2	Síntese sal-óxido.....	16
2.2.3	Síntese hidrotérmica.....	16
2.3	Propriedades e Aplicações.....	16
2.4	Caracterização dos HDLs.....	18
2.4.1	Difração de raios X.....	18
2.4.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	19
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1	Caracterização da Área de Estud.....	20
3.2	Classificação da Pesquisa.....	20
3.3	Procedimento experimental.....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5	CONCLUSÃO.....	28
	REFERÊNCIAS.....	29

RESUMO

As argilas aniônicas representam uma classe de compostos naturais ou sintéticos que possuem estruturas lamelares com espécies aniônicas geralmente solvatadas ocupando o domínio interlamelar. O termo Hidróxidos Duplos Lamelares tem sido mais utilizado atualmente para referir-se a esses materiais, também são conhecidos como compostos do tipo Hidrotalcita, representados pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ em que M^{2+} representa o cátion bivalente, M^{3+} o cátion trivalente, A^{n-} o ânion interlamelar, x a razão molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ e m representa a quantidade de moléculas de água. Neste trabalho, foi produzido compostos do tipo HDL contendo Cu, Zn, Al e CO_3^{2-} e algumas propriedades foram analisadas, como a possível simetria da estrutura formada. O método de síntese utilizado foi por meio direto, através da coprecipitação a pH variável. As análises realizadas para a caracterização dos materiais foram difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho. Através da equação de Bragg calculou-se alguns espaçamentos basais a fim de comparar com os padrões encontrados na literatura. Um dos sólido produzidos apresentou algumas diferenças estruturais, atribuído ao pH final de síntese. No entanto, bons resultados foram obtidos quando comparados aos dados de referência já estabelecidos.

Palavras-chave: adsorventes, hidrotalcita, argilas aniônicas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema estrutural de um HDL em camadas.....	14
Figura 2: Representação dos possíveis polítipos para HDLs.....	15
Figura 3: Difratoograma de raios X da amostra 1.....	22
Figura 4: Difratoograma de raios X da amostra 2	24
Figura 5: Espectros de infravermelho da amostra 1.....	25
Figura 6: Espectro de infravermelho da amostra 2.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Possíveis combinações de cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} em HDL.....	14
Tabela 2: Hidrotalcita (cartão de referência).....	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDLs - Hidróxidos Duplos Lamelares;

pH - Potencial hidrogeniônico;

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial possibilita o crescimento econômico, porém, em contrapartida promove o surgimento de problemas atrelados aos processos de produção. A poluição por resíduos industriais é bastante comum, requisitando métodos que minimizem a quantidade desses produtos liberados e também que sejam capazes de modificar as estruturas dos poluentes tornando-os menos agressivos ao meio ambiente e ao homem.

De acordo com Rodrigues (2007) é notório a necessidade de novas tecnologias para produzir materiais ambientalmente corretos. Com relação a tal necessidade, o conceito de ecomaterial passou a ser difundido. Materiais deste tipo substituem materiais de impacto ambiental negativo ou com finalidades voltadas para a despoluição, tratamento de resíduos ou controle dos mesmos através da inclusão em fases sólidas. O autor destaca como ecomateriais com função de revitalizar áreas poluídas, os inúmeros materiais porosos como vidro e cerâmicas, carvões ativados e argilas aniônicas.

O termo “argilas aniônicas” é usado para referir aos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) produzidos de forma natural ou sintética, que contenham ânions na região interlamelar. Este termo é utilizado para designar os HDLs se deve a analogia com as argilas catiônicas, de estruturas similares, porém, com cargas negativas nas lamelas e espécies catiônicas ocupando o espaço interlamelar (CREPALDI e VALIM, 1997).

Os HDLs apresentam como importante característica uma grande capacidade de mudança quanto a sua composição estrutural, permitindo desenvolver diferentes propriedades químicas e físicas a esses compostos lamelares. Dessa forma pode-se produzir uma grande diversidade de HDLs com diferentes características e aplicações, uma vez que a troca dos componentes químicos gera novos materiais (REIS, 2004).

Em meio a atual conjuntura, representada pela evolução tecnológica e industrial, necessita-se cada vez mais desenvolver materiais que possibilitem otimizar a produção e que possam auxiliar no controle dos resíduos liberados, de modo, a minimizar os efeitos gerados pelos mesmos, a química então entra em cena para auxiliar no desenvolvimento desses materiais. O estudo dos HDLs faz-se necessário, visto que, possuem propriedades importantes com aplicações tanto no setor industrial, quanto ambiental. Diante do exposto, nesse trabalho realizou-se a síntese de HDLs do sistema Cu,Zn,Al-CO_3 , bem como a caracterização dos mesmos por meios de técnicas como DRX e espectroscopia na região do infravermelho a fim de estudar algumas propriedades estruturais, como a identificação da simetria nas estruturas formadas.

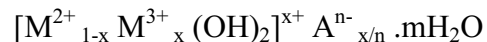
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estrutura e composição das argilas aniônicas

O termo argilas aniônicas é utilizado para descrever uma série de compostos formados por camadas de hidróxidos duplos, envolvendo espécies aniônicas no espaço interno entre as camadas (VACCARI, 1998). Esses compostos são também conhecidos como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e apresentam uma grande diversidade de nomes em decorrência da composição e sequência de empilhamento desses minerais, tais como a hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), estictita (hidroxicarbonato de magnésio e cromo). Argilas aniônicas naturais podem ser encontradas em fontes salinas, evidenciando a possibilidade de síntese na ausência de grandes temperaturas e pressões (CARDOSO, 2002).

Os HDLs podem ser obtidos com grande variabilidade em suas estruturas químicas, tornando possível modificar a identidade dos cátions di e trivalentes com suas razões molares M^{2+}/M^{3+} , e permitir a intercalação de uma enorme diversidade de ânions nas regiões interlamelares (SILVA et al, 2014).

De acordo com Vaccari (1998) os HDLs apresentam a seguinte fórmula geral:



Em que:

- M^{2+} representa o cátion metálico divalente;
- M^{3+} representa o cátion trivalente;
- A^{n-} representa um ânion intercalado com carga n-;
- x representa a razão $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$;
- m representa o número de mols de água.

Segundo Reis (2009), os cátions metálicos formadores de HDLs devem exibir coordenação octaédrica tendo raio iônico situado num intervalo de 0,50 a 0,74 Å. Os cátions que conseguem apenas uma coordenação tetraédrica não formam HDLs, visto que a coordenação octaédrica é necessária para uma melhor estabilização.

A argila aniônica natural mais comumente citada é hidrotalcita de fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$. Existe uma enorme variedade de combinações entre íons metálicos bi e trivalentes que formam compostos do tipo hidrotalcita, embora o Cu^{2+} possa formar estruturas deste tipo, necessita-se da presença de outros metais bivalentes, decorrente do efeito Jahn-Teller. Esse efeito promove uma distorção nos octaedros, sendo melhor estabilizado quando a razão de Cu^{2+} para outro cátion metálico é maior que 1 (SILVA, 2014).

Na tabela abaixo está descrito as principais combinações de cátions di e trivalentes para formação de HDLs segundo Benício et al, (2015).

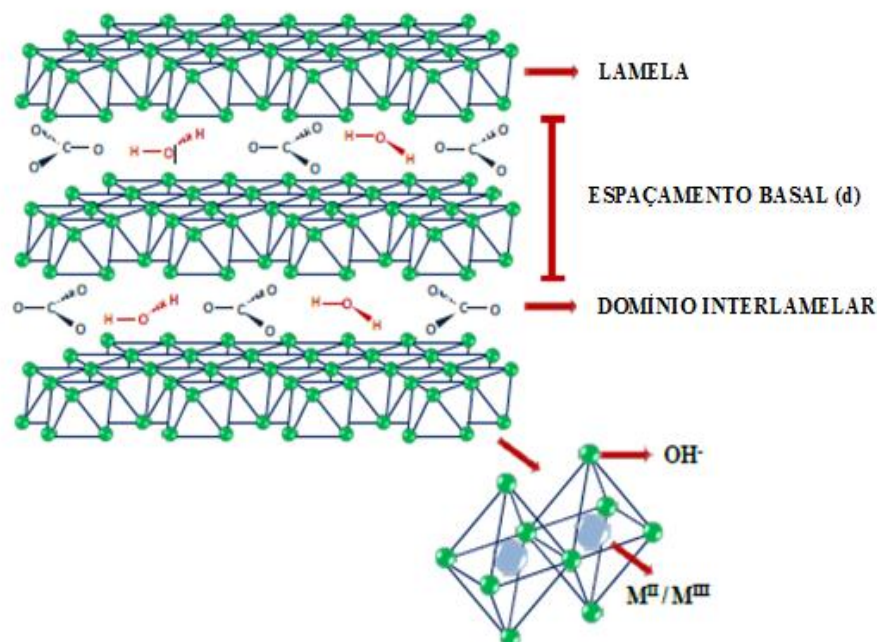
Tabela 1. Possíveis combinações de cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} em HDL.

Cátion divalente	Cátion trivalente														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti ⁽¹⁾	La	V	Sb	Y	In	Zr ⁽¹⁾
Mg	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	•	•
Ni	•	•	•	•	•	•		•		•					
Zn	•	•	•					•							
Cu	•		•												
Co	•	•	•	•					•	•					
Mn	•		•		•			•							
Fe	•	•													
Ca	•														
Li ⁽²⁾	•														
Cd	•														

⁽¹⁾ tetravalente e ⁽²⁾ monovalente. **Fonte:** BENÍCIO et al, 2015.

Argilas aniônicas são compostos formados a partir de camadas sobrepostas do tipo brucita (hidróxido de magnésio). Na brucita essas lamelas são neutras, formadas por cátions de magnésio ocupando o centro de octaedros com ânions hidroxilas localizados em suas arestas. Com a troca de cátions divalentes por trivalentes obtêm-se camadas carregadas positivamente, no entanto, semelhante ao da brucita. A estabilidade dessas lamelas é adquirida adicionando ânions interlamelares (CREPALDI e VALIM, 1998). A figura 1 representa a estrutura típica de HDL.

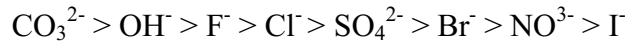
Figura 1: Esquema estrutural de um HDL em camadas.



Fonte: BENÍCIO et al. (2015).

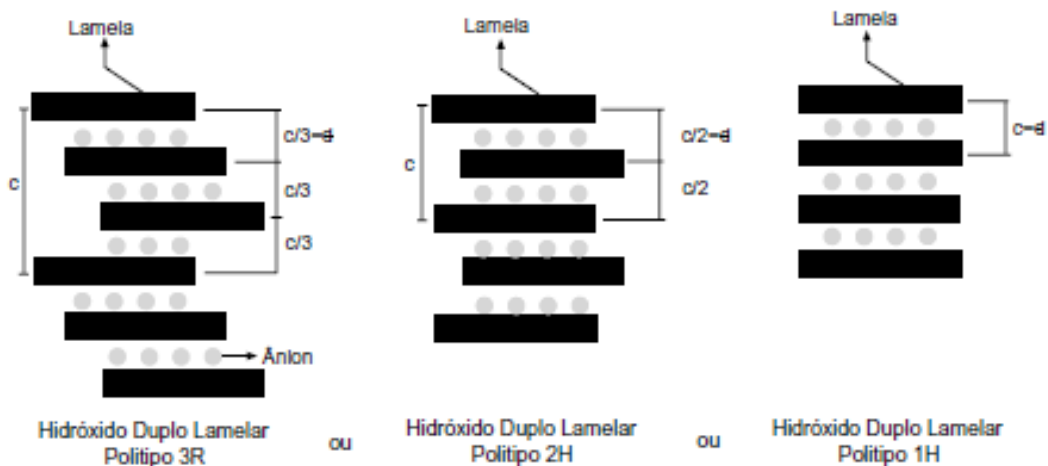
O espaço interlamelar dos HDLs compõe-se basicamente de ânions e moléculas de água. Um fator a ser analisado para a síntese de um HDL é a estabilidade do ânion na estrutura interlamelar que pode variar conforme a identidade do ânion (REIS, 2009).

Considerando uma ordem de estabilidade no domínio interlamelar, Miyata (1983), relacionou alguns ânions inorgânicos da seguinte maneira:



A depender da sequência de empilhamento das lamelas os sistemas cristalinos podem ser romboédricos e hexagonais. A organização lamelar pode apresentar diferentes formas de empilhamento das camadas, assim, utiliza-se geralmente a notação 3R, 2H e 1H para representar os possíveis polítipos a qual pertencem o sistema cristalino (CREPALDI e VALIM, 1998). A figura 2 representa os principais polítipos com suas características estruturais.

Figura 2: Representação dos possíveis polítipos para HDLs.



Fonte: CREPALDI, VALIM, 1998.

2.2 Síntese de HDLs

Existe uma diversidade de métodos para a síntese de HDLs em laboratório, e vasta gama de aplicações desses materiais sintetizados, podendo ser utilizados como catalizadores, precursores ou suporte para catalizadores, na indústria de fármacos, aditivos para polímeros (CREPALDI e VALIM, 1998) e também na retirada de espécies iônicas em efluentes, funcionando como trocador iônico (KHAN et al, 2001).

“Os HDLs podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório, sendo estudados por diversos pesquisadores” (CUNHA; CORRÊA, 2011, p. 85). “Em função da variabilidade de cátions metálicos e da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar torna-se possível à síntese de grande variedade de HDLs” (SILVA, 2017).

Existem diferentes métodos de sintetizar estes materiais versáteis, podendo ser diretamente ou indiretamente. Dentre os métodos de síntese direta, está o método de sal-base, o de sal-óxido e a síntese hidrotérmica. Os métodos de síntese indireta são realizados a partir de HDLs previamente preparados (REIS, 2004).

2.2.1 Síntese sal-base ou coprecipitação

Este método pode ser realizado tanto em pH variável quanto em pH constante. Para o primeiro, ocorre a adição de uma solução contendo os sais dos cátions di e trivalente sobre uma solução de hidróxido e o ânion a ser intercalado. A temperatura deve ser baixa, de modo a evitar a precipitação de hidróxidos simples, já para o segundo caso, onde o pH é constante adiciona-se os cátions na solução com o ânion a ser intercalado, tendo o pH controlado por uma solução alcalina, numa alta pressão e temperatura ambiente (CARDOSO, 2002).

2.2.2 Síntese sal-óxido

A síntese sal-óxido ocorre através da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente e solução do sal formado pelo cátion trivalente, onde se deve controlar o tempo de adição entre uma alíquota e outra, até que o pH fique constante (RODRIGUES, 2007).

2.2.3 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é realizada em condições de alta pressão e temperatura. Nela, os óxidos di e trivalentes dos cátions são suspensos em água e sobre essa suspensão é adicionada uma solução do ácido, no qual sua base conjugada é o ânion que se pretende intercalar (SILVA, 2014).

2.3 Propriedades e Aplicações

A ocorrência natural dos HDLs é bastante limitada, entretanto, pode ser sintetizado quimicamente em laboratório por rotas simples e de baixo custo. Tal fato torna a obtenção de sólidos com elevada pureza de fase e alto grau de ordem estrutural (REBELO et al, 2012). “A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares quando exposta a calcinação perde progressivamente moléculas de água, grupos hidroxila e ânions interlamelares” (SOUSA, 2015, p.14). Os óxi-hidróxidos obtidos por calcinação apresentam superfície básica, por isso

acabam sendo excelentes catalisadores heterogêneos e podem substituir compostos alcalinos, não alteram o meio ambiente e podem ser reciclados com facilidade (NAIME FILHO, 2009).

Os HDLs exibem características como estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade, grande área superficial além de propriedades eletroquímicas (REIS, 2004). A decomposição térmica é um processo fundamental, pois originam óxidos mistos de interesse industrial (CARDOSO, 2002).

Silva (2014) verificou a importância dos HDLs na agricultura devido a propriedades que permitem esses compostos serem utilizados como matrizes para fertilizantes de liberação demorada de íons nitrato, favorecendo uma redução no emprego de fertilizantes tradicionais e minimizando a poluição de águas por íons nitrato.

O termo “efeito memória” é aplicado para descrever uma propriedade que alguns HDLs possuem, sendo estes capazes de reconstituir sua estrutura original após serem calcinados e expostos em soluções aquosas contendo o ânion a ser intercalado (CARDOSO, 2002).

De acordo com Rodrigues (2007) a calcinação da hidrotalcita à temperatura superior a 450 °C promove a desidroxilação e decomposição do ânion carbonato causando a degradação da estrutura lamelar, evidenciada pela falta dos picos de difração proporcionais aos planos (003), (006) e (012) específicos deste tipo de material. O efeito memória foi comprovado através de espectroscopia na região do infravermelho, em que a amostra após calcinada foi exposta ao ar, absorvendo umidade e CO₂, restabelecendo assim a estrutura da hidrotalcita.

A troca iônica é uma das propriedades mais importantes dos HDLs, pois possibilita a formação de novos compostos (REIS, 2014). O controle de pH é importante pois atua mantendo próximo o pH entre as lamelas e o precursor do ânion, favorecendo a entrada do ânion na região interlamelar (VIEIRA, 2009).

Existe uma correlação entre as propriedades da área superficial e da porosidade com grande importância para a aplicação dos HDLs como adsorventes (CARDOSO, 2002, p. 8).

Alguns HDLs possuem capacidade de regeneração da estrutura lamelar quando colocados em solução aquosa com íons passíveis de intercalar, a exemplo, os HDLs dos sistemas Mg-Al e Zn-Al, que apresentam esta propriedade (CARDOSO, 2002).

Os HDLs podem ser utilizados no tratamento de águas contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, corantes sintéticos, e metais pesados, sendo uma alternativa econômica utilizada em indústrias para remoção de íons de seus efluentes e controle da poluição dos recursos hídricos (VIEIRA, 2009). Podem ser usados como matrizes adaptando

estruturas híbridas específicas de orgânicos e argila com novas aplicações na área farmacêutica ou como materiais biocompatíveis (RODRIGUES, 2007).

2.4 Caracterização dos HDLs

2.4.1 Difração de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda de aproximadamente 1.0 Å. São produzidos quando um feixe de elétrons de considerável energia, acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts bombardeia um alvo sólido (LIMA, 2006).

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível devido a maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenarem em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERTS et al, 2002).

Ainda de acordo com o autor quando se atinge um cristal com feixe de raios X, ocorre um desvio desses raios devido à interação com o sistema cristalino, originando o fenômeno da difração. A difração de raios X acontece de acordo com a lei de Bragg, na qual demonstra o efeito provocado pelo intervalo entre os planos cristalinos sobre o ângulo de difração. Abaixo está representada a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Em que n representa um número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, d o espaçamento basal e θ o ângulo de difração

Os raios X possuem algumas propriedades, tais como: capacidade de penetrar grandes espessuras em diversos materiais, se propagam em linha reta, produzem fluorescência em várias substâncias, sensibilizam chapas fotográficas, não sofrem refração, nem são refletidos, polarização, interferência e difração (LIMA, 2006).

Heinrich Hertz, em 1892, descobriu a capacidade de penetrabilidade dos raios catódicos ao estudá-los dentro de tubos de descarga (LIMA, 2006).

Através da difração de raios X é possível por exemplo, determinar o tamanho das partículas do HDL no sólido precursor e do sólido adsorvido (NAIME FILHO, 2009), a regeneração do HDL analisando os picos na estrutura lamelar (CARDOSO, 2002).

2.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é um processo de ressonância, onde a radiação que incide na molécula tem uma componente com valor de frequência igual à correspondente a uma transição entre dois estados vibracionais (CHAGAS, 2010, p. 54).

A radiação no infravermelho é invisível ao olho humano, e é caracterizada por comprimentos de onda entre 730 e 1.000.000 nm (LEITE, PRADO, 2012). A radiação infravermelha do espectro eletromagnético corresponde às frequências entre 384×10^{12} e 300×10^9 Hz. Estas podem converter-se na unidade mais utilizada em espectroscopia IV, o número de ondas dividido pela velocidade da luz. É tradicionalmente dividida em três regiões: IV próximo (12800 a 4000 cm^{-1}), IV médio (4000 a 200 cm^{-1}) e IV longínquo (200 a 10 cm^{-1} , em vácuo) (ILHARCO, 1998).

A espectroscopia é de grande importância na medição e caracterização de diversos materiais e representa uma alternativa para identificar características de HDLs, uma vez que, por meio dessas medidas, tanto do espectro de absorção quanto do de emissão de radiação é possível conhecer as estruturas atômicas dos materiais, saber quais os tipos de ligação entre eles, sua concentração e ligações com outros átomos (LEITE, PRADO, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização da Área de Estudo

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Química do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Cajazeiras - PB. Consiste na síntese e caracterização de HDLs, sendo a síntese realizada por coprecipitação em pH variável e a caracterização através de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho. Os sais de zinco e cobre utilizados são da marca Dinâmica – Química Contemporânea Ltda. O hidróxido de sódio foi industrializado pela ISO FAR – Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda.

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 ° s^{-1} à temperatura ambiente.

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

3.2 Classificação da Pesquisa

Do ponto de vista da sua natureza, é uma pesquisa aplicada, pois tem por objetivo gerar conhecimentos e técnicas para aplicação prática como também na resolução de problemas específicos. Quando a forma de abordagem do problema é uma pesquisa qualitativa, pois se utiliza da interpretação dos fenômenos dos significados as variáveis estabelecidas para cada categoria, além de utilizar tratamento estatístico. Quanto aos objetivos é uma pesquisa explicativa, uma vez que visa identificar os fatores que determinam ou contribuem para a ocorrência dos fenômenos. Quanto aos procedimentos técnicos é considerada uma pesquisa experimental, porque se determina um objeto de estudo, selecionam-se as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definem-se as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

3.3 Procedimento experimental

A síntese dos HDLs do sistema Cu, Zn, Al-CO₃ foi realizada pelo método sal-base ou coprecipitação, em pH variável, que é um método de síntese direta (CARDOSO, 2002). De acordo com Reis (2004), esse procedimento é também conhecido como método de titulação. A precipitação ocorre à medida que se adiciona uma solução contendo os cátions di e trivalentes sobre uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado na estrutura.

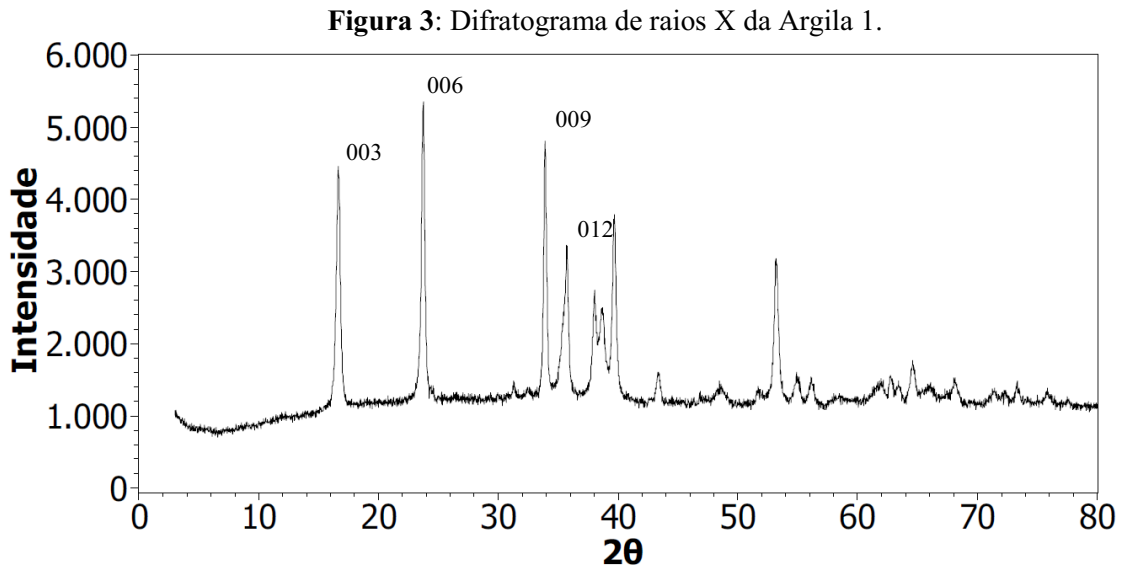
Os reagentes utilizados foram o sulfato de cobre penta-hidratado, sulfato de zinco hepta-hidratado, alumínio metálico e hidróxido de sódio. Preparou-se soluções individuais dos cátions bivalentes, uma para o Cu²⁺ e outra para o Zn²⁺, ambas utilizando água destilada e reagentes com grau analítico de pureza. As concentrações das soluções variaram entre a primeira e a segunda síntese. Na primeira síntese as concentrações dos cátions bivalentes foram de 0,02 mol/L e para a solução alcalina utilizou-se uma solução de alumínio a 0,41 mol/L. e uma solução de hidróxido de sódio a 1,33 mol/L. A solução contendo os cátions bivalentes denominou-se solução 1 e a solução alcalina de solução 2. Adicionou-se a solução 1 sobre a solução 2 lentamente e sobre forte agitação, após a formação do precipitado procedeu-se a filtração e secagem na estufa. Para a segunda síntese as concentrações utilizadas foram 0,06 mol/L nas soluções individuais dos cátions bivalentes e para a solução alcalina foram usadas 1,23 mol/L de alumínio com 0,16 mol/L de hidróxido de sódio. Adicionou-se vagarosamente e sob forte agitação a solução 1 sobre a solução 2, ao mesmo tempo que se manteve o aquecimento na faixa de 60°C durante o tempo de gotejamento e por mais uma hora após formação do precipitado, feito isso encaminhou-se para filtragem e secagem do material na estufa. Ambas as sínteses ocorreram com tempo de gotejamento equivalente a 2 horas e uma razão molar R (M²⁺/M³⁺) de 2,99 (SANTOS, CORRÊA, 2011).

Após as sínteses em laboratório e secagem dos materiais os mesmos foram para análise através de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com denominação de **Argila 1** para o material obtido na primeira síntese e **Argila 2** para a segunda.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As argilas aniônicas sintetizadas apresentaram-se como pós finos de coloração azulada, para a Argila 1, e marrom para a Argila 2.

O difratograma produzido como resultado da análise por raios X para a Argila 1 está representado na figura 3.



Fonte: Próprio autor, (2018).

Os espaçamentos basais, d , foram aproximadamente iguais a 5,39, 3,82 e 2,64 Å indicados respectivamente pelos planos (003), (006) e (009). Estes valores indicam uma simetria romboédrica na estrutura, visto que apenas o primeiro pico apresentou um desvio dos padrões considerados na literatura para a hidrotalcita, como sugerido por Rodrigues (2007).

Na tabela 2 está representado alguns dados padrões relacionados a hidrotalcita.

Tabela 2: Hidrotalcita (cartão de referência).

2θ	d (Å)	hkl
11,6	7,60	003
23,4	3,80	006
34,8	2,58	012
35,4	2,53	009
39,4	2,29	015
46,9	1,94	018
60,6	1,53	110
62,0	1,50	113

Fonte: Rodrigues, (2007).

O deslocamento do pico (003) da Argila 1 em relação aos parâmetros estabelecidos na carta referência, sugere a ocorrência de uma contração na distância interlamelar. Uma possível explicação para este desvio estaria relacionada a possibilidade da presença de íons hidroxilas no domínio interlamelar, em substituição aos íons carbonatos.

Segundo Cudennec, Leccerf (2003) uma dificuldade apresentada ao se trabalhar com íons Cu^{2+} em meio alcalino está relacionado a possibilidade de formação do óxido de cobre, o que torna necessário um certo controle quanto ao pH, a fim de promover uma melhor cristalinidade ao material formado, visto que o pH final da síntese foi em torno de 14.

No trabalho realizado por Roy et al (1992), a síntese de um HDL do sistema [Cu- Cr- Cl] a pH constante nos valores de 4,5 e 10, pode-se observar a presença de picos finos, característicos de um sistema cristalino bem estabelecido no pH 4,5, indicando apenas a presença de íons cloro enquanto que a síntese a pH igual a 10 apresentou picos largos possivelmente devido a intercalação simultânea de ânions hidroxilas no domínio interlamelar.

De acordo com a série de estabilização desenvolvida por Myiata (1983) a hidroxila possui menor potencial de estabilização no domínio interlamelar quando comparado ao carbonato que promove grande estabilidade, porém, considerando as concentrações utilizadas para a primeira síntese, não houve diminuição do pH como resultado do excesso de hidróxido de sódio utilizado na solução alcalina, o que torna possível uma competição pelo domínio interlamelar entre os ânions carbonatos e hidroxilas.

Uma possibilidade de se verificar a presença de ânions hidroxilas no domínio interlamelar seria a calcinação do HDL em temperaturas adequadas a fim de promover a desidroxilação e posteriormente um estudo do efeito memória para verificar a nova estrutura do HDL reconstituído em condições que permitam a entrada do carbonato no domínio interlamelar (VIEIRA, 2009).

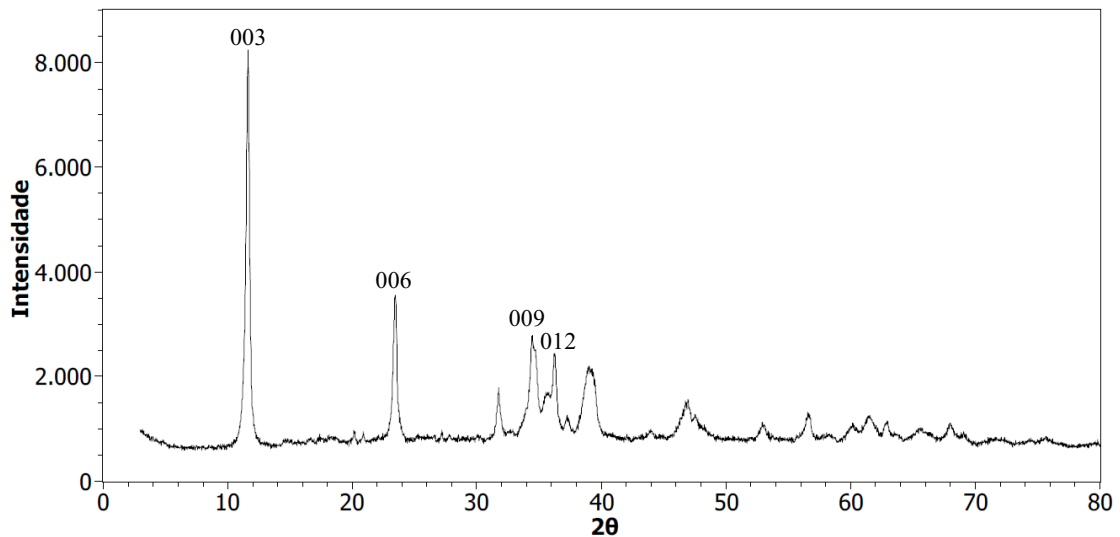
Com base em Solymossy (2005) uma possível causa para diminuição na cristalinidade dos materiais HDLs que utilizam cobre como cátion bivalente, deve-se a propriedade do cobre em sofrer distorção tetragonal, devido ao efeito Jahn-Teller. Essa possível redução na cristalinidade dos materiais pode ter sido atenuada devido ao uso de um segundo cátion bivalente, o zinco, sendo ambos utilizados em quantidades equivalentes.

Observa-se no difratograma da figura 3, uma possível formação de HDL, porém com uma cristalinidade inferior devido ao valor do pH final da síntese, em torno de 14 e também de possíveis contaminantes. Verifica-se, portanto, a necessidade de controle do pH de síntese a fim de se obter materiais com melhores qualidade. Santos, Corrêa (2011) sintetizaram HDLs

do sistema Cu, Zn, Al-CO₃ com diferentes pH, porém observou-se um bom resultado para a síntese em pH 11.

Para a segunda síntese, o difratograma, representado na figura 4, foi obtido.

Figura 4: Difratograma de raios X para Argila 2.



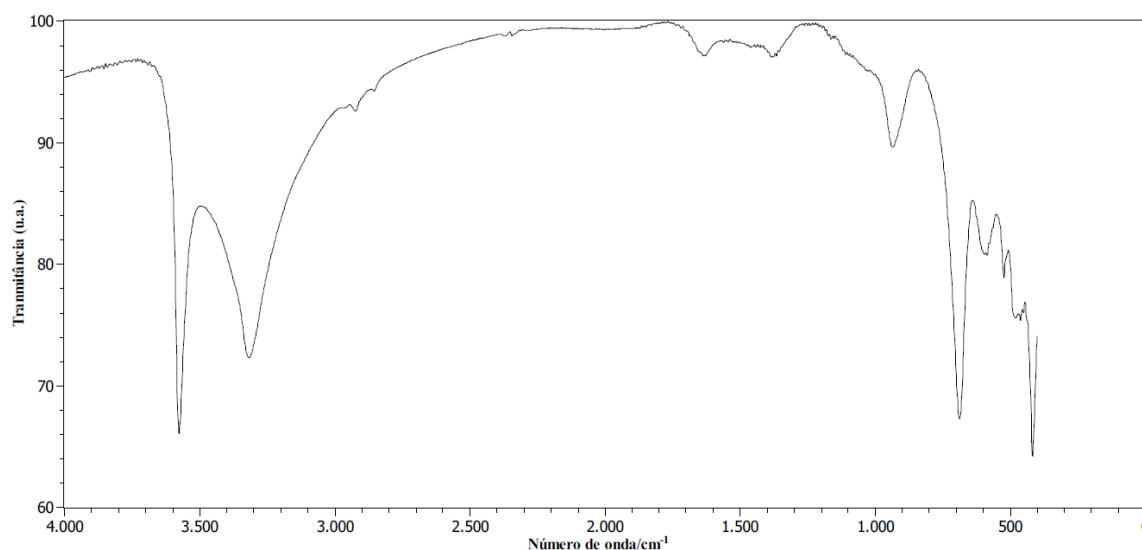
Fonte: Próprio autor, 2018.

O difratograma obtido a partir da Argila 2 apresentou melhores resultados quando comparado ao Argila 1. O primeiro pico (003) apresenta-se bastante fino e intenso, indicando uma boa organização estrutural do material formado. Os três picos identificados pelos planos (003), (006) e (009) apresentaram um espaçamento basal d , 7,62, 3,88 e 2,72 respectivamente. Tais resultados corroboram com os padrões de referência encontrados na literatura para o sistema em estudo.

A maior organização estrutural do HDL referente a Argila 2 possivelmente é atribuída ao fato de que houve uma redução na concentração de hidróxido de sódio na solução, resultando em um pH próximo a 10, após o término. Neste experimento, as distâncias interlamelares corroboram com os descritos na literatura, quando o íon carbonato é ânion interlamelar.

Através dos cálculos dos espaçamentos basais pela equação de Bragg e comparando-os aos propostos pela literatura é possível que a simetria da amostra seja correspondente a uma simetria romboédrica, visto que apresenta pequena diferença dos valores padrões encontrados (SANTOS, CORRÊA, 2011)

A análise por meio de espectroscopia na região do infravermelho para a Argila 1 está representada na figura abaixo.

Figura 5: Espectros de infravermelho da Argila 1.

Fonte: Próprio autor, 2018.

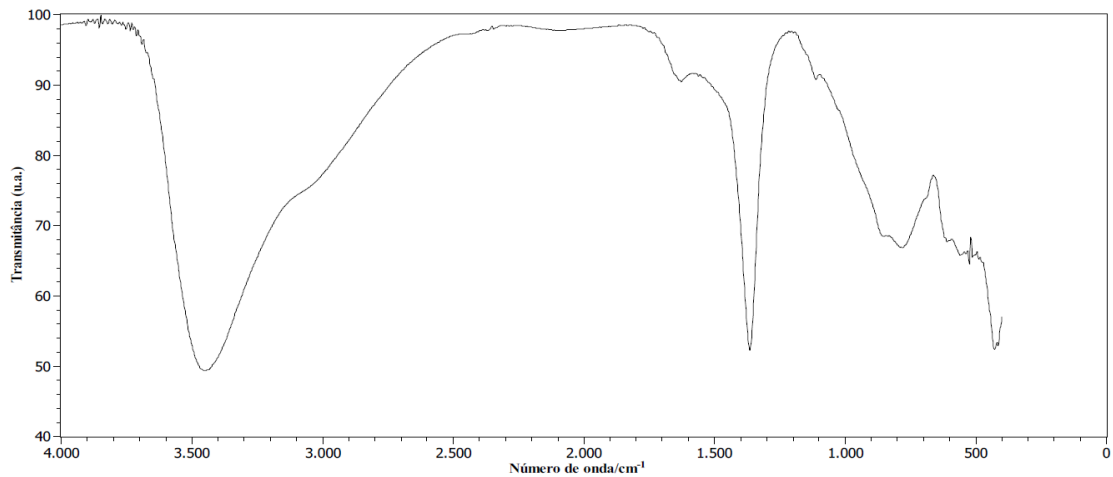
A banda $\sim 3577\text{ cm}^{-1}$ está associada ao estiramento do grupo hidroxila livre, ou seja, que possivelmente não estar interagindo por ligações de hidrogênio. De acordo com Benício et al, (2015) uma banda larga no intervalo de 3800-2500 em todos os HDLs representa os estiramentos O-H de moléculas de água e grupos hidroxilas presentes na estrutura das camadas. A absorção em 3322 cm^{-1} é mais larga indicando possíveis interações das hidroxilas nas moléculas de água e também das existentes nas camadas.

Benício et al, (2015) relata em seu trabalho um exemplo de HDL intercalado com ânion carbonato $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ em que o CO_3^{2-} apresenta três bandas de absorção nos intervalos de 1380-1350 (ν_3), 880-850 (ν_2) e 690-670 cm^{-1} (ν_4). Diante do exposto é provável que haja no sólido, duas bandas de absorção para o ânion carbonato, situadas em 1379 e 687 cm^{-1} .

De acordo com Santos (2009), o ânion carbonato em um meio simétrico apresenta uma simetria planar D_{3h} , dessa forma, o ânion apresenta três bandas de absorção no infravermelho, como na condição do ânion carbonato livre. Um ombro apresentado em torno de 1360 cm^{-1} evidencia uma redução da simetria do carbonato e a desordem espontânea no domínio interlamelar. Segundo Solymossy (2005), o íon carbonato livre com simetria D_{3h} possui um modo vibracional em 1050 cm^{-1} , sem atividade no infravermelho. Quando ocorre uma mudança na simetria correspondente ao carbonato bi ou monodentado, seu modo vibracional torna-se ativo no infravermelho.

Benício et al, (2015) afirma que vibrações metal-oxigênio podem ser observadas numa faixa de $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. A amostra analisada pode apresentar essas interações metal-oxigênio, visto que existe bandas de absorção situadas nesse intervalo de comprimentos de onda. Para a Argila 2, o espectro de infravermelho está apresentado na figura 6.

Figura 6: Espectro de infravermelho da Argila 2.



Fonte: Próprio autor, 2018.

O espectro da figura 6 apresenta algumas diferenças quando comparada ao espectro da figura 5, correspondente a Argila 1. Tal relação está associada às condições de síntese ocasionando a incorporação do carbonato como íon interlamelar, visto que a concentração do hidróxido de sódio foi diminuída.

A banda de absorção registrada em torno 3450 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação O-H nas hidroxilas presentes na estrutura lamelar. O ombro situado em aproximadamente 3000 cm^{-1} refere-se às interações eletrostáticas conhecidas como ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion no domínio interlamelar (SANTOS, 2009).

Como já discutido anteriormente, o ânion carbonato quando diminui sua simetria possibilita a atividade do seu modo vibracional no infravermelho, podendo apresentar três bandas de absorção. Para a Argila 2 os resultados indicam que as bandas de absorção para o carbonato estão situadas em 1364 e 858 cm^{-1} .

No trabalho de Benício et al (2015), é apresentado um HDL do sistema $[\text{Mg,Al-CO}_3]$ com ocorrência de uma banda em 1650 cm^{-1} associada a deformações angulares de moléculas de água. Dessa forma, no espectro mostrado na figura 6 percebe-se uma banda em torno de 1633 cm^{-1} , possivelmente relacionada com as deformações citadas pelo autor.

Quanto às vibrações associadas a metal-oxigênio, as bandas situadas nas regiões de 783, 524 e 427 cm^{-1} podem representar tais vibrações. Com base na literatura pode-se inferir que o composto obtido na segunda síntese apresenta uma cristalinidade relativamente superior quando comparado ao obtido na primeira, com base nos dados observados tanto na análise dos difratogramas quanto dos espectros no infravermelho.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho através da revisão de literatura possibilitou a aquisição de conhecimentos relacionados aos compostos de estruturas lamelares com ânions intersticiais conhecidos como HDLs.

O método de síntese utilizado mostrou-se eficiente para produção de Hidróxidos Duplos Lamelares. Visto que o HDL sintetizado a pH igual a 10 (Argila 2) apresentou melhor cristalinidade e composição requerida nos objetivos deste trabalho, concluiu-se que o controle do pH para a síntese dos HDLs é de fundamental importância na obtenção de matérias cristalinos.

A permissividade quanto a mudanças na composição química conduz a síntese de uma infinidade de materiais desse tipo, oferecendo dessa maneira novas possibilidades de aplicações. O HDL do sistema $[\text{Cu,Zn,Al-CO}^3]$ pode ser utilizado em algumas aplicações, em especial na área da catálise, porém, faz-se necessário analisar outras propriedades a fim de assegurar uma boa eficiência na aplicação.

Neste trabalho, o refinamento dos dados de difratometria de raios X, por meio de programas adequados, não foram ainda realizados, porém foram feitas comparações com os resultados da literatura.

REFERÊNCIAS

- ALBERTS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, J. B. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.
- BENÍCIO, L. P. F. et al., Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa-MG. v. 39, p. 1-13. 2015.
- CARDOSO, L. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto - SP, 2002.
- CHAGAS, L. H. **Estudos estruturais de hidrotalcitas e derivados por difração de raios X de policristais**. 2010. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Juíz de Fora. Juíz de Fora – MG, 2010.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo-SP. v.21, n. 3, p. 300-311. 1998.
- CUDENNEC, Y.; LECERF, A. **Solid State Sciences**. v. 5, p.1471-1474. 2003.
- CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 85-93, 2011.
- ILHARCO, L. M. Espectroscopia de Infravermelho: uma técnica antiga, sempre atual. **Química**, v. 69, p. 34-45, 1998.
- KHAN, A. L.; LEI, L.; NORQUIST, A. J.; O'HARE, D. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide. **Chem. Commun (Camb)**. v. 22, p. 2342-2343, 2001.
- LEITE, D. de. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 2, 2012.
- LIMA, S. C. **Estudo da técnica de difração de raios X**. 2006. 69 f. Monografia (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana - BA, 2006.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, Japão, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.
- NAIME FILHO, J. F. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH, e força iônica do meio**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto-SP. 2009.
- REBELO, M. M.; CUNHA, M. . P. de.; CORRÊA, J. A. Hidróxidos Duplos Lamelares à base escória de alto forno. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p.883-888, 2012.

REIS, M. J. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares.** 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP, 2004.

REIS, M. J. dos. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercalados.** 2009. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto-SP, 2009.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita.** 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 2007.

ROY, A. de. et al. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. **Synthesis of Microporous Materials**, 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, vol. 2, p. 108-169. 1992.

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, p. 274-280, 2011.

SANTOS, S. S. dos. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema cu, zn, al-co₂: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico.** 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

SILVA, J. M. da. **Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) sintetizados a partir de diferentes minerais, como potencial fertilizante fosfatado.** 2017. 30 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Agrônoma) - Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais – MG, 2017.

SILVA, L. P. R. da. **Híbridos de Hidróxidos Duplos Lamelares e Herbicidas: intercalação, liberação e eficácia dos princípios ativos.** 2014. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP, 2014.

SOUSA, P. V. F. de. **Preparo e avaliação do Hidróxido Duplo Lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção – Fotodegradação do corante alaranjado de metila.** 2015. 89 f. Dissertação (Magister Scientiae em Agraquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais – MG, 2015.

SILVA, V.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa-MG, v. 37. P. 821-830, 2014.

SOLYMOSSY, V. **Síntese, caracterização e estudo de propriedades catalíticas de hidróxidos mistos lamelares contendo Cu(II)/Mg(II)/Al(III).** 2005. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2005.

VACCARI, A. Vaccari, A. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998.

VIEIRA, A. de. C. **Síntese, caracterização e aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares.** 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto – MG, 2009.